



# İlgın (Konya) Havzası Miyosen Yaşlı Bitümlü Kilitaşlarındaki Redoksa Duyarlı Element Davranışları ve Redoks Koşulları Arasındaki İlişki

## *The Relationship Between Redox-Sensitive Element Behaviors and Redox Conditions in Miocene Aged Bituminous Claystones of the Ilgın (Konya) Basin*

Ali Sarı<sup>1</sup> , Kamal İsmayılzada<sup>2</sup> , Sinan Akıska<sup>1\*</sup> , Fuat Erol<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06830, Gölbaşı, Ankara

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 06100, Tandoğan, Ankara

<sup>3</sup>Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü, Yenimahalle, Ankara

### Öz

Bu çalışmada, Ilgın (Konya) havzasında yüzlek veren organik maddece çok zengin (%TOC:14.52-44.44; ort:31.24) Miyosen yaşlı bitümlü kilitaşlarındaki redoksa duyarlı iz elementlerin: Vanadyum (V), Uranyum (U) ve Molibden (Mo), Çinko (Zn), Nikel (Ni), Bakır (Cu) ve Kobalt (Co) jeokimyasal davranışlarının incelenmesi ve havzanın redoks koşulunun organik madde birikimindeki etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu amaçla, tabandaki linyitli seviyesinden başlayarak tavana kadar sistematik olarak bitümlü kilitaşlarından 14 adet örnekleme yapılmıştır. Ilgın sahasındaki Miyosen yaşlı bitümlü kilitaşlarında redoksa duyarlı element davranışlarının incelenmesinde ana ve iz elementler ile bunların toplam organik madde (%TOC) ile olan ilişkileri incelenmiştir. Örneklerde ana ve iz element analizleri ICP-OES cihazında ve %TOC analizleri de Rock Eval VI cihazında yapılmıştır. İncelenen bitümlü kayalarda %TOC ile %Mo'nin ( $r=0.529$ ) orta derecede; Cu ( $r=-0.230$ ), Ni ( $r=-0.030$ ), Zn ( $r=0.216$ ), U ( $r=0.083$ ), V ( $r=0.124$ ) ve Co'nin ( $r=0.076$ ) çok zayıf ve zayıf korelasyonları bulunmaktadır. Bu durum, Mo dışındaki diğer elementlerin su kütlesinden sapropele difüzyonunda ve tortullarda zenginleşmelerinde hümitik asitlerdeki organometalik ligandların etkisinin olmadığını gösterir. Fe'nin U ( $r=0.204$ ), Ni ( $r=0.029$ ) ve Zn ile ( $r=-0.142$ ) olan çok zayıf korelasyon ilişkileri, U ve Zn'nun sapropelde zenginleşmelerinde piritin etkisinin olmadığını gösterir. Ancak, Fe'nin Co ile ( $r=0.535$ ) orta ve Mo ile de ( $r=0.722$ ) güçlü korelasyon ilişkisi Co ve Mo'nin sapropelde zenginleşmesinde piritin etkili olduğunu gösterir. Örneklerde, Mn ile Cu ( $r=-0.562$ ), Zn ( $r=-0.163$ ), Ni ( $r=-0.318$ ), V ( $r=-0.243$ ), U ( $r=-0.142$ ) ve Mo ( $r=-0.600$ ) arasındaki çok zayıf korelasyon ilişkisi bu elementlerin su kütlesinden Mn oksit-hidroksitler ile sapropele difüzyonunda ve zenginleşmelerinde Mn oksit-hidroksitlerin hiçbir rol oynamadığını göstermektedir. Kükürt'ün Ni ( $r=-0.121$ ), V ( $r=-0.177$ ) ve Zn ( $r=-0.354$ ) ile çok zayıf; Cu ( $r=0.290$ ) ve U ( $r=0.302$ ) ile zayıf; Co ( $r=0.476$ ) ile orta ve Mo ile de ( $r=0.729$ ) kuvvetli korelasyon ilişkisi vardır. Bu durum, Co'nin CoS şeklinde, Mo'nin ise MoS<sub>2</sub> şeklinde çökeldiğini; Cu, Zn, Ni, U ve V elementlerinin ise sülfid şeklinde bir zenginleşmelerinin olmadığını göstermektedir. Örneklerde, Fe ve S arasındaki çok güçlü ( $r=0.929$ ) korelasyon ilişkisi Fe'nin pirit (FeS<sub>2</sub>) fazında çökeldiğini ve redoks koşulunun da anoksik olduğunu gösterir. Havzadaki redoks şartları; Th/U oranlarına göre tüm örneklerde; U/Th oranlarına göre RE-1 ve RE-7 numaralı örnekler dışında; V/V+Ni oranlarına göre RE-1,2,3,6 ve 12 numaralı örnekler dışında disoksik/suboksik ve anaoksiktir.

**Anahtar Kelimeler:** Anoksik ortam, bitümlü kilitaşı, element zenginleşmesi, redoks koşulu, organik madde

### Abstract

In this study, the redox-sensitive trace elements in the Miocene-aged bituminous claystones rich in shallow organic matter (%TOC: 14.52-44.44; avg: 31.24) in the Ilgın basin (Konya) were investigated. The elements studied include Vanadium (V), Uranium (U),

\*Sorumlu yazarın e-posta adresi: [akiska@eng.ankara.edu.tr](mailto:akiska@eng.ankara.edu.tr)

Ali Sarı [orcid.org/0000-0001-6289-3332](https://orcid.org/0000-0001-6289-3332)

Kamal İsmayılzada [orcid.org/0000-0002-0960-0286](https://orcid.org/0000-0002-0960-0286)

Sinan Akıska [orcid.org/0000-0001-8262-7349](https://orcid.org/0000-0001-8262-7349)

Fuat Erol [orcid.org/0009-0008-5830-3860](https://orcid.org/0009-0008-5830-3860)



Bu eser "Creative Commons Atıf-GayriTicari-4.0 Uluslararası Lisansı" ile lisanslanmıştır.

and Molybdenum (Mo), as well as Zinc (Zn), Nickel (Ni), Copper (Cu), and Cobalt (Co), aiming to analyze their geochemical behaviors. Additionally, the influence of the basin's redox conditions on organic matter accumulation was examined. For this purpose, 14 samples were systematically collected from the bituminous claystones, starting from the lignite level at the base up to the top. In the investigation of the behavior of redox-sensitive elements in the Miocene-aged bituminous claystones in the Iğın area, the relationships between major and trace elements and their total organic carbon (%TOC) content were examined. Major and trace element analyses were conducted on samples using an ICP-OES device, and %TOC analyses were performed using a Rock Eval VI device. In the examined bituminous rocks, there are moderate correlations between %TOC and %Mo ( $r=0.529$ ); weak and very weak correlations are observed for Cu ( $r=-0.230$ ), Ni ( $r=-0.030$ ), Zn ( $r=0.216$ ), U ( $r=0.083$ ), V ( $r=0.124$ ), and Co ( $r=0.076$ ). This indicates that the enrichment of these elements in sediments and sapropels from water masses does not involve organometallic ligands in humic acids except for Mo. Very weak correlation relationships of Fe with U ( $r=0.204$ ), Ni ( $r=0.029$ ), and Zn ( $r=-0.142$ ) indicate that the enrichment of U and Zn in sapropel is not influenced by pyrite. However, the moderate correlation of Fe with Co ( $r=0.535$ ) and strong correlation with Mo ( $r=0.722$ ) suggest that the enrichment of Co and Mo in sapropel is influenced by pyrite. Very weak correlations between Mn and Cu ( $r=-0.562$ ), Zn ( $r=-0.163$ ), Ni ( $r=-0.318$ ), V ( $r=-0.243$ ), U ( $r=-0.142$ ), and Mo ( $r=-0.600$ ) indicate that manganese oxyhydroxides play no role in the diffusion and enrichment of these elements from water masses to sapropel. Sulfur shows very weak correlations with Ni ( $r=-0.121$ ), V ( $r=-0.177$ ), and Zn ( $r=-0.354$ ); weak correlations with Cu ( $r=0.290$ ) and U ( $r=0.302$ ); moderate correlation with Co ( $r=0.476$ ); and strong correlation with Mo ( $r=0.729$ ). This suggests that Co precipitates as CoS and Mo as MoS<sub>2</sub>, while Cu, Zn, Ni, U, and V do not enrich as sulfides. A very strong correlation ( $r=0.929$ ) between Fe and S indicates that Fe precipitates as pyrite (FeS<sub>2</sub>), suggesting an anoxic redox condition. The redox conditions in the basin are oxic/suboxic and anoxic based on Th/U ratios in all samples, except for samples RE-1 and RE-7; based on U/Th ratios, except for samples RE-1 and RE-7; and based on V/V+Ni ratios, except for samples RE-1, 2, 3, 6, and 12.

**Keywords:** Anoxic environment, bituminous claystone, element enrichment, redox condition, organic matter

## 1. Giriş

Redoksa duyarlı iz element konsantrasyonları veya oranları güncel ve yaşlı tortul kayalarda redoks koşullarını belirlemek için en yaygın kullanılan göstergeler arasında yer almaktadır (Calvert ve Pedersen 1993, Jones ve Manning 1994, Wignall 1994, Crusius vd. 1996, Dean vd. 1999, Yarincik vd. 2000, Morford vd. 2001, Pailler vd. 2002). İz elementler genellikle laminal ve organik maddece zengin, oksijence minimum koşullarda çökelmiş olan bitümlü kayalarda önemli oranda bir zenginleşme sergilerken bunun tersine, biyotürbasyonlu ve organik açıdan fakir fasiyelerde ise çok az veya hiç zenginleşmezler. Bu nedenle bitümlü kayaların depolandıkları ortamlardaki O<sub>2</sub> seviyelerinin belirlenmesi ve hatta O<sub>2</sub> seviyelerindeki çok küçük dalgalanmaları bile değerlendirmek önemli olabilir, çünkü küçük miktarlardaki O<sub>2</sub> bile korunmuş tortul organik maddenin miktarını etkileyebilir (Canfield 1994, Van Cappellen ve Ingall 1994, Tyson 1995). Çökme ortamlarının paleo-redoks koşullarını belirlemek, çökme ortamı şartlarının indirgeyici (H<sub>2</sub>S'li) veya O<sub>2</sub>'li olup olmadığının bilinmesi anlamını taşır. O<sub>2</sub>'siz veya O<sub>2</sub>'li su koşulları, o ortamdaki O<sub>2</sub> konsantrasyonunun derecesini ifade eder. O<sub>2</sub> seviyelerine göre redoks koşulları dört ana bölümde değerlendirilir. Bunlar; oksik (bol O<sub>2</sub>'li), suboksik/disoksik (kısmi O<sub>2</sub>'li), anoksik (çok sınırlı O<sub>2</sub>'li) ve öksinik (O<sub>2</sub>'siz) olarak sınıflandırmıştır (Tyson ve Pearson 1991, Tribovillard vd. 2006). Redoks belirteci iz elementler çoğunlukla sınırlı O<sub>2</sub>'nin olduğu anoksik ortam koşullarında zenginleşirler. Bu iz elementler sırasıyla;

Vanadyum (V), Uranyum (U) ve Molibden (Mo), Çinko (Zn), Nikel (Ni), Bakır (Cu) ve Kobalt (Co)'dır (Cruse ve Lyons 2004, Algeo ve Maynard 2004, Tribovillard vd. 2006). Sucul ortamlarda elementlerin dip sedimanlarına difüzyonu birtakım süreçlerle ilişkilidir. Bu süreçlerden biyolojik olanlarda iz elementlerden bazıları algler tarafından biyobesin olarak kullanılırlar (Algeo ve Maynard 2004, Tribovillard vd. 2006). Bu elementlerden örneğin Zn, Ni, Cd veya Cu planktonik alglerce oldukça fazla kullanılırlar (Brumsack 2006). Sucul ortamlarda birincil üretkenliğin artması iz elementlerin organik madde ile birlikte tortullara difüzyonunu hızlandırır (Algeo ve Maynard 2004). Biyojenik etkiye sahip olmayan süreçler genellikle H<sub>2</sub>S'li sülfidik anoksik koşullarda etkilidir. H<sub>2</sub>S'li sülfidik anoksik koşullarda iz elementler mineral maddeler veya organik maddeye absorbe/adsorbe olurken pirit veya markazit gibi demir sülfidlerle veya Fe ve Mn oksidantlara adsorbe olarak çökebilir (Algeo ve Maynard 2004, Tribovillard vd. 2006).

Redoks koşulu yukarıda da belirtildiği üzere kayacın organik maddece zenginliğini kontrol eden çok önemli bir göstergedir. Organik maddece zengin bitümlü kayalar çok önemli hidrokarbon kaynağı olmaları yanında aynı zamanda da çok önemli ana, iz ve nadir toprak elementi (NTE) deposudurlar. Ülkemizde bitümlü çamurtaşlarının (bitümlü kilitaşı, bitümlü şeyl ve bitümlü marn) redoks koşullarının belirlenmesine yönelik çalışmalar son derece sınırlıdır. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır: Engin (2013), Koralay ve Sarı (2013), Sarı ve Arslan (2019), Sarı ve Koca (2012),

(Sarı vd. 2010, Sarı vd. 2016), Vosoughi Moradi vd. (2016). Bu çalışmada da ilk kez İlgin (Konya) havzasındaki organik maddece çok zengin Miyosen yaşlı bitümlü kilitaşlarındaki redoksa duyarlı iz elementler; V, U, Mo, Zn, Ni, Cu, Co'nun jeokimyasal davranışları araştırılmış ve havzanın redoks koşulları ortaya konulmuştur.

## 2. Stratigrafi

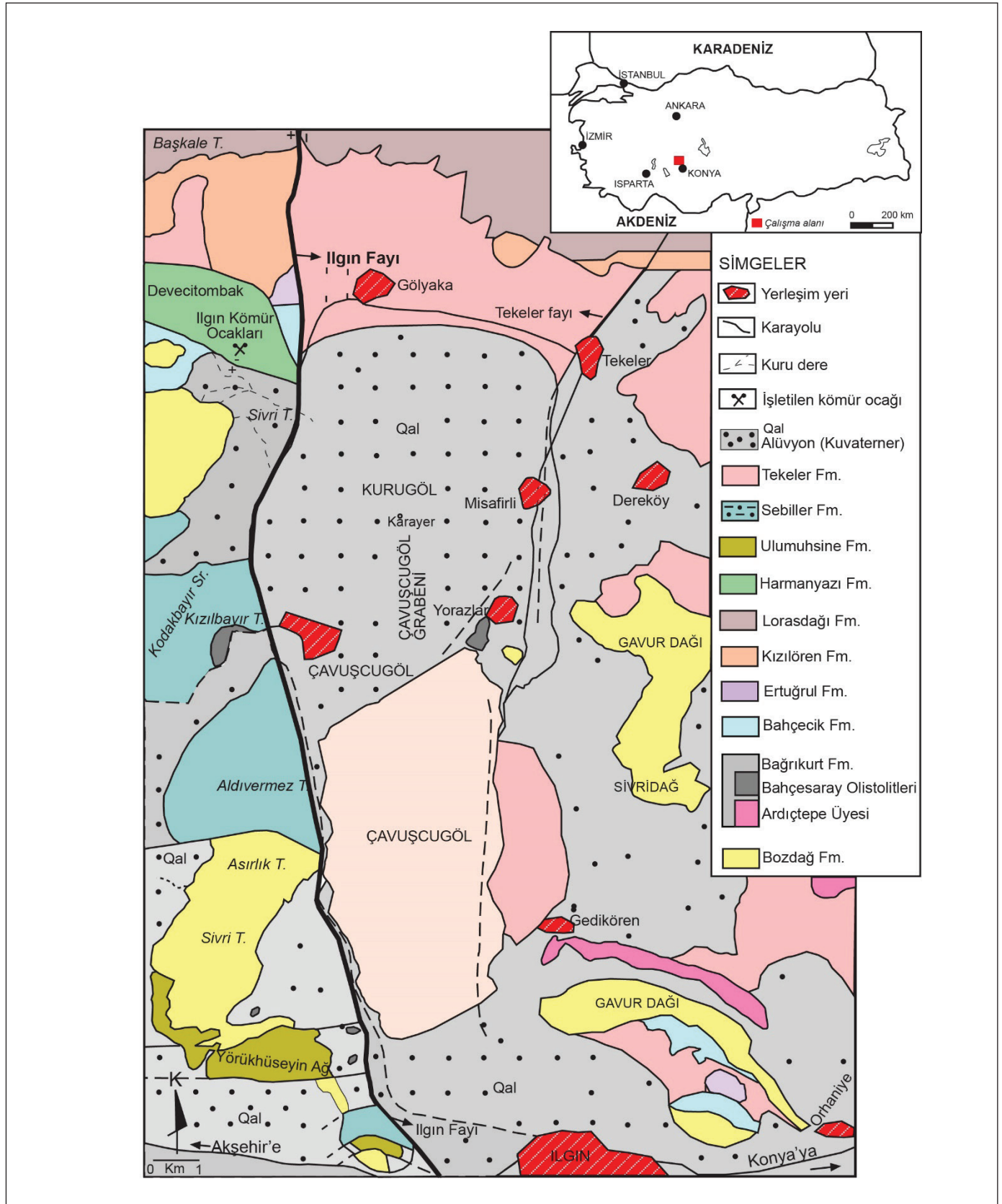
Bu çalışmaya konu olan organik maddece çok zengin Miyosen yaşlı bitümlü kilitaşları Konya ilinin kuzeybatısında yer alan İlgin kömür sahasında bulunmaktadır. Havzada ekonomik olarak işletilen ve kalınlıkları 0.60-21.55 m arasında değişen, alt kömür ve üst kömür olmak üzere iki adet kömür damarı vardır. Miyosen döneminde havzada ilk önce bataklık koşullarının gelişimi ile kömürleşme dönemi başlamış, devamında ortamın kısmen derinleşmesi ile birlikte suda artan oksijen, fosfat ve nitrat gibi besinler alglerin yaşaması için uygun koşulları oluşturmuştur. Ancak, daha sonra ortamda tekrar sığlaşma ve bataklık koşullarına dönmeye birlikte, ikinci bir kömür çökelişi gerçekleşmiştir. İkinci kömür çökelişiminin devamında ise ortam hızlı bir şekilde derinleşmiş ve yine göl ortamında artan oksijen ve besin tekrar algal yaşam için uygun koşulları oluşturmuştur. Bu dönem içerisinde üst su kolonundaki uygun şartlar bol miktarda fitoplankton alglerin çoğalmasına yol açmıştır. Ancak aşırı alg çoğalmasıyla birlikte sudaki oksijen ve besin miktarının canlıların ihtiyaçlarını karşılayamaz hale gelmesi sonucu alglerin ölümü gerçekleşmiş ve tabanda indirgen, H<sub>2</sub>S'li sülfidik anoksik koşulların oluşmasına yol açmıştır. Bu anoksik koşullarla birlikte İlgin havzasında OM zengin bitümlü kilitaşlarının çökelişi gerçekleşmiştir. İlgin havzasının da içerisinde yer aldığı bölgede Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı birimler yer almaktadır. Bu birimler bölgede çok etkili olan Alpin tektonik hareketlerinden şiddetli bir şekilde etkilenmişler ve bunun sonucu olarak da yoğun bir deformasyona maruz kalmışlardır. Çalışma alanında kuzey güney yönünde uzanan İlgin fayı tüm sahayı ikiye ayırmış durumdadır (Şekil 1). İlgin havzasında en altta Paleozoyik yaşlı Formasyonlar bulunmakta olup onun üzerinde Mesozoyik yaşlı formasyonlar açılı uyumsuzlukla yer alırlar. Bu makalede kullanılan stratigrafik istif "General Topics in Geology and Earth Sciences 1 (Chapter II)" (Sarı vd. 2023) kitap bölümünden alınarak yararlanılmıştır.

Çalışma alanında Mesozoyik yaşlı formasyonlar sırasıyla alttan üste doğru açılı uyumsuz olarak şu şekilde sıralanırlar (Şekil 2); İstif, tabanda Alt Triyas yaşlı Bahçecik formasyonu ile başlar. Birim, metakırıntılılar ve fillitlerden oluşur. Üzerine yine Alt Triyas yaşlı Ertuğrul formasyonu gelir ve

bu birim metakarbonat-metakırıntılı ardalanmasından oluşur. Onunda üzerinde ise Üst Triyas-Alt Jura yaşlı Kızılören formasyonu bulunur ve bitüm kokulu dolomitlerden meydana gelir. Bu birim üzerine ise Alt Jura-Alt Kretase yaşlı Lorasdağı formasyonu gelir. Lorasdağı formasyonu dolomit ve kalsitik dolomit çökelişiminden oluşmaktadır. Havzada Mesozoyik yaşlı bu birimlerin üzerine yine açılı uyumsuzlukla Neojen yaşlı formasyonlar gelmektedir. Neojen yaşlı birimlerde stratigrafik olarak alttan üste doğru şu şekilde sıralanırlar; Orta Miyosen (Orta Serravaliyen) yaşlı (Karayığit vd. 1999) Harmanyazı formasyonu; bitümlü kilitaşı, marn ve kömürlerden meydana gelir. Bu birim üzerine Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı Ulumuhsine formasyonu gelmekte olup, birim tabanında konglomera ve kumtaşları ile başlar ve en üst seviyelerinde ise kireçtaşları son bulur. Ulumuhsine formasyonu üzerine genellikle kilitaşı, konglomera ve değişik boyutlu kırıntılılardan oluşan Pliyosen yaşlı Sebiller formasyonu ile onunda üzerinde karbonat ve demir çimentolu, kireçtaşı ve dolomitik kayaç parçalarının oluşturduğu Üst Pliyosen-Kuvaterner yaşlı Tekeler formasyonu yer alır (Hüseyinca ve Eren 2007). Neojen yaşlı bu birimler üzerinde ise en genç tutturulmamış çökeller olan güncel alüvyonlar yer alır.

## 3. Gereç ve Yöntemler

Bu makaleye konu olan kayaç materyallerini; 14 adet bitümlü kilitaşı ve 2 adette kömür örnekleri oluşturur. İlgin (Konya) sahasındaki linyit türü taban kömürlerinin üzerinde çökelemeye başlayan (RE-1 no'lu örnek) ancak daha sonra gölün sığlaşması ile çökelişi son bulan ve daha sonra tavan kömürlerinin çökelişiminden itibaren de sürekli şekilde derinleşen göl ortamında çökelen, organik madde içerikleri çok yüksek bitümlü kilitaşı seviyelerinden sistematik şekilde alınan (RE-2 - RE-14) bitümlü kilitaşı örnekleri bu makalenin asıl incelenen materyalleridir. Ayrıca, havzanın tabanında yer alan Alt kömür ve daha sonra çökelmiş olan Ara kömür tabakasından alınan 2 adet örnekte diğer materyalleri oluşturmaktadır. Bu çalışmada, Miyosen yaşlı Harmanyazı formasyonuna ait bitümlü kilitaşı örnekleri üzerinde organik jeokimyasal amaçlı Piroliz (%TOC) analizleri yapılmıştır. Piroliz analizleri TPAO Ar-Ge Merkezi Müdürlüğü laboratuvarlarında Rock Eval-VI cihazı ile Institut Français du Pétrole (IFP) 160000 standardı kullanılarak yaptırılmıştır. Bitümlü kilitaşı ve kömür örneklerinde ana ve iz element analizleri de Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) model cihaz kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 1. İnceleme alanına ait jeoloji haritası (Hüseyinca ve Eren 2007).

ÜST SİSTEM		SENOZOYİK					MESOZOYİK					PALEOZOYİK				
SİSTEM		NEOJEN														
SERİ	FORMASYON	ÜST PLYOSEN	PLYOSEN	UST MIYOSEN ALT PLYOSEN	MIYOSEN	ALT JURA- ALT KRETASE	ORTA TRIYAS- ALT JURA	ALT TRIYAS	ALT TRIYAS	DEVONİYEN - ALT PERMIYEN	ÜST SİLÜRİYEN- ALT KARBONİFER					
		ALÇU- YON	SEBİL- TEKE- LER	ULUMU- H- SINE	HARMAN- YAZI	LORASDAĞI	KIZIL- ÖREN	ERTUĞ- RUL	BAĞE- ÇIK	BAĞRIKURT	ARDIÇLITEPE ÜYESİ	BAĞEŞEHİR OLİSTOLİTLERİ				
KALINLIK (m)		60	110	100	120	400	250	100	350	800	1000					
SİMGELER		Tt	Ts	Tu	Th	TR- KI	TR- JK	TR e	TR b	D-Pba/ D-Pb D-Pbbj	S-Cb					
LİTOLOJİ																
AÇIKLAMALAR		Kahve-gri renkli çok çeşitli boyutlu tutturulmamış malzeme <b>Açısal uyumsuzluk</b> Karbonat ve kil çimento, iri blok, blok, kum boyutlu malzeme iğereren tabakalı konglomera					Tabanda akıl, blok ve fillit parçalı konglomera iğereren sarı, krem renkli kireçtaşı					Beyaz, gri, sarı, turuncu, kahve renkli kilitaşı, marn, kireçtaşı ve kömür				
		<b>Açısal uyumsuzluk</b>					Açık mavi-gri renkli, orta-kalın tabaklı dolomit mermer					Koyu mavi-lacivert renkli orta-kalın tabaklı, bitum kokulu, dolomit mermer				
							Sarı, pembe renkli, orta-kalın tabakalı mermer ve fillit					Mor renkli konglomera, metakumtaşı ve fillit				
		<b>Açısal uyumsuzluk</b>					Merceksi geometrili, beyaz renkli, masif, dış kökenli rekrystalize kireçtaşı					Gri, yeşil, kahve renkli orta-kalın tabakalı metakonglomera, metakumtaşı ve fillit				
							Kalın tabakalı, siyah renkli, dolomitik mermer üyesi					Beyaz, mavimsi gri ve siyah renkli, orta-kalın tabakalı, masif görünümlü bitüm kokulu mermer				

şekil 2. İnceleme alanının stratigrafik kolon kesiti (Hüseyinca ve Eren 2007).

#### 4. Jeokimyasal İncelemeler

Bu çalışmada Ilgın (Konya) yöresinde Miyosen yaşlı Harmanyazı Formasyonuna ait bitümlü kilitaşlarının tabandan tavana kadar en iyi görüldüğü yer olan Ilgın açık kömür ocağında bitümlü kilitaşlarına ait bir ölçümlü stratigrafik kesit alınmıştır. Bu amaçla da tabandaki linyit kömürü seviyesinden başlayarak tavana kadar sistematik olarak bitümlü kilitaşlarından 14 adet örnekleme yapılmıştır (Şekil 3).

ÖRNEK ADI	KALINLIK (m)	LİTOLOJİK BİRİM
RE-14	40 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-13	30 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-12	40 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-11	20 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-10	25 cm	Bitümlü Kilitaş
-	4 cm	Kilitaş
RE-9	10 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-8	40 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-7	100 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-6	20 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-5	20 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-4	200 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-3	100 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-3/2	20 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-2	40 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-1 Ara Linyit	50 cm	Linyit
RE-1	50 cm	Bitümlü Kilitaş
RE-1 Alt Linyit	1000 cm	Linyit

Şekil 3. Harmanyazı Formasyonuna ait ölçümlü stratigrafik kesit.

Harmanyazı Formasyonuna ait ölçümlü stratigrafik kesitten derlenen kömürler ile bitümlü kilitaş örneklerine ait ana ve iz element analiz sonuçları da Çizelge 1'de verilmiştir.

Sucul sistemlerde iki kaynaktan su kütesine iz elementlerin girişi sağlanır. Bunlardan birincisi kıtasal kabuğun aşınması ve erozyonu sonrası metallerin denizlere ve göllere flüviyal veya eolien olarak taşınması, ikincisi de hidrotermal aktivitelere (Neumeister vd. 2016). Su kütesi içerisinde çözümlü halde bulunan iz elementlerin su kütesinden dip sedimanlarına difüzyonuyla da tortullarda iz element zenginleşmeleri meydana gelmektedir. Hidrotermal aktivite özellikle Ba, Sr, Pb, Zn ve Mn gibi iz elementlerin önemli bir kaynak potansiyelini oluşturur ve uygun mineral fazlarda bu elementler zenginleşebilir (Tribovillard vd. 2006). İz elementlerin su kolonu boyunca hareketi, elementlerin su kütesinden organik madde ile sapropel difüzyonu ve tortullarda kalması çökeltme veya diyajenik ortamlarda gerçekleşen çeşitli biyojenik ve kimyasal süreçlerle meydana gelmektedir (Neumeister vd. 2016). Ana ve iz elementlerin tortullara taşınmasını gösteren farklı mekanizmalar Şekil 4'de gösterilmiştir.

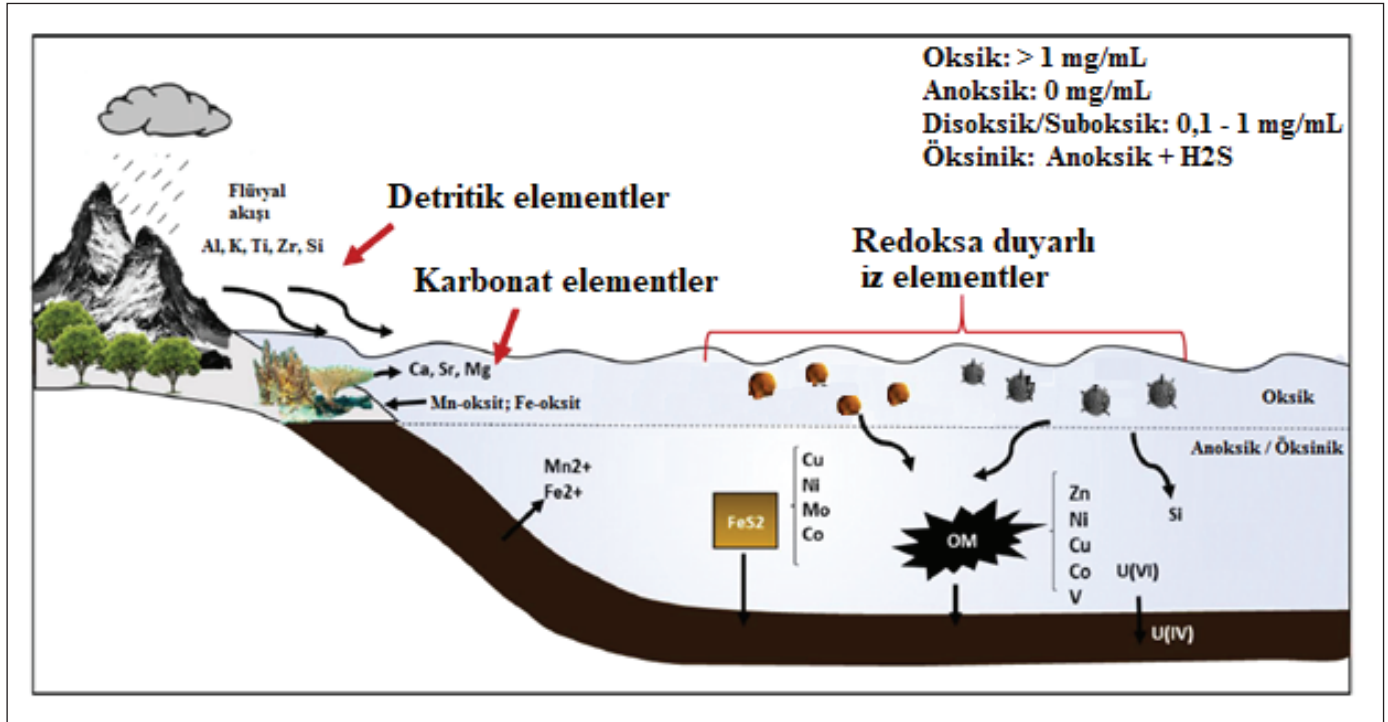
İz elementlerin su kütesinden sapropelik tortullara difüzyonu dört grupta incelenebilir: (1) Elementlerin su kütesinden sapropel'e organik madde ile difüzyonu (2) Elementlerin su kütesinden sapropel'e Pirit ( $FeS_2$ ) ile difüzyonu (3) Elementlerin su kütesinden sapropel'e Mangan oksidhidroksitler ile difüzyonu, (4) Elementlerin su kütesinden sapropel'e Metal sülfidler ( $FeS_2$ ,  $CuS$ ,  $ZnS$ ,  $MoS_2$ ... vb) şeklinde difüzyonu.

#### 4.1. İz Elementlerin Su Kütesinden Sapropel'e Organik Madde ile Difüzyonu

Tortullar içerisindeki iz elementlerin zenginleşmelerinde su kolonu içerisinde çözümlü halde bulunan iz elementlerin türü ve bolluğu ile OM arasındaki etkileşim çok önemlidir (Marolf 2014). Çünkü, suda çözümlü haldeki bulunan iz elementlerin özellikle fito ve zooplanktonlar tarafından bir biyobesin maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bu ise iz elementlerin su kolonundan OM tarafından absorblanarak organometalik ligandlar şeklinde dip tortullarına difüzyonunu sağlamaktadır. Bu süreçle birlikte üst su kolonundaki organik üretkenliğin artmasıyla tortullara iz elementlerin taşınmasında artacaktır (Algeo ve Maynard 2004). Örneğin, OM tarafından sudan süpürülerek dip sedimanlarına nakledilen Ni ve Cu hem tortuya OM akışının göstergesi olarak kabul edilebilir hemde organik maddenin oksidasyonla alterasyonu/parçalanması sonucu OM'den ser-

**Çizelge 1.** Harmanyazi Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklerine ait TOC, ana ve iz element sonuçları (TOC %, ana ve iz elementler ppm).

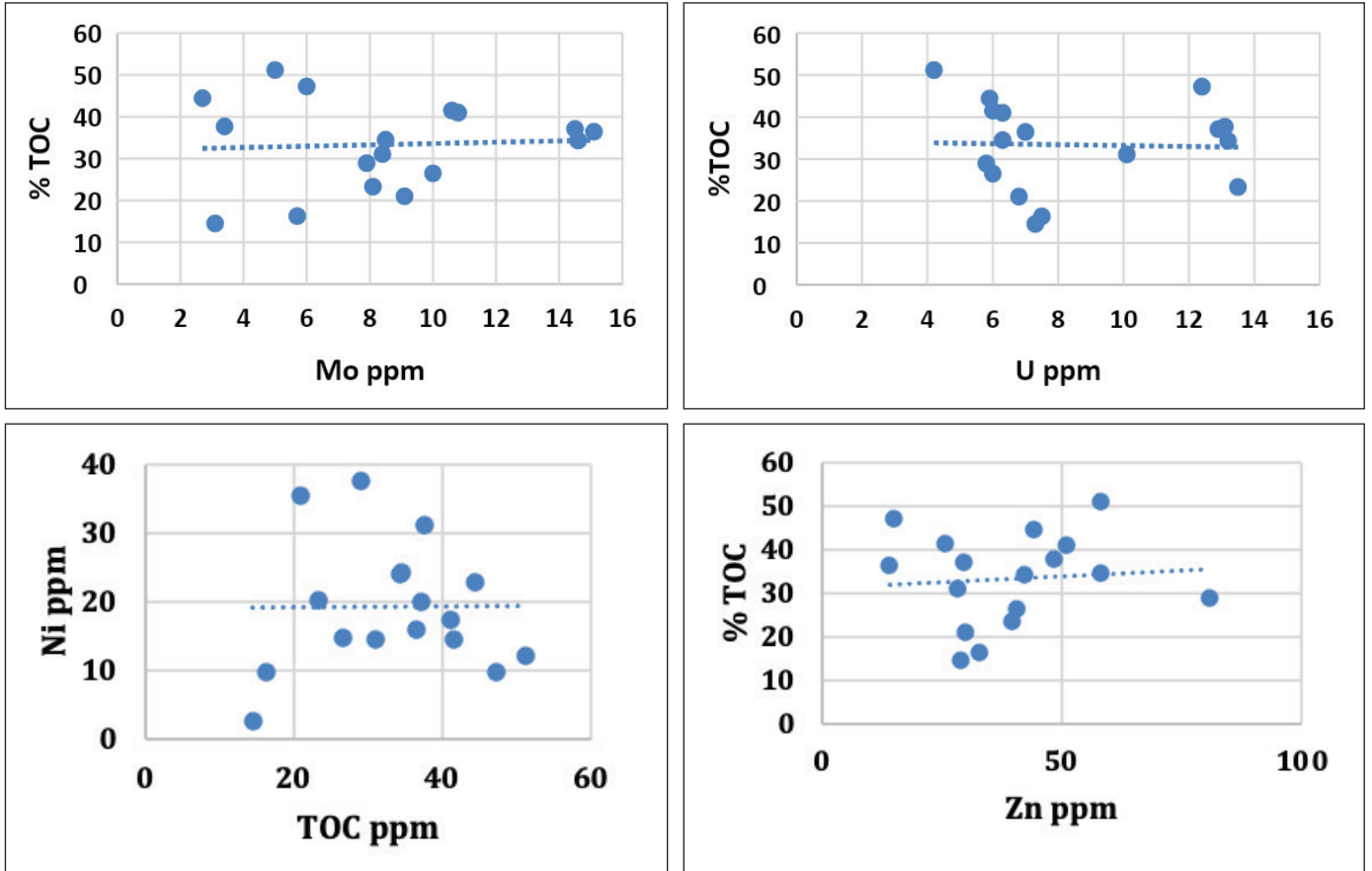
	TOC	S	Cu	Ni	U	Zn	V	Co	Fe	Al	Cr	Mo	Mn	Th
RE -14	14.52	17698.1	1.5	2.6	7.3	28.9	7.28	14.7	23219.9	4928	19.8	3.1	1107.5	3.0
RE -13	34.32	91794.6	16.2	24	13.2	42.2	50.4	58.6	109633.5	16355	32.2	14.6	100.9	5.6
RE -12	21.00	36797.9	9.8	35.5	6.8	30.0	7.28	42.9	43162.3	13804	88.2	9.1	556.0	5.1
RE -11	41.52	82943.5	7.5	14.4	6.0	25.8	14.1	44.1	87269.05	4473	5.0	10.6	81.9	1.1
RE -10	26.50	43614.4	11.0	14.8	6.0	40.7	30.4	35.4	64715.7	9247	9.3	10.0	196.0	2.9
RE -9	23.33	59754.6	6.9	20.2	13.5	39.6	20.3	41.2	93068.4	14058	16.2	8.1	271,	5.0
RE -8	37.69	37050.2	14.0	31.1	13.1	48.5	53.7	15	72048.3	33642	23.5	3.4	335.3	6.8
RE -7	44.44	52345.3	14.0	22.7	5.9	44.2	29.6	36.5	61260.5	24475	36.2	2.7	220.8	4.9
RE -6	16.29	35207.9	5.9	9.8	7.5	32.7	7.8	39.7	53927.9	8839	8.6	5.7	546.0	3.6
RE -5	40.99	93156.3	14.9	17.4	6.3	50.9	18.6	52.9	110266.8	9093	26.6	10.8	137.1	3.8
RE -4	28.93	28603.7	28.0	37.6	5.8	80.7	52.6	42.5	41795.8	31054	29.4	7.9	322.1	11.1
RE -3	37.12	116665.7	21.0	20.0	12.9	29.5	8.7	30.1	150207.2	4885	6.1	14.5	59.2	1.1
KI-3/2	34.51	59314	16.1	24.2	6.3	58.0	6.1	53.4	97812.4	1401	13.9	8.5	126.7	2.1
RE -2	31.07	77897.2	8.0	14.5	10.1	28.4	8.9	20	129542.6	12354	6.0	8.4	363.2	3.5
Ara Kömür	51.19	84225.1	9.5	12.2	4.2	58.1	4.2	38.4	75614.6	4885.4	4.1	5.0	85.1	3.1
RE-1	36.41	100165.1	16.1	15.9	7.0	14.0	12.9	96.3	153762.4	18504	56.5	15.1	184.3	6.4
Alt Kömür	47.26	26577.1	15.1	9.6	12.4	14.9	25.9	13.7	14776.3	18504.3	15.5	6.0	197.7	1.2

**Şekil 4.** Ana ve iz elementlerin sapropelik tortullara taşınma/difüzyon mekanizmaları (Berryman 2008, Ekwunife 2017).

bestlenen Ni ve Cu'nun sonrasında  $H_2S$ 'li sülfidik koşullarda tortullarda Ni ve Cu'nun sülfid mineralleri formunda çökelmeleri gerçekleşir (Tribovillard vd. 2006). Hem Zn, Cd biyobesin olmasından dolayı (Morford ve Emerson 1999) sucul ortamlarda kalış süreleri nispeten kısa sürelidir (~ 50 k.y). Hem Zn hem de Cd'un her ikisi de OM ile ilişkilidir ve sülfidik şartlarda tıpkı Cu ve Ni'e benzer şekilde OM'den serbestlenerek gözenek suyuna bırakılırlar ve sülfürlü bileşikler oluşturlar (Tribovillard vd. 2006). Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'e göre  $O_2$ 'li ve yarı  $O_2$ 'li su koşullarında iz elementler çoğunlukla OM ile ilişki kurmazlar. Bu araştırmacılara göre; indirgeyici anoksik koşullar da ise OM ile iz elementler güçlü korelasyon ilişkisi kurarlar.  $O_2$ 'li ve yarı  $O_2$ 'li su koşullarında tortullardaki Mo zenginleşmesi U ve V'a göre daha düşüktür.  $O_2$ 'nin olmadığı ve bol kükürtlü indirgen öksinik koşullarda da iz elementler en düşük değerlik durumuna indirgenirler, bu koşullarda ya su sütunundan doğrudan veya tortul su arayüzeyinde oksit-hidroksitler ve çözünmeyen metal sülfidler şeklinde bileşikler çökebilir. Bu şartlarda OM ile zayıf korelasyon gösteren güçlü U ve V zenginleşmesine neden olur. Çünkü  $O_2$ 'nin olmadığı bol

kükürtlü indirgen öksinik koşullarda U ve V OM'den ziyade çoğunlukla otojenik mineral fazında çökelmeyi tercih etmektedir. Bu koşullarda organik fazda bulunan Ni ve Cu elementleri piritte de ( $FeS_2$ ) katılabilirler. Mo elementi ise hem  $FeS_2$  ve hemde OM ile olan güçlü bağı sayesinde tortullarda oldukça güçlü bir zenginleşme gösterir. Öte yandan,  $O_2$ 'li ve yarı  $O_2$ 'li su koşullarında Ni, Cu, Mo, U ve V'un OM ile yakın bir ilişkisi bulunmamaktadır. Ortam koşulları indirgen sülfidik şartlara doğru dönmeye başladığında Ni, Cu, Mo, U ve V OM ile yakın ilişki kurmaya başlarlar.

İlgın sahasına ait bitümlü kilitaşı örneklerinde Mo, U, Ni ve Zn'nun Toplam Organik Karbon (%TOC) ile korelasyon ilişkisi incelendiğinde Mo'nin %TOC ile ( $r=0.529$ ) olan orta derecedeki korelasyonu ile Mo'nin sedimana difüzyonunda OM'nin kısmen etkili olduğu anlaşılmaktadır. %TOC'nun U ( $r=0.083$ ), Ni ( $r= -0.030$ ) ve Zn ile ( $r= 0.216$ ) çok zayıf ve zayıf korelasyonları ise U, Ni ve Zn'nun sedimana difüzyonunda OM'nin etkili olmadığı ve hümik asitlerdeki organometalik ligandlar şeklinde bir çökeliminin olmadığı görülmektedir (Şekil 5).



Şekil 5. %TOC'un Mo, U, Ni ve Zn ile korelasyon ilişkisi.

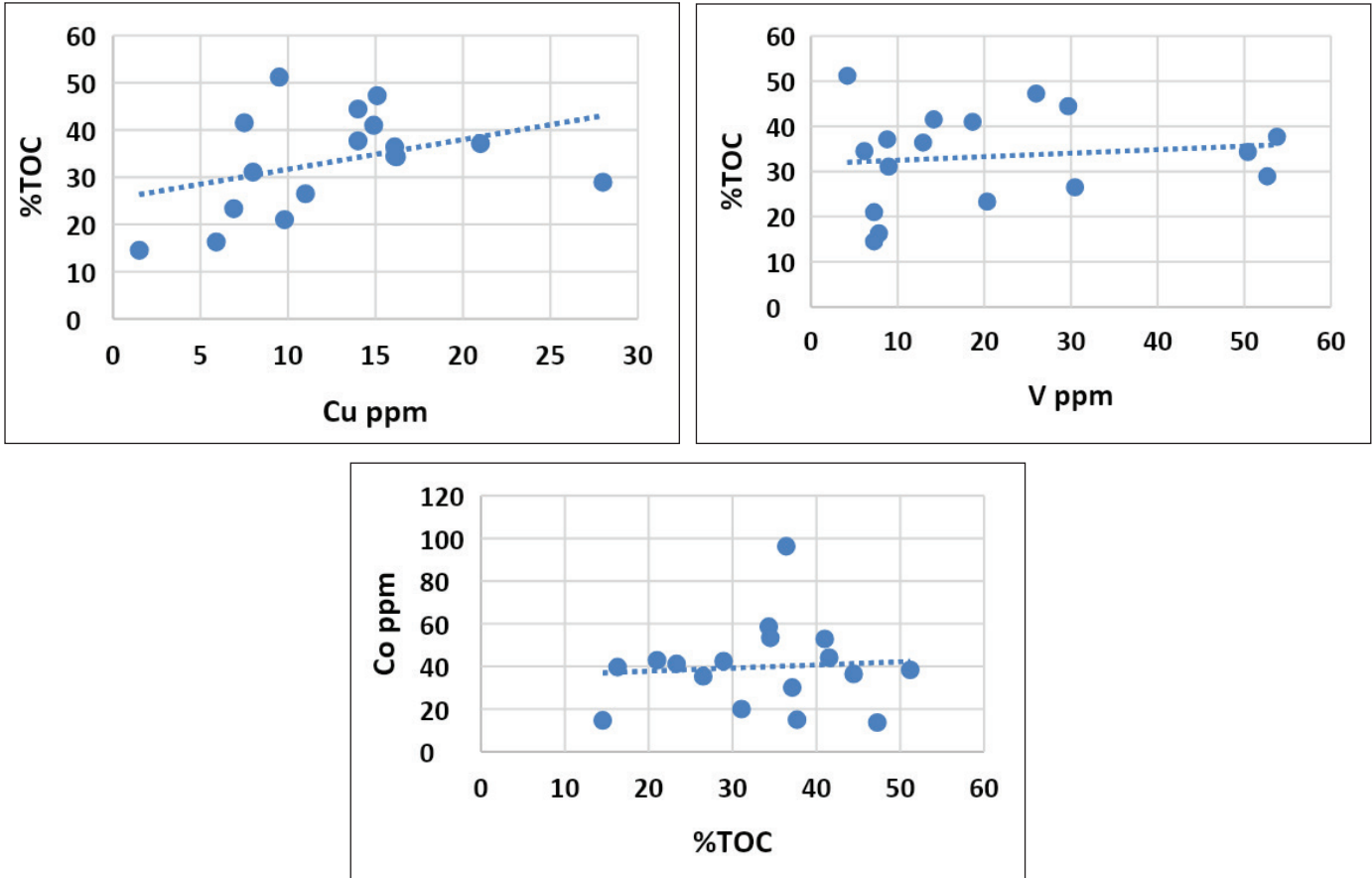


Depolanma ortamının redoks şartlarına göre V, Cu ve Co elementleri genellikle OM ile birliktelik gösterebilirler ve bu şartlarda çoğunlukla da V, Cu ve Co redoks göstergesi olarak kullanılırlar. Ancak, incelenen örneklerde %TOC'un V ( $r=0.124936$ ), Cu ( $r= -0.230$ ) ve Co ile ( $r=0.0768$ ) olan çok zayıf ve zayıf korelasyonları bu elementlerin göl suyundan sediman içerisine difüzyonunda organik maddenin hiç bir rolünün olmadığına işaret etmektedir (Şekil 6).

#### 4.2. İz Elementlerin Sapropel Çökel İçerisine Pirit ile Difüzyonu

Tortullar içerisindeki OM birikimi sıklıkla mikrobiyal sülfat indirgemesine bağlı olup, aynı zamanda da tortul içerisindeki sülfür ve demir zenginleştirilmesi ile de ilişkilidir. Çözülmeyen sülfat indirgemesi, sülfürlerin (esas olarak pirit ( $\text{FeS}_2$ )) çökeltmesi için reaktif demir ile ve organik sülfür bileşiklerini oluşturmak için OM ile reaksiyona girebilen hidrojen sülfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) oluşumuna neden olur. Sucul ortamlarda bakterilerin sülfat indirgemesi, organik açıdan zengin tortullarla ilişkili ortak bir özelliktir ve OM'nin oksidasyonu ile ilgili kompleks redoks sisteminin bir parçasıdır (Passier ve

Lange 1998). Pirit ( $\text{FeS}_2$ ) OM açısından zengin tortullarda yaygın bulunan bir mineraldir. Redoksa duyarlı veya demir sülfidlere ilgi duyan elementler indirgeyici anoksik ortam koşullarında pirit'e adsorbe olarak çökebilir (Huerta-Diaz ve Morse 1992). Bu nedenle pirit sülfidik çökel koşullarında paleoredoks göstergesi olarak değerlendirilebilir. Tribovillard vd. (2006)'ne göre diyajenez sırasında sülfidler kararlı ve hareketsiz durumdadırlar. Mo, V, Cd, Ni, Co, Cu, Zn ve Pb gibi elementler de diyajenez sırasında kararlı ve hareketsiz durumdaki Fe sülfidlere bağlanarak piritte katılmaktadırlar. Fe, oksijenli su şartlarında  $\text{Fe}^{+3}$  durumundadır ve hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) minerali olarak çökeler. İndirgen anoksik koşullarda ise  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ 'ye indirgenmektedir. Bu sebeple sedimanda veya su içerisinde bulunan Fe-oksit minerali çözünür ve serbestlenen Fe'de tekrar su kolonuna bırakılır. Bu şartlarda, ortamda şayet kükürt (S) varsa  $\text{Fe}^{+2}$  hızlı bir şekilde kükürt'ü yakalayarak piriti ( $\text{FeS}_2$ ) oluşturur (Berryman 2008). Riquier vd. (2006)'ne göre de depolanma ortamlarında çökelen çoğu pirit minerali oksitlenmeye bağlı olarak serbestlenen Fe ve anoksik veya öksinik koşullardaki kükürt varlığıyla oluşmuştur. Fe elementi detritik kaynaklı bir element olma-



Şekil 6. %TOC'un V, Cu ve Co ile korelasyon ilişkisi.

makla birlikte çoğunlukla detritik elementler ile çok güçlü korelasyonlar yapar ve buda Fe'in kil yapısına girdiğine işaret eder. Alüminyum (Al) kil mineralleri için bir gösterge olduğundan Al ve Fe arasında pozitif bir korelasyonun olması da çoğunlukla Fe'nin kil mineralleri ile ilişkili olduğunu gösterir. Demir içeren kil mineralleri: illit veya şamozittir. Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) dışındaki Fe, killerle güçlü bir ilişkisi olan şamozit ile ilişkili olabilir (Rivas-Sanchez vd. 2006). Bununla birlikte, Şamozit ( $(\text{Mg, Fe})_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) minerali doğada nadiren bulunur (Rivas-Sanchez vd. 2006). Bu nedenle büyük olasılıkla indirgen ve  $\text{H}_2\text{S}$ 'ce zengin anoksik ortamlarda Fe elementinin tercihi kil yapısına girmek yerine  $\text{FeS}_2$  şeklinde pirit minerali oluşturmak olur.

Ilgın sahası bitümlü kilitaşı örneklerinde Fe'nin Al ile çok zayıf ( $r = -0.19025$ ) bir ilişki kurması Fe'nin kil mineral fazında olmadığını göstermektedir (Şekil 7).

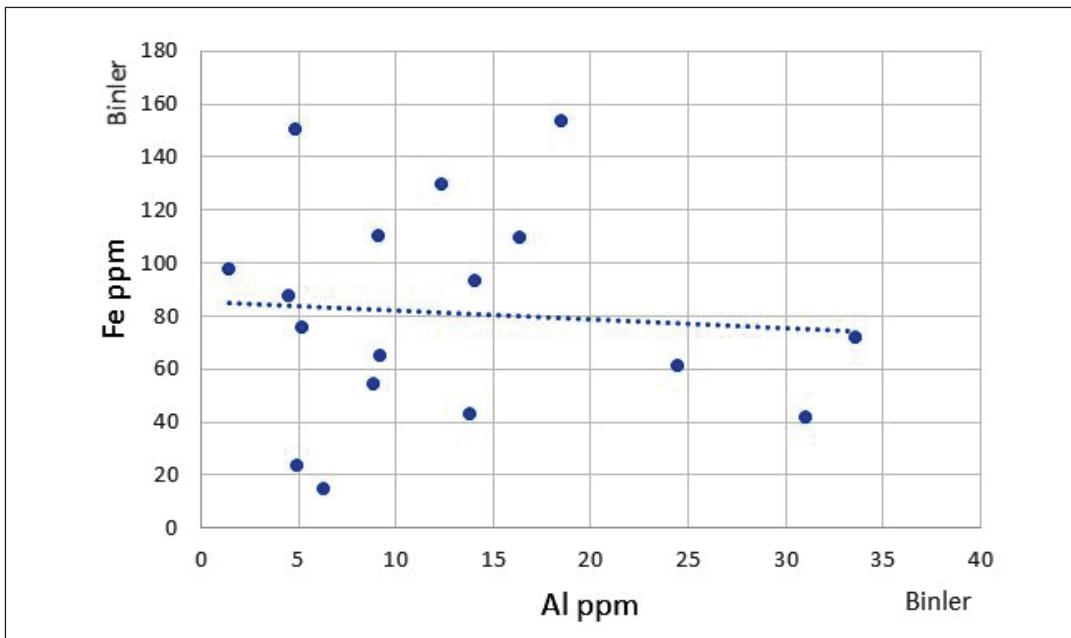
Miyosen yaşlı Harmanyazı Formasyonu'na ait ÖSK'dan derlenen bitümlü kilitaşı örneklerinde genel olarak S/Al ve Fe/Al'un tüm örneklerde birlikte hareket ettiği, sadece RE-1,4 ve 8 numaralı örneklerde S ve Fe elementlerinin birlikte hareket etmedikleri görülmektedir. Örneklerde, S değerlerinin yüksek olduğu yerlerde Fe değerlerinin de yüksek olduğu, tersine S değerlerinin düşük olduğu örneklerde de Fe değerlerinin düşük olduğu görülmektedir (Şekil 8).

İncelenen bitümlü kilitaşı örneklerinde S ve Fe elementleri arasındaki çok güçlü ( $r = 0.929789$ ) korelasyon ilişkisi ise Fe'nin sülfür fazında olduğunu ve pirit ( $\text{FeS}_2$ ) şeklinde çökelmesine işaret eder (Şekil 9).

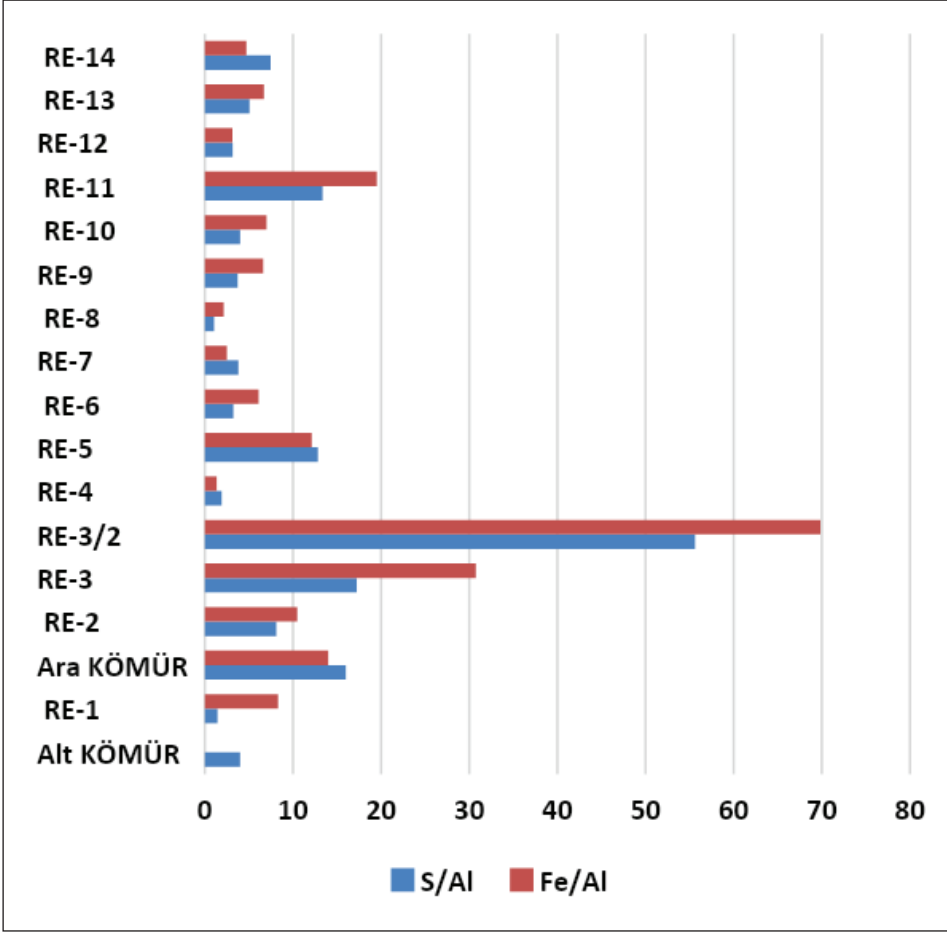
RE-1 numaralı örneğin tüm kayaç XRD grafiği paterninde Fersmite:  $(\text{Ca,Ce,Na})(\text{Nb,Ta,Ti})_2(\text{O,OH,F})_6$ , Jips:  $\text{Ca}(\text{SO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  ve Kalsit: ( $\text{CaCO}_3$ ) ve Pirit: ( $\text{FeS}_2$ ) mineralleri hakimdir (Şekil 10A). Bu mineraller çoğunlukla depolanma ortamının yarı indirgen olduğu disoksik/suboksik şartlarında çöklerler. Örneğin; tortul evaporit yataklarında oluşan Jips:  $\text{Ca}(\text{SO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  minerali en yaygın sülfat mineralidir. Genellikle halit ve indirgeyici koşullar altında kükürt mineralleri ile ilişkilidir. Kalsit: ( $\text{CaCO}_3$ ) ise bir karbonat mineralidir ve genellikle plankton (kokolitler ve planktik foraminiferler gibi), kırmızı alglerin sert kısımları, bazı süngerler, brakiyopodlar, ekinodermiler, bazı serpulidler, çoğu bryozoa ve kabuk parçaları gibi deniz organizmalarının kabuklarının ve bazı çift kabukluların (istiridye ve rudistler gibi) birincil bileşenidir. Bitümlü kilitaşlarının çökeliminde canlı organizmaların organik kısımları kayacın %TOC kısmına katılırken kabuk/kavkıkları ise kalsit mineralinin bileşimine katılır.

RE-3/2 numaralı bitümlü kilitaşı örneğinin tüm kayaç XRD grafiği paterninde de piritin hakim mineral olduğu görülmektedir (Şekil 10B). Bu da, RE-3/2 numaralı örneğin çökelişi esnasında depolanma ortamının indirgen sülfidik ve anoksik şartlarda olduğuna işaret eder.

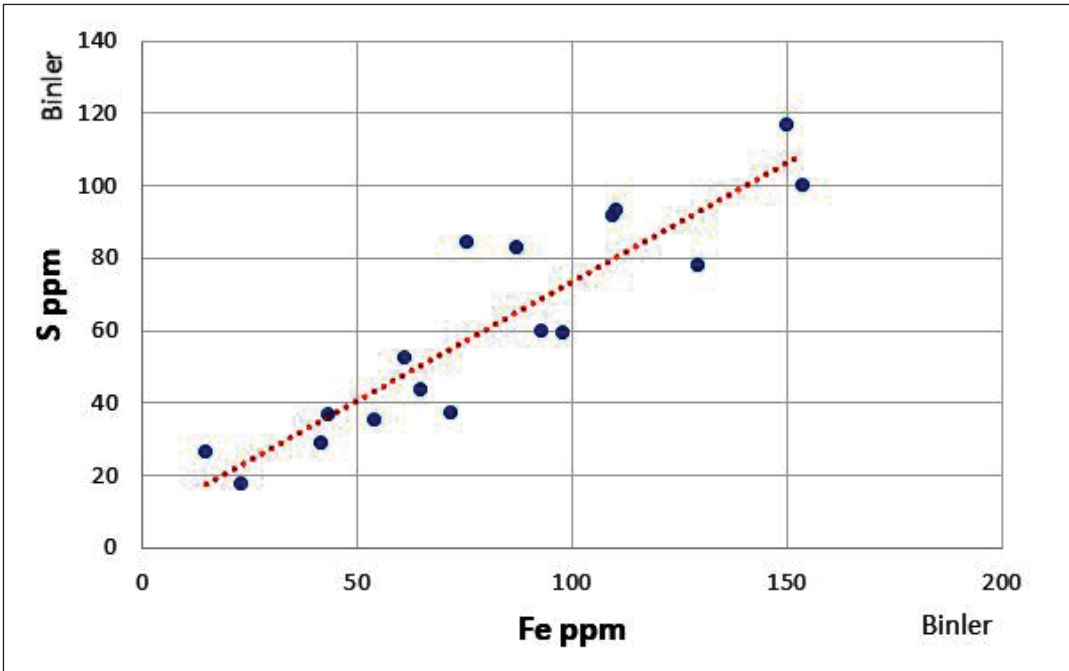
İncelenen örneklerde Fe'in Cu ( $r = 0.284197$ ), V ( $r = -0.18663$ ), Cr ( $r = -0.15157$ ), U ( $r = 0.204503$ ), Ni ( $r = 0.029961$ ) ve Zn ile ( $r = -0.14246$ ) olan çok zayıf ve zayıf korelasyonu, bu elementlerin sedimana difüzyonunda piritin



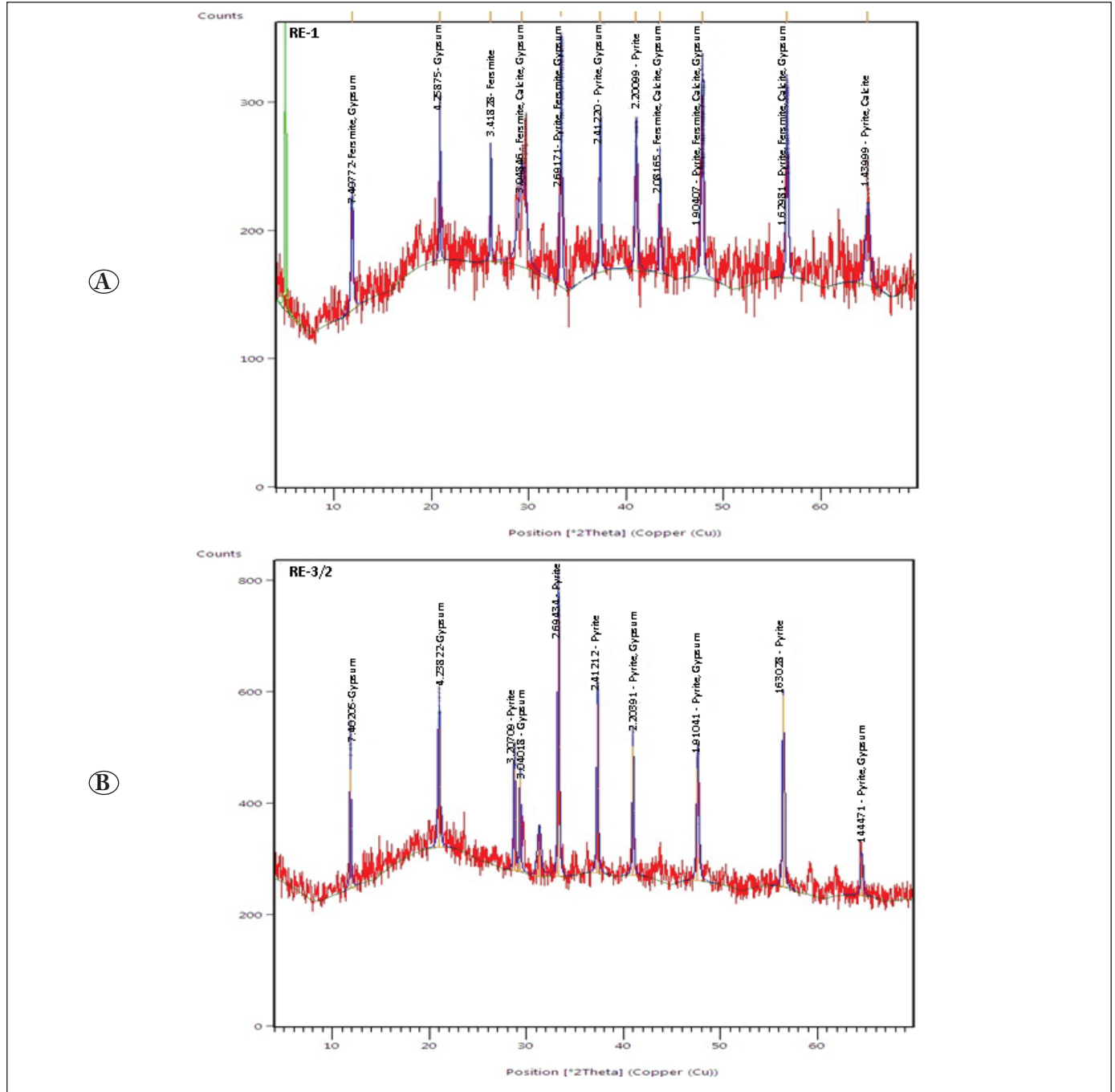
Şekil 7. Fe'nin Al ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 8. Miyosen yaşlı Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklerinde S/Al ve Fe/Al ilişkileri.



Şekil 9. S ile Fe'in korelasyon ilişkisi.



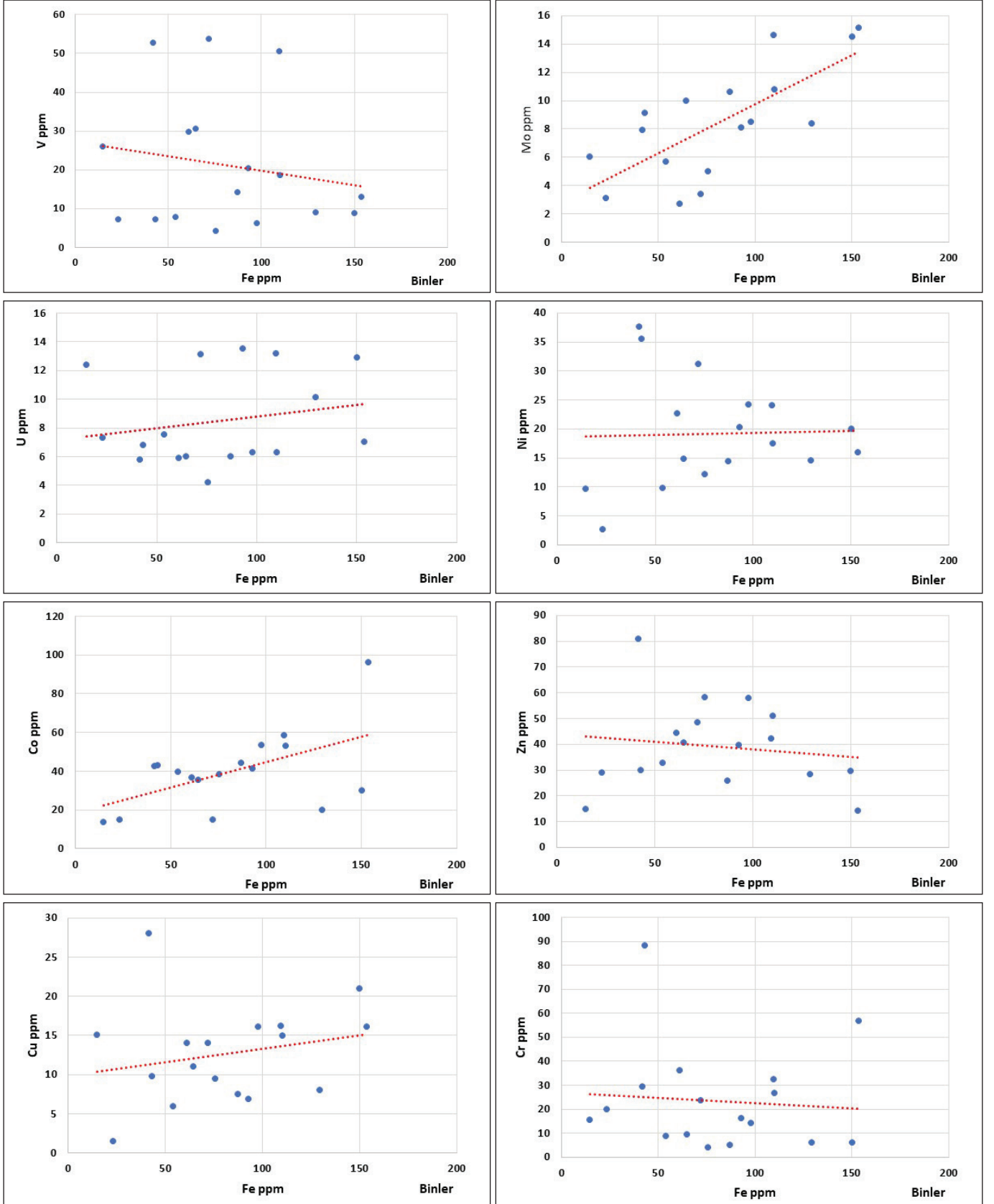
Şekil 10A, B. RE-1 ve RE-3/2 nolu örnekler için tüm kayaç XRD grafiği paterni.

etkisinin olmadığını gösterirken, Fe'nin Co ile ( $r = 0.535261$ ) orta ve Mo ile de ( $r = 0.722782$ ) güçlü korelasyon ilişkisi ise Co ve Mo'nun sedimana difüzyonunda piritin etkisinin olduğunu göstermektedir (Şekil 11).

#### 4.3. İz Elementlerin Sapropel Çökel İçerisine Metal Sülfidler (FeS<sub>2</sub>, CuS, Zn vb) Şeklinde Difüzyonu

İlgin sahası bitümlü kiltaş örneklerinde Fe ile S arasında

görülen çok güçlü korelasyon ( $r = 0.9297$ ) ilişkisi çökel ortamının güçlü indirgen, sülfidik, H<sub>2</sub>S'ce zengin ve anoksik redoks koşullarında olduğuna işaret etmektedir. Bu nedenle redoksa duyarlı elementlerden Cu, Zn, Ni, Co, U ve V'un İlgin havzası paleo-göl ortamında etkili olan bol kükürtlü sülfidik ortam koşullarında sapropel çamurları içerisine metal sülfidler şeklinde (CuS, ZnS, CoS vb) taşınıp taşın-



Şekil 11. Fe'in Cu, Cr, V, U, Mo, Co, Zn ve Ni ile korelasyon ilişkisi.

madıklarını anlamak için, bu elementlerin S ile korelasyon ilişkileri incelenmiştir. Korelasyon ilişkileri incelendiğinde S ile Co arasında orta derecede ( $r=0.476241$ ) ve Mo ile de ( $r=0.72955$ ) kuvvetli bir korelasyon ilişkisi görülürken; S'ün Ni ( $r=-0.1217$ ), V ( $r=-0.17716$ ), Zn ( $r=-0.35454$ ), Cu ( $r=0.29045$ ) ve U ( $r=0.302831$ ) ile de çok zayıf ve zayıf derecede bir korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir (Şekil 12). Bu durum sadece Co ve Mo'nin sapropel çamurları içerisinde CoS ve MoS<sub>2</sub> şeklinde difüzyonlarının ve zenginleşmelerinin olduğunu; Cu, Zn, Ni, U ve V elementlerinin ise sülfid şeklinde bir difüzyonlarının ve zenginleşmelerinin söz konusu olmadığını göstermektedir (Şekil 12).

#### 4.4. İz Elementlerin Sapropel Çökel İçerisine Mangan Oksi-hidroksitler ile Difüzyonu

Sucul ortamlarda ve özellikle denizel ortamlarda hakim Mangan (Mn) çeşidi Mn(II) olan Mn<sup>2+</sup> ve MnCl<sup>2</sup>'dir. Mn(II) oksijen zengin olan su koşullarında termodinamik olarak kararsız olup, çözünmeyen Mn(III) ve Mn(IV) olarak oksidize olur. Mn-oksihidroksit olarak bilinen katı fazlı Mn(IV) ise genellikle bu ortamlarda MnO<sub>2</sub> ve MnOOH şeklinde bulunur. Mn-oksihidroksitlerin su kolonunda çözülmüş halde bulunan iz elementleri adsorbe şekilde sudan alarak dip tortullarına taşımada ve sonrasında da onların tortullar içerisinde otojenik olarak zenginleşmelerindeki rolleri çok önemlidir (Algeo ve Maynard 2004; Tribovillard vd. 2006).

İncelenen örneklerde Mn'in Cu ( $r=-0.56285$ ), Zn ( $r=-0.16391$ ), Ni ( $r=-0.31868$ ) V ( $r=-0.24324$ ), U ( $r=-0.14227$ ), Co ( $r=-0.37859$ ) ve Mo ile ( $r=-0.6006$ ) çok zayıf korelasyon ilişkileri vardır (Şekil 13). Bu durum Cu, Zn, Ni, V, U ve Mo elementlerinin su kütlesinden Mn oksi-hidroksitler ile dip sedimanlarına difüzyonlarının olmadığını ifade eder.

#### 4.5. Ilgın Paleo-Göl havzasının Redoks Koşullarının Belirlenmesi

Redoksa duyarlı olan Cu, Zn, Ni, V, U, Co ve Mo gibi iz elementler O<sub>2</sub>'li su koşullarında çok fazla çözünebilir durumda iken, O<sub>2</sub>'nin bulunmadığı öksinik ortamlarda veya O<sub>2</sub>'nin sınırlı olarak bulunduğu suboksik/disoksik ortamlarda ise çok daha az çözünebilir haldedirler. Bu nedenle O<sub>2</sub>'nin olmadığı veya sınırlı olarak bulunduğu öksinik veya anoksik su koşullarında çökelen tortullarda otojenik iz element zenginleşmeleri gerçekleşir (Tribovillard vd. 2006). O<sub>2</sub>'li ve düşük O<sub>2</sub>'li disoksik koşullarda iz elementlerin dip çamurları içerisindeki konsantrasyon seviyeleri oldukça zayıftır (Neumeister vd. 2016). Bu sebeple redoksa duyarlı olan iz element-

ler sadece O<sub>2</sub>'nin olmadığı veya çok sınırlı olduğu indirgen ortam koşullarında çökelen tortullarda zenginleştikleri için önemlidirler. V, U ve Mo çökeltme ortamının redoks göstergesi olarak en yaygın kullanılanlardır, bunlara ilave olarak Zn, Ni, Cu ve Co da redoksa duyarlı iz elementler olarak kullanılırlar (Cruse ve Lyons 2004, Algeo ve Maynard 2004, Tribovillard vd. 2006). Birçok araştırmacı çökeltme ortamlarının redoks koşullarını anlayabilmek için, çeşitli iz elementleri kullanarak bazı temsilci yaklaşımlar ortaya koymuşlardır (McManus vd. 2005, Tribovillard vd. 2006, Scott ve Lyons 2012). Farklı iz elementleri kullanmalarının sebebi, iz element değerlerinin bölgesel ve coğrafik olarak aynı zamanda jeolojik zamanlar içerisinde çok değişkenlik göstermesi yanında, bazı elementlerinde redoks davranışlarının ortamdaki çözülmüş O<sub>2</sub> seviyelerine göre değişkenlik göstermesi ve bu nedenle de paleoredoks koşullarının kesin sınır değeri kanıtlarının belirlenememesi nedeniyledir (Sageman vd. 2003, Scott vd. 2008, Tribovillard vd. 2006, Algeo ve Rowe 2012, Ekwunife 2017).

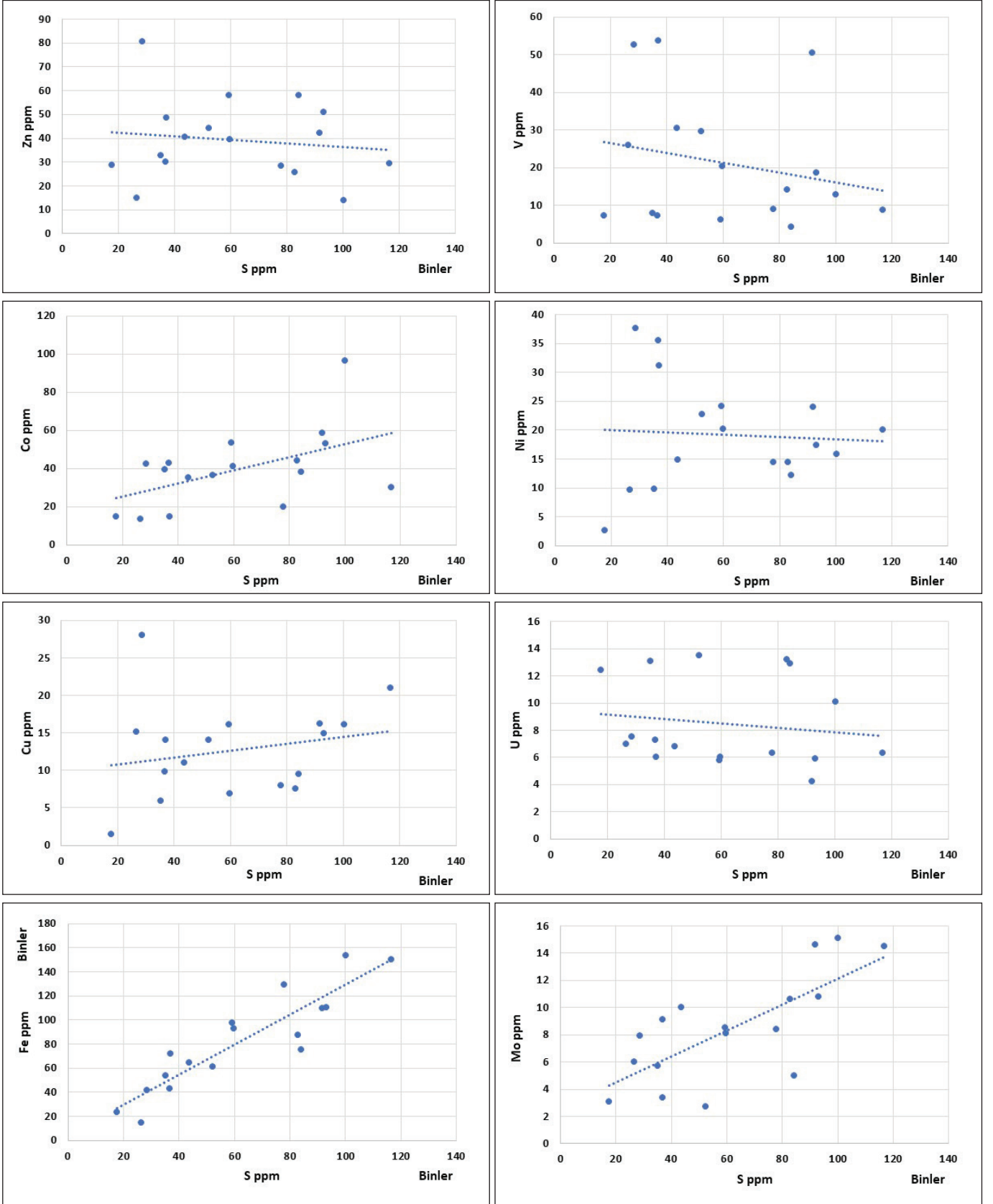
Jones ve Manning (1994) ile Hatch ve Leventhal (1992) paleoredoks koşullarını V/(V + Ni) ve U/Th oranlarına göre oksik (bol O<sub>2</sub>'li), disoksik/suboksik (kısmen O<sub>2</sub>'li) ve anoksik (çok sınırlı O<sub>2</sub>'li) olarak belirlemişlerdir (Çizelge 2).

**Çizelge 2.** İz element oranlarına göre paleoredoks eşik değerleri. (<sup>a</sup>Jones ve Manning 1994, <sup>b</sup>Hatch ve Leventhal 1992)

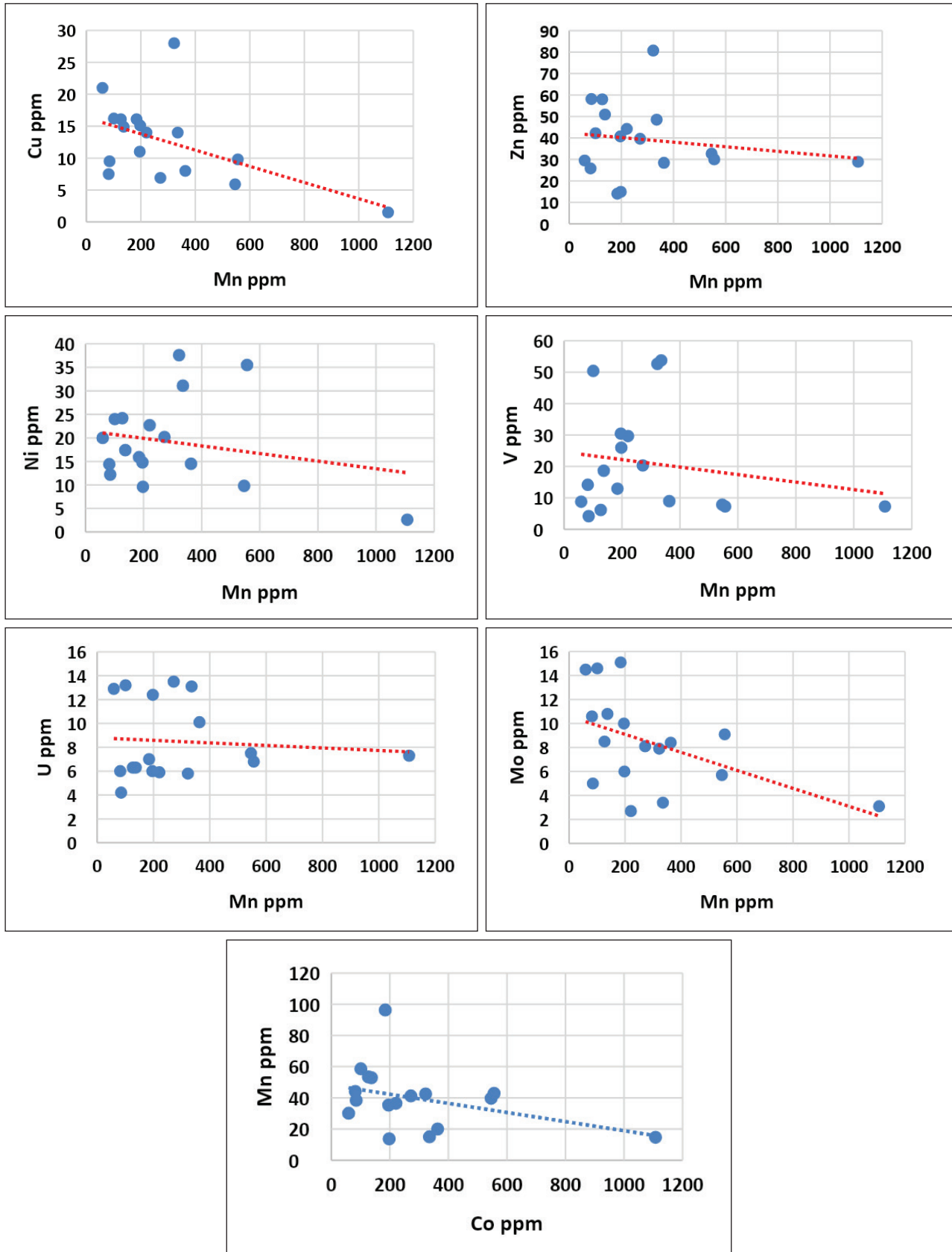
	Oksik	Disoksik/Suboksik	Anoksik
V/(V+Ni) <sup>b</sup>	<0.46	0.46-0.60	0.54-0.82
U/Th <sup>a</sup>	<0.75	0.75-1.25	>1.25

Çalışma alanından derlenen bitümlü kilitaşı örneklerinin çökeltme ortamı paleoredoks koşulları örnek bazında Çizelge 3'de gösterilmiştir.

U/Th oranlarına göre RE-4 nolu örneğin redoks koşulu oksik, RE-1 ve RE-7 numaralı örneklerin ise suboksik/disoksik çıkarken diğer tüm örneklerin redoks koşulunun anaoksik olduğu görülmektedir. Yine, V/V+Ni oranlarına göre ise RE-1,2,3,6 ve 12 numaralı örneklerin redoks koşulu oksik, diğer örneklerin redoks koşulunun ise disoksik/suboksik ve anaoksik olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Oksijenli su koşullarında U elementi çözülmüş U<sup>+6</sup> şeklindeki uranil karbonatlara dönüşebilir. Oysaki, çok sınırlı O<sub>2</sub>'nin olduğu anoksik su şartlarında ise U çözünmeyen U<sup>+4</sup> florid komplekslerine indirgenir ve tortullarda kararlı ve çözünmez halde bulunur. Bu nedenle O<sub>2</sub>'siz öksinik veya çok sınırlı O<sub>2</sub>'nin



Şekil 12. S'ün Cu, Zn, Ni, Co, U, V, Mo ve Fe ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 13. Mn'nin Cu, Zn, Ni, V, U, Mo ve Co ile korelasyon ilişkisi.



**Çizelge 3.** Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaş örneklerinin iz element oranlarına göre çökeltme ortamı paleoredoks koşulları.

Örnek No	V/(V+Ni)	Yorum	U/Th	Yorum
RE-14	0.7368	Anoksik	2.4333	Anoksik
RE-13	0.6774	Anoksik	2.3571	Anoksik
RE-12	0.1701	Oksik	1.3333	Anoksik
RE-11	0.4959	Suboksik	5.4545	Anoksik
RE-10	0.6730	Anoksik	2.0689	Anoksik
RE-9	0.5016	Suboksik	2.7000	Anoksik
RE-8	0.6335	Anoksik	1.9264	Anoksik
RE-7	0.5666	Suboksik	1.2040	Suboksik
RE-6	0.4444	Oksik	2.0833	Anoksik
RE-5	0.5173	Suboksik	1.6578	Anoksik
RE-4	0.5833	Suboksik	0.5225	Oksik
RE-3	0.3054	Oksik	11.7272	Anoksik
RE-3/2	0.2029	Oksik	3.0000	Anoksik
RE-2	0.3819	Oksik	2.8857	Anoksik
Ara Kömür	0.2561	Oksik	1.3548	Anoksik
RE-1	0.4486	Oksik	1.0937	Suboksik
Alt Kömür	0.7302	Anoksik	10.3333	Anoksik

olduğu anoksik ortamlar  $O_2$ 'li ortamlara göre çok daha fazla U zenginleşmelerine sahiptir. Jeokimyasal yönden Th elementi U'a benzemekle birlikte ortamın redoks şartlarından nispeten etkilenmemektedir. Th elementi sucul ortamlarda genellikle çözünmeden kalır ve çoğunlukla da detritik taşınma yoluyla tortullara gönderilir. Bu nedenle Th redoks koşullarından etkilenmeden kararlı bir şekilde  $Th^{+4}$  olarak sistemde kalmaktadır (Wignall ve Twitchett 1996). Bu nedenle bazı araştırmacılar Th/U oranını paleoredoks koşullarını belirlemek için kullanmışlardır. Adams ve Weaver (1958)'e göre anoksik koşullarda çökelmiş olan tortullar için Th/U oranı 2'nin altında, düşük  $O_2$ 'li disoksik/suboksik koşullarda çökelmiş olan tortullarda 2-7 arasında değiştiğini ve  $O_2$ 'li ortam koşullarında çökelmiş olan tortullar içinde 7'den büyük olduğunu ifade etmişlerdir.

Th/U oranlarına göre İlgın sahası bitümlü kilitaş örneklerinin tamamının  $H_2S$ 'ce zengin ve sülfidik olan anoksik redoks ortam koşullarında depolandığı görülmektedir (Çizelge 4).

**Çizelge 4.** Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaş örneklerinin Th/U oranlarına göre çökeltme ortamı paleoredoks koşulları.

Örnek No	Th/U	Yorum
RE-14	0.91	Anoksik
RE-13	0.35	Anoksik
RE-12	0.09	Anoksik
RE-11	0.33	Anoksik
RE-10	1.91	Anoksik
RE-9	0.60	Anoksik
RE-8	0.48	Anoksik
RE-7	0.83	Anoksik
RE-6	0.52	Anoksik
RE-5	0.37	Anoksik
RE-4	0.48	Anoksik
RE-3	0.18	Anoksik
RE-3/2	0.75	Anoksik
RE-2	0.42	Anoksik
Ara Kömür	0.41	Anoksik
RE-1	0.91	Anoksik
Alt Kömür	0.35	Anoksik

Ernst (1970) ve Jones ve Manning (1994) ise güçlü indirgeme koşulu olan anoksik tortullardaki U/Th oranının 1.25'den büyük olduğunu, düşük  $O_2$ 'li olan disoksik/suboksik koşullarda çökelmiş tortullardaki U/Th oranının 0.75-1.25 arasında ve  $O_2$ 'ce zengin su koşullarında çökelmiş tortullarda ise U/Th oranının 0.75'den küçük olduğunu ifade etmişlerdir.

Yine İlgın sahası bitümlü kilitaş örneklerinin U/Th oranlarına göre redoks koşulları değerlendirildiğinde sadece RE-10 numaralı örneğin redoks koşulunun "Oksik" diğer tüm örneklerin redoks koşulunun ise "Anoksik" olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5).

Teng vd. (2005) ve Deng ve Qian (1993) ise  $AU = U - Th/3$  eşitliğine göre tortulların redoks koşullarını belirlemişlerdir. Bu araştırmacılara göre;  $AU = U - Th/3$  eşitliği güçlü indirgeme koşulu olan anoksik tortullarda 12'den büyük, yarı  $O_2$ 'li suboksik/disoksik tortullarda 5-12 arasında değişirken,  $O_2$ 'ce zengin su koşullarında ise 5'den küçüktür.

**Çizelge 5.** Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklerinin U/Th oranlarına göre çökeltme ortamı paleoredoks koşulları.

Örnek No	U/Th	Yorum
RE-14	1.09	Anoksik
RE-13	2.89	Anoksik
RE-12	11.73	Anoksik
RE-11	3.00	Anoksik
RE-10	0.52	Oksik
RE-9	1.66	Anoksik
RE-8	2.08	Anoksik
RE-7	1.20	Anoksik
RE-6	1.93	Anoksik
RE-5	2.70	Anoksik
RE-4	2.07	Anoksik
RE-3	5.45	Anoksik
RE-3/2	1.33	Anoksik
RE-2	2.36	Anoksik
Ara Kömür	1.35	Anoksik
RE-1	2.43	Anoksik
Alt Kömür	10.33	Anoksik

İlgin sahası bitümlü kilitaşı örneklerinin  $AU = U - Th/3$  eşitliğine göre  $O_2$ 'li ve yarı  $O_2$ 'li suboksik/disoksik ortam koşullarında depolandığı görülmektedir (Çizelge 6). Ancak incelenen örnekler için  $AU = (U - Th/3)$  ortalaması (5,24) olup, bu sonuca göre İlgin sahası bitümlü kilitaşlarının genel olarak suboksik/disoksik bir ortamda depolandığını söyleyebiliriz (Çizelge 6).

Bir elementin otojenik değerleri, o elementin toplam değerinden detritik kısmının çıkarılmasıyla belirlenir. Myers ve Wignall (1987) otojenik uranyum miktarını Th'la ilişkili olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmışlardır.

$$U_{\text{otojenik}} = U_{\text{toplam}} - Th_{\text{toplam}}/3 \quad (1)$$

Myers ve Wignall (1987) bu hesaplamalarında Th'u tümüyle detritik içerikli bir element olarak düşünmüşler ve Th/3 değerini de detritik U ile eşleştirmişlerdir.

Çalışma alanına ait bitümlü kayalık örneklerinde  $U_{\text{toplam}}$ ,  $Th_{\text{toplam}}$  ve  $Th_{\text{toplam}}/3$ 'e göre hesaplanan  $U_{\text{otojenik}}$  değerleri Çizelge 7'de,  $U_{\text{otojenik}}$  ve  $U_{\text{toplam}}$  dağılımı Şekil 14'de,  $U_{\text{toplam}}$  ve  $Th_{\text{toplam}}$  dağılımları da Şekil 15'de verilmiştir.

**Çizelge 6.** Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklerinin  $AU = U - Th/3$ 'a göre çökeltme ortamı paleoredoks koşulları.

Örnek No	$AU = U - Th/3$	Redoks Ortamı
RE-14	4.87	Oksik
RE-13	8.80	Suboksik/Disoksik
RE-12	4.53	Oksik
RE-11	4.0	Oksik
RE-10	4.0	Oksik
RE-9	9.0	Suboksik/Disoksik
RE-8	8.73	Suboksik/Disoksik
RE-7	3.93	Oksik
RE-6	5.0	Suboksik/Disoksik
RE-5	4.20	Oksik
RE-4	3.87	Oksik
RE-3	8.60	Suboksik/Disoksik
RE-3/2	4.20	Oksik
RE-2	6.73	Suboksik/Disoksik
Ara Kömür	0.36	Oksik
RE-1	4.67	Oksik
Alt Kömür	3.73	Oksik

Çizelge 7 ve Şekil 14, 15 incelendiğinde Harmanyazı Formasyonuna ait bitümlü kilitaşı örneklerinin tamamında  $U_{\text{otojenik}}$  değerleri oldukça yüksek olup, 2.10 - 12.5 arasında değişmektedir. Detritik kaynaklı bir element olan Th OM ile hiçbir ilişki kurmaz ve çoğunlukla da  $O_2$ 'li su koşullarında çökelmiş tortullarda zenginleşir. İncelenen örneklerde  $U_{\text{otojenik}}$ 'deki yüksek değerler göl ortamına Th girişinin U'a göre daha az olduğunu göstermekte olup, yüksek  $U_{\text{otojenik}}$  değerleri de İlgin paleo-göl ortamında "Güçlü İndirgeme Koşulunun" hâkim olduğu anoksik şartların bulunduğu işaret etmektedir.

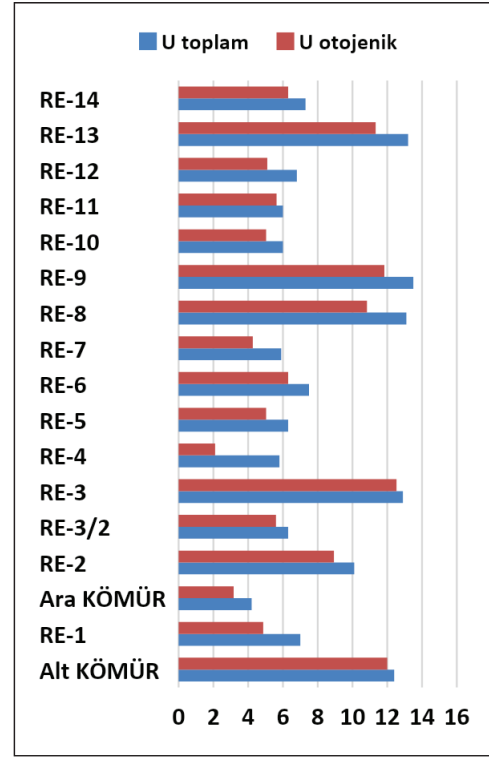
## 5. Tartışma

Sülfidik olan anoksik ortamlar OM'nin depolanması ve korunması açısından mükemmel şartlara sahiptir. Çünkü,  $H_2S$ 'ce zengin bu ortamlarda  $O_2$ 'nin yokluğu veya sifıra yakın değerlerde olması OM'nin mükemmel şekilde korunmasını ve tortullarda zenginleşmesini sağlar. İlgin sahasında yapılan ÖSK'dan derlenen örneklerdeki %TOC değerleri 14.52-51.19 arasında değişmekte olup, ortalaması 33.35'dir. Buda bize İlgin sahasında bitümlü kilitaşlarının depolandığı

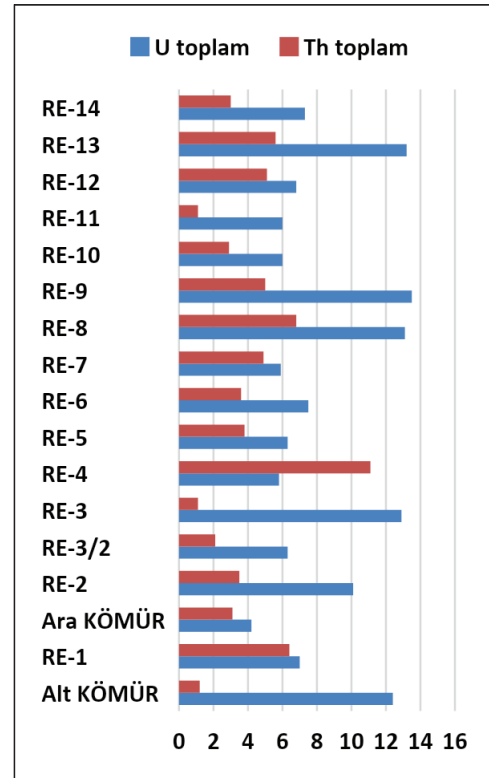
**Çizelge 7.** Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklere ait  $U_{\text{otojenik}}$  değerleri (değerler ppm dir).

Örnek No	$U_{\text{toplaml}}$	$Th_{\text{toplaml}}$	$Th_{\text{toplaml}}/3$	$U_{\text{otojenik}} = \frac{U_{\text{toplaml}} - Th_{\text{toplaml}}/3}{Th_{\text{toplaml}}/3}$
RE-14	7.3	3	1	6.3
RE-13	13.2	5.6	1.866	11.333
RE-12	6.8	5.1	1.7	5.1
RE-11	6	1.1	0.366	5.633
RE-10	6	2.9	0.966	5.033
RE-9	13.5	5	1.666	11.833
RE-8	13.1	6.8	2.266	10.833
RE-7	5.9	4.9	1.633	4.266
RE-6	7.5	3.6	1.2	6.3
RE-5	6.3	3.8	1.266	5.033
RE-4	5.8	11.1	3.7	2.1
RE-3	12.9	1.1	0.366	12.533
RE-3/2	6.3	2.1	0.7	5.6
RE-2	10.1	3.5	1.166	8.933
Ara Kömür	4.2	3.1	1.033	3.166
RE-1	7	6.4	2.133	4.866
Alt Kömür	12.4	1.2	0.4	12

paleo-göl Şartlarının oldukça sülfidik/indirgen ve anoksik olduğuna işaret eder. Yine, İlgın sahasında yapılan ÖSK'dan derlenen örneklere ait XRD grafiği paternlerinde de görüleceği üzere her iki örnekte de anoksik ortamların en önemli işaretçisi olan pirit ( $FeS_2$ ) mineralinin görülmesi (Şekil 10A,B) yine İlgın sahasında bitümlü kilitaşlarının depolandığı paleo-göl Şartlarının sülfidik anoksik koşullar olduğunu göstermektedir. Ayrıca, sahadan derlenen tüm örneklere S element değerleri 17698-116666 ppm arasında değişmekte olup, ortalama 61400,7 ppm olması da depolanma ortamının aşırı sülfidik ve indirgen olduğunun bir başka göstergesidir. Yine, incelenen örneklere ait Fe ve S elementleri arasındaki çok güçlü ( $r= 0.9297$ ) korelasyon ilişkisi de Fe'nin ortamda Pirit ( $FeS_2$ ) minerali Şeklinde çökeliş olduğuna işaret eder. Öte yandan, anoksik ortamların bir başka temsilcisi olan Mo elementinin de S ile olan kuvvetli korelasyon ( $r=0.7295$ ) ilişkisinde, yine Mo'nin ortamda Molibdenit ( $MoS_2$ ) minerali Şeklinde çökeliş olduğunu ve İlgın paleo-göl ortamının redoks Şartlarının  $H_2S$  bakımından oldukça



**Şekil 14.** Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklere ait  $U_{\text{otojenik}}$  ve  $U_{\text{toplaml}}$  dağılımı.



**Şekil 15.** Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklere ait  $U_{\text{toplaml}}$  ve  $Th_{\text{toplaml}}$  dağılımı.

zengin, sülfidik anoksik koşullar olduğuna işaret eder. Aşağıdaki bölümde de bu çalışmaya konu olan redoksa duyarlı elementlerin davranışları ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

### **Kobalt (Co)**

Çalışma sahası bitümlü kilitaşlarında Co'nun TOC ile olan çok zayıf ( $r=0.0768$ ) korelasyon ilişkisi Co'nun su kütlesinden organik madde ile sapropele difüzyonunda ve tortulda zenginleşmesinde OM'nin ve hümik asitlerdeki organometalik ligandların etkili olmadığına işaret etmektedir (Şekil 6). Yine, Co'nun S ile olan orta derecedeki korelasyon ( $r=0.5140$ ) ilişkisi de Co'nun çökeliminde ortamın sülfidik ve  $H_2S$ 'li olduğuna ve CO'nun kobalt sülfür ( $CoS$ ) ve kobalt sülfat ( $CoSO_4$ ) şeklinde çökelmiş olduğuna işaret etmektedir (Şekil 12).

### **Nikel (Ni)**

İncelenen örneklerde Ni'nin %TOC ile ( $r=0.0022$ ) olan çok zayıf korelasyonu Ni'nin bitümlü kilitaşı örneklerinde zenginleşmesi sırasında %TOC'la herhangi bir ilişkisinin olmadığını belirtir (Şekil 5). Öte yandan incelenen örneklerde Ni'nin S ile olan çok zayıf ( $r= -0.1217$ ) korelasyon ilişkisi de Ni'nin sapropelik çamurlarda zenginleşmesi sırasında NiS formunu oluşturmadığı gibi, piritte de katılmadığını göstermektedir (Şekil 12).

### **Bakır (Cu)**

Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü örneklerde Cu'nun %TOC ile olan zayıf korelasyon ( $r=0.37433111$ ) ilişkisi Cu'nun su kütlesinden organik madde ile sapropele difüzyonunda ve tortulda zenginleşmesinde hümik asitlerde organometalik ligandlar şeklinde çökeliminin çok önemsiz olduğuna işaret eder (Şekil 6). Yine, Cu'nun Fe ( $r=0.2201$ ) ve Mn'la ( $r= -0.5628$ ) olan çok zayıf korelasyonları Cu'nun su kütlesinden Mn-Fe oksihidroksitler ile sapropele difüzyonunda ve zenginleşmesinde Mn-Fe oksihidroksitlerin hiçbir öneminin olmadığını göstermektedir (Şekil 11,13). Ayrıca, Cu'nun S'le ( $r= 0.2904$ ) olan zayıf korelasyonu da Cu'nun tortulda CuS ya da  $Cu_2S$  şeklinde bileşikler yapmadığını ve ayrıca piritte de katılmadığını göstermektedir (Şekil 12).

### **Çinko (Zn)**

İncelenen bitümlü kilitaşı örneklerinde Zn'nun %TOC ile olan çok zayıf korelasyon ( $r= 0.0814$ ) ilişkisi, Zn'nun çökeliminde OM'nin etkili olmadığına ve hümik asitlerdeki organometalik ligandlar şeklinde çökeliminin bulunmadığına işaret eder (Şekil 5). Yine, incelenen örneklerde Zn'nun Fe ile ( $r= -0.1424$ ) çok zayıf bir korelasyonunun olması Zn'nun sapropelde zenginleşmesinde Fe oksihidroksitlerin yanında

piritin de etkisinin olmadığını gösterir (Şekil 11). Öte yandan Zn'nun Mn ile ( $r= -0.1638$ ) olan çok zayıf bir korelasyonu da Zn'nun su kütlesinden Mn-Fe oksihidroksitler ile sapropele difüzyonunda ve sapropelde zenginleşmesinde yine hiçbir etkisinin olmadığını göstermektedir (Şekil 13). Ayrıca, incelenen örneklerde Zn'nun S ( $r= -0.1358$ ) ve Fe ile ( $r= -0.1424$ ) olan çok zayıf korelasyon ilişkisi de Zn'nun piritle birlikte çökelmediği gibi bağımsız otejenik sfalerit ( $ZnS$ ) minerali olarak da çökelmediğini gösterir (Şekil 11,12).

### **Vanadyum (V)**

Ilgın sahasına ait örneklerde V'un %TOC ile çok zayıf korelasyon ( $r=0.1249$ ) ilişkisi V'un çökeliminde OM'nin etkili olmadığına ve hümik asitlerdeki organometalik ligandlar şeklinde çökeliminin bulunmadığını gösterir (Şekil 6). Öte yandan, bu çalışmadaki pekçok veriye göre ispatlanmış olan Ilgın paleo-göl ortamındaki güçlü sülfidik indirgenme koşulları ve ortamdaki yüksek  $H_2S$  varlığı, V elementinin sapropelik çökellerde muhtemelen katı oksit ( $V_2O_3$ ) veya hidroksit ( $V(OH)_3$ ) olarak zenginleşmiş olduğunu düşündürmektedir.

### **Molibden (Mo)**

Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü kilitaşı örneklerinde Mo elementi ve %TOC arasındaki ( $r = 0.0583$ ) çok zayıf korelasyon ilişkisi, Mo'nin su kolonundaki Molibdat ( $MoO_4^{2-}$ ) şeklindeki formunun tortul-su ara katmanına taşınmasının hümik asitlerdeki organometalik ligandlar şeklinde olmadığını gösterir (Şekil 5). Öte yandan, incelenen örneklerde Mo'nin Fe ( $r=0.722782$ ) ve S ( $r=0.72955$ ) ile olan çok güçlü korelasyon ilişkileri ise depolanma ortamının sülfidik ve  $H_2S$  bakımından zengin olduğuna işaret ederken, Mo'nin de sapropelik çamurlar içerisinde Ferrimolibdit ( $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 8H_2O$ ) ve Molibdenit ( $MoS_2$ ) mineralleri şeklinde bileşiklerinin olduğuna ve aynı zamanda da Mo çökeliminde pirit etkisinin yanında Fe oksihidroksit partiküllere olan adsorpsiyonunun da etkili olduğuna işaret eder (Şekil 11). Diğer yandan, incelenen örneklerde Mo'nin Mn'la ( $r= -0.4967$ ) olan çok zayıf korelasyonu, Mo'nin

su kütlesinden sapropele difüzyonunda Mn oksihidroksit partiküllere adsorpsiyonunun etkili olmadığını göstermektedir (Şekil 13).

### **Uranyum (U)**

Ilgın sahası bitümlü kilitaşı örneklerinde U elementinin %TOC ile olan çok zayıf ( $r = -0.0340$ ) korelasyonu, U'nun su kütlesinden sapropele difüzyonunda ve sapropelde zen-

ginleşmesinde hümik asitlerdeki organometalik ligantların etkisinin olmadığını göstermektedir (Şekil 5).

## 6. Sonuçlar

Bitümlü kilitaşı örneklerinde Mo, U, Ni ve Zn'nun %TOC ile korelasyon ilişkisi incelendiğinde Mo'nin %TOC ile ( $r=0.529$ ) orta derecedeki korelasyonu Mo'nin su kütlesinden sapropele difüzyonunda ve zenginleşmesinde OM'nin kısmen hümik asitlerdeki organometalik ligandlar şeklinde etkili olduğunu göstermektedir. %TOC'nun U ( $r=0.083$ ), Ni ( $r= -0.030$ ) ve Zn ile ( $r= 0.216$ ) çok zayıf ve zayıf korelasyonları ise U, Ni ve Zn'nun su kütlesinden sapropele difüzyonunun hümik asitlerdeki organometalik ligandlar şeklinde olmadığını gösterir (Şekil 4).

İncelenen örneklerde %TOC'un V ( $r=0.124936$ ), Cu ( $r= -0.230$ ) ve Co ile ( $r=0.0768$ ) olan çok zayıf ve zayıf korelasyonları bu elementlerin göl suyundan sapropele difüzyonunda organik maddenin hiç bir rolünün olmadığına işaret etmektedir (Şekil 5).

Ilgın sahası bitümlü kilitaşı örneklerinde Fe'nin Al ile çok zayıf ( $r= -0.19025$ ) bir korelasyon ilişkisi kurması Fe'nin incelenen örneklerde kil mineral fazında olmadığını, öte yandan Fe ve S elementleri arasındaki çok güçlü ( $r= 0.929789$ ) korelasyon ilişkisi ise Fe'nin örneklerde sülfür fazında olduğunu ve pirit ( $FeS_2$ ) şeklinde çökelmiş olduğunu göstermektedir.

Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü kilitaşı örneklerinde Fe'in Cu ( $r= 0.284197$ ), V ( $r= -0.18663$ ), Cr ( $r= -0.15157$ ), U ( $r= 0.204503$ ), Ni ( $r= 0.029961$ ) ve Zn ile ( $r= -0.14246$ ) olan çok zayıf ve zayıf korelasyon ilişkileri bu elementlerin su kütlesinden sapropele difüzyonunda piritin etkisinin olmadığını gösterirken, Fe'in Co ile ( $r= 0.535261$ ) orta ve Mo ile de ( $r= 0.722782$ ) güçlü korelasyon ilişkisi ise Co ve Mo'nin su kütlesinden sapropele difüzyonunda ve zenginleşmesinde piritin etkisinin olduğunu göstermektedir.

İncelenen bitümlü kilitaşı örneklerinde S ile Co arasında orta ( $r= 0.476241$ ), Mo ile de ( $r=0.72955$ ) kuvvetli bir korelasyon ilişkisi varken; S'ün Ni ( $r= -0.1217$ ), V ( $r= -0.17716$ ), Zn ( $r= -0.35454$ ), Cu ( $r= 0.29045$ ) ve U ( $r=0.302831$ ) ile çok zayıf ve zayıf bir korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir. Bu durum sadece Co ve Mo'nin sapropel çamurlarına CoS ve  $MoS_2$  şeklinde difüzyonlarının olduğunu; öte yandan, Cu, Zn, Ni, U ve V elementlerinin ise su kütlesinden sapropele sülfid şeklinde difüzyonlarının ve zenginleşmelerinin olmadığını göstermektedir.

Bitümlü kilitaşı örneklerinde Mn'in Cu ( $r= -0.56285$ ), Zn ( $r= -0.16391$ ), Ni ( $r= -0.31868$ ) V ( $r= -0.24324$ ), U ( $r=$

$-0.14227$ ), Co ( $r=-0.37859$ ) ve Mo ile ( $r= -0.6006$ ) çok zayıf korelasyon ilişkileri vardır. Bu durum mangan oksit-hidroksitlerin Cu, Zn, Ni, V, U ve Mo elementlerinin göl suyundan tortul içerisine difüzyonlarında ve elementlerin sapropelde zenginleşmelerinde hiçbir rolünün olmadığını ifade eder.

RE-1 ve RE-3/2 numaralı bitümlü kilitaşı örneklerinin tüm kayaç XRD grafiği paternlerinde Fersmite:(Ca,Ce,Na)  $(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_6$ , Jips:  $Ca(SO_4) \cdot 2(H_2O)$  ve Kalsit:  $(CaCO_3)$  ve Pirit:  $(FeS_2)$  mineralleri hakimdir. Bu mineraller, bitümlü kilitaşı örneklerinin depolanması esnasında ortamının redoks şartlarının kısmen  $O_2$ 'li disoksik/suboksik ve çoğunlukla sülfidik anoksik koşullarda olduğuna işaret eder.

Örneklerinin Th/U oranlarına göre redoks koşulları değerlendirildiğinde Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü kilitaşı örneklerinin tamamının  $H_2S$ 'ce zengin ve sülfidik olan anoksik redoks ortam koşullarında depolandığı anlaşılmaktadır.

Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü kilitaşı örneklerinin U/Th oranlarına göre redoks koşulları değerlendirildiğinde ise sadece RE-10 numaralı örneğin redoks koşulu "Oksik" çıkarken diğer tüm örneklerin redoks koşulu ise Anoksik'tir.

Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü kilitaşı örneklerinin  $AU = U - Th/3$  eşitliğine göre oksijenli ve yarı oksijenli/suboksik/disoksik ortam koşullarında depolandığı görülmektedir. Ancak incelenen örnekler için  $AU = (U - Th/3)$  ort ortalaması (5,24) olup, bu sonuca göre genel olarak Ilgın sahası bitümlü kilitaşlarının yarı oksijenli/suboksik/disoksik ortam koşullarında depolandığını söyleyebiliriz.

**Teşekkür:** Yazarlar, bu makaleyi eğitim-öğretimindeki 90. yıl münasebetiyle (1934-2024) Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ne (Ankara Jeoloji) ithaf ederler. Bu çalışmada incelenen örneklerde ana ve iz element analizleri A.Ü. YEBİM Araştırma Merkezinde ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) model cihaz kullanılarak yapılmış olup kendilerine teşekkür ederiz.

**Yazar katkıları:** A. Sarı: çalışmayı planlamış, tasarlamış, veri toplanmasına yardımcı olmuş, verileri yorumlamış ve makalenin yazılmasına katkıda bulunmuştur. K. Ismayılzada: Çalışma hakkında verileri toplamış, analiz etmiş, yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur. S. Akıska: Sonuçları yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur. F. Erol: Sonuçları yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur.

## 7. Kaynaklar

- Adams, JAS., Weaver, CE. 1958.** Thorium to uranium ratios as indications of sedimentary processes: Example of concept of geochemical facies. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 42: 387-430. Doi: 10.1306/0BDA5A89-16BD-11D7-8645000102C1865D
- Algeo, T.J., Maynard, J.B. 2004.** Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206: 289-318. Doi: 0.1016/j.chemgeo.2003.12.009
- Algeo, T.J., Rowe H. 2012.** Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data. *Chemical Geology*, 324-325: 6-18. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.09.002
- Berryman, R.R. 2008.** Constraints on development of anoxia through geochemical facies mapping of Devonian black shales in the Midcontinent: Master of Science Thesis, Oklahoma State University.
- Brumsack, H.J. 2006.** The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232: 344-361. Doi: 10.1016/j.palaeo.2005.05.011
- Calvert, SE., Pedersen, T.F. 1993.** Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.*, 113: 67 - 88. Doi: 10.1016/0025-3227(93)90150-T
- Canfield, DE. 1994.** Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chem. Geol.*, 114: 315 - 329. Doi: 10.1016/0009-2541(94)90061-2
- Cruse, A., Lyons, T. 2004.** Trace metal record of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. *Chem. Geol.*, 206: 319-345. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.010
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D. 1996.** Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 145: 65-78. Doi: 10.1016/S0012-821X(96)00204-X
- Dean, WE., Gardner, J.V., Piper, DZ. 1997.** Inorganic geochemical indicators of glacial -interglacial changes in productivity and anoxia of the California continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 4507 - 4518. Doi: 10.1016/S0016-7037(97)00237-8
- Dean, WE., Piper, DZ., Peterson, LC. 1999.** Molybdenum accumulation in Cariaco basin sediment over the past 24 k.y.: a record of water-column anoxia and climate. *Geology*, 27: 507-510. Doi: 10.1130/0091-7613(1999)027<0507:MAICBS>2.3.CO;2
- Deng, HW., Qian, K. 1993.** Analysis on sedimentary geochemistry and environment, Science Technology Press, Gansu: 15-85 (in Chinese).
- Ekwunife, IC. 2017.** Assessing MudroK characteristics, high-resolution chemostratigraphy, and sequence stratigraphy of the Woodford Shale in the Mcalister Cemetery Quarry, Ardmore Basin, Oklahoma. Master of Science Thesis, University of Oklahoma.
- Engin, H. 2013.** Kürnüç (Göynük/Bolu) bitümlü şeyllerinin redoksa duyarlı iz element incelemeleri, Ankara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 147 s. Yayımlanmamış.
- Ernst, TW. 1970.** Geochemical facies analysis, Elsevier, Amsterdam, 152 p.
- Hatch, JR., Leventhal, JS. 1992.** Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chem. Geol.*, 99: 65-82. Doi: 10.1016/0009-2541(92)90031-Y
- Huerta-Diaz, MA., Morse, JW. 1992.** Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2681-2702. Doi: 10.1016/0016-7037(92)90353-K
- Hüseyinca, MY., Eren, Y. 2007.** İlgin (Konya) kuzeyinin stratigrafisi ve tektonik evrimi. *S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, 23: 1-2.
- Jones, B., Manning, DAC. 1994.** Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, 111: 111-129. Doi: 10.1016/0009-2541(94)90085-X
- Karayiğit, AI., Akgün, F., Gayer, RA., Temel, A. 1999.** Quality, Palynology, And Paleoenvironmental Interpretation of The İlgin Lignite, Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 38: 219-236. Doi: 10.1016/S0166-5162(98)00015-9
- Koralay, DB., Sarı, A. 2013.** Redox Conditions and Metal-Organic Carbon Relations of Eocene Bituminous Shales (Veliler/Mengen-Bolu/Turkey). *Energy Sources, Part A*, 35(17), 1597-1607. Doi: 10.1080/15567036.2011.551917
- Marolf, NJ. 2014.** Redox sensitive trace elements document chemical depositional environment and post-depositional oxidation of the Ediacaran Biri Formation, southern Norway. Master of Science Thesis, Colorado State University, Department of Geosciences, Colorado.
- McManus, J., Berelson, WM., Klinkhammer, GP., Hammond, DE., Holm, C. 2005.** Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 95-108. Doi: 10.1016/j.gca.2004.06.023
- Morford, JL., Emerson, S. 1999.** The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(11-12): 1735-1750. Doi: 10.1016/S0016-7037(99)00126-X

- Morford, J.L., Russell, A.D., Emerson, S., 2001.** Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. *Mar. Geol.*, 174: 355-369. Doi: 10.1016/S0025-3227(00)00160-2
- Myers, K.J., Wignall, P.B. 1987.** Understanding Jurassic Organic-rich Mudrocks—New Concepts using Gamma-ray Spectrometry and Palaeoecology: Examples from the Kimmeridge Clay of Dorset and the Jet Rock of Yorkshire. *Marine Clastic Sedimentology*, 172-189.
- Neumeister, S., Algeo T.J., Bechtel, A., Gawlick H.J., Gratzner, R., Sachsenhofer, R.F. 2016.** Redox conditions and depositional environment of the Lower Jurassic Bächental bituminous marls (Tyrol, Austria). *Austrian Journal of Earth Sciences*, 109(2): 142-156. Doi: 10.17738/ajes.2016.0010
- Pailler, D., Bard, E., Rostek, F., Zheng, Y., Mortlock, R., van Geen, A. 2002.** Burial of redox-sensitive metals and organic matter in the equatorial Indian Ocean linked to precession. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 849 – 865. Doi: 10.1016/S0016-7037(01)00817-1
- Passier, H.F., De Lange, G.J. 1998.** Sedimentary sulfur and iron chemistry in relation to the formation of Eastern Mediterranean sapropels. A.H.F Robertson, K.C. Emeis, C. Richter, A. Camerlenghi [eds.], *Proc. ODP, Sci. Results*, 160: College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 249–259.
- Riquier, L., Tribovillard, N., Averbuch, O., Devleeschouwer, X., Riboulleau, A. 2006.** The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): Two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms. *Chemical Geology*, 233: 137–155. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.021
- Rivas-Sanchez, M.L., Alva-Valdivia, L.M. Arenas-Alatorre, J., Urrutia-Fucugauchi, M., Ruiz-Sandoval, M., Ramos-Molina, M.A. 2006.** Berthierine and chamosite hydrothermal: genetic guides in the Pena Colorada magnetite-bearing ore deposit, Mexico. *Earth Planets Space*, 58: 1389–1400. Doi: 10.1186/BF03352635
- Sageman, B.B., Murphy, A.E., Werne, J.P., Ver Straeten, C.A., Hollander, D.J., Lyons, T.W. 2003.** A tale of shales: The relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, 195(1-4), 229-273. Doi: 10.1016/S0009-2541(02)00397-2
- Sarı, A., Arslan, Ö. 2019.** Redoks Duyarlı Elementlerin İndirgen Ortamlardaki Jeokimyasal Davranışlarına Türkiye'den Bir Örnek: Bozcakhöyük (Seyitömer/Kütahya) Sahası Bitümlü Kayaçlar. *Mühendislik ve Yer Bilimleri Dergisi*, 4(2): 14-39.
- Sarı, A., Döner, Z., Koca, D., Aliyev, S.A. 2016.** Source rock characteristics of Eocene bituminous shales and the effect of redox conditions on source rock potential, Nallıhan (Ankara) Central Anatolian Basin. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 38(2): 227–235. Doi: 10.1080/15567036.2012.669811
- Sarı, A., İsmayılzada, K., Pehlivanlı, B.Y., Erol, F. 2023.** The Relationship between Depositional Processes and Biological Productivity of Bituminous Claystones: İlgin (Konya) Field. *General Topics in Geology and Earth Sciences 1. Chapter II*. pp. 23-40.
- Sarı, A., Koca, D. 2012.** Jura - Kretase yaşlı Akkuyu Formasyonunun (Orta Toroslar/ Türkiye) provenans, tektonik ve redoks koşullarına bir yaklaşım. *MTA Dergisi*, 144: 51-73.
- Sarı, A., Pehlivanlı B.Y., Koca, D., Koç, Ş. 2010.** During Triassic Paleoredox and Provenance Investigation of Rich Organic Matter Tarasçı Formation (Middle Taurus / Turkey). *Electronic Letters on Science & Engineering*, 6(1), 9-24.
- Scott C., Lyons T.W., Bekker A., Shen Y., Poulton S.W., Chu X., Anbar, A.D. 2008.** Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 452: 456–459. Doi: 10.1038/nature06811
- Scott, C., Lyons, T.W. 2012.** Contrasting Molybdenum Cycling and Isotopic Properties in Euxinic versus Non-Euxinic Sediments and Sedimentary Rocks: Refining the Paleoproxies. *Chemical Geology*, 324-325: 19-27. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.012
- Teng, G.E., Hui, L.W., Xu, Y.C., Chen, J.F. 2005.** Correlative study on parameters of inorganic geochemistry and hydrocarbon source rocks formative environment. *Adv Earth Sci.*, 20(2): 193-200. Doi: 10.11867/j.issn.1001-8166.2005.02.0193
- Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. 2006.** Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232: 12-32. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012
- Tyson, R.V. 1995.** *Sedimentary Organic Matter*. Chapman & Hall, London. 615 pp.
- Tyson, R.V., Pearson, T.H. 1991.** Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia: An Overview. *Geological Society of London Special Publication*, 58: 1-24. Doi: 10.1144/GSL.SP.1991.058.01.01
- Van Cappellen, P., Ingall, E.D. 1994.** Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: a model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 9(5): 677-692. Doi: 10.1029/94PA01455

- Vosoughi Moradi, A., Sarı, A. Akkaya, A. 2016.** Paleoredox reconstruction of bituminous shales from the Miocene Hançili Formation, Çankırı-Çorum Basin, Turkey: Evaluating the role of anoxia in accumulation of organic-rich shales. *Marine and Petroleum Geology*, 78: 136-150. Doi: 10.1016/j.marpetgeo.2016.09.012
- Wignall, PB. 1994.** Black Shales. Clarendon Press, Oxford. 127 pp.
- Wignall, PB., Twitchett, RJ. 1996.** Oceanic Anoxia and the End Permian Mass Extinction. *Science, New Series*, 272(5265): 1155-1158. Doi: 10.1126/science.272.5265.1155
- Yarincik, KM., Murray, RW., Lyons, TW., Peterson, LC., Haug, GH. 2000.** Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 15: 593-604. Doi: 10.1029/1999PA000401