Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 31(3), 452-461, 2025

Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi

Pamukkale University Journal of Engineering Sciences

Ilgın (Konya KB'sı) sahası Miyosen yaşlı bitümlü kiltaşlarında silisyumun kaynak incelemesi

Source investigation of silicon in Miocene aged bituminous claystones of Ilgın (NW of Konya) area

Ali Sarı[1], *Kamal Ismayılzada*[2], *Elif Akıska*[1*], *Fuat Erol*[3]

[1]Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
sari@eng.ankara.edu.tr, egunen@eng.ankara.edu.tr
[2]Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
kamalzadaoil@gmail.com
[3]Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
fuaterol18@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 05.02.2024 Düzeltme Tarihi/Revision: 21.07.2024 doi: 10.5505/pajes.2024.44349
Kabul Tarihi/Accepted: 09.09.2024 Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Ilgın sahasındaki organik maddece zengin (%TOC, ortalama 31.24) olan bitümlü kiltaşları üst kömür tabakasının üzerinde yer alır. Bitümlü kayaçlardaki organik madde zenginliği üst su kolonundaki biyolojik üretkenliğin bir göstergesidir. Sedimanter kayaçlardaki kuvars (SiO_2) hem detritik, hem de biyolojik kaynaklı olabilir. Detritik kuvars (SiO_2) silttaşları ve kumtaşlarındaki kuvars minerali ile ilişkili olup, organik madde korunumu ve zenginleşmesi için olumsuzluk teşkil eder. Biyolojik silisyum (SiO_2) ise üst su kolonundaki planktonik canlılar için bir besin maddesi olan P ile birlikte biyolojik üretkenliğin bir göstergesidir. Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde Si/Al; Zr/Nb ve Ti/Al'dan farklı bir trend izlemektedir. İncelenen örneklerde, SiO_2'in Zr ile çok zayıf (r= 0.1148) ve Al ile de zayıf korelasyon (r=0.290117) ilişkisi vardır. Bitümlü kiltaşı örneklerinde Si/Zr oranı (1.49-12.32) ortalaması: 5.71'dir; bu oran PAAS standardına göre (Si/Zr oranı 0.31) oldukça yüksektir. Ayrıca, örneklerdeki P/Al ile Si/Zr oranının yakın ilişkisi ve benzer artış eğilimleri, kayaçlardaki Silis'in kaynağının biyolojik olduğunu ve gölün üst su sütununda biyolojik verimliliğin de oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Ilgın sahası, Bitümlü kiltaşı, Biyolojik üretkenlik, Biyolojik silisyum.

Abstract

Bituminous claystones in the Ilgın area, which are rich in organic matter (%TOC, average 31.24), are located above the upper coal layer. The abundance of organic matter in bituminous rocks serves as an indicator of biological productivity within the upper water column. Quartz (SiO_2) in sedimentary rocks can be originated from both detrital and biological origin. Detrital quartz (SiO_2) is associated with the quartz mineral found in siltstones and sandstones, posing a detrimental impact on the preservation and enrichment of organic matter. Biological silica (SiO_2) serves an indicator of biological productivity, along with a presence of phosphorus (P), which acts a nutrient for planktonic organisms inhabiting the upper water column. In bituminous claystone samples from the Ilgın area, the Si/Al demonstrates a different trend compared to Zr/Nb and Ti/Al. In the examined samples, SiO2 exhibits a very weak correlation with Zr(r=0.1148) and a weak correlation with Al (r=0.290117). The average Si/Zr ratio (1.49-12.32) in bituminous claystone samples is 5.71; This ratio is significantly exceeds the PAAS standard (Si/Zr ratio 0.31). In addition, the close relationship between P/Al and Si/Zr ratios in the samples, as well as similar increasing trends suggest that the source of Silica in the rocks is biological, indicating notably high biological productivity within the upper water column of the lake.

Keywords: Ilgın field, Bituminous claystone, Biological productivity, Biological silica.

1 Giriş

İnceleme alanı Konya ilinin kuzeybatısında bulunan Ilgın kömür havzasında yer almakta olup (Şekil 1), havzada kömürlerin alt damar ve üst damar olarak iki ana tabaka şeklinde çökeldiği görülmektedir. Organik maddece zengin olan bitümlü kiltaşları sahada üst kömür tabakasının oluşumunun tamamlamasından sonra derinleşen göl ortamında çökelmiştir. Ilgın kömürlerinin göl kenarında bulunan bataklık ortamında ve yarı tropikal iklim koşullarında geliştiği önerilmiş ve fosil içeriklerine göre de yaşının Orta Miyosen (Orta Serravaliyen) olduğunu tespit edilmiştir [1].

Araştırmacılar, Ilgın sahası kömürlerinin ve kömürlerle ilişkili olan killerin köken ve ortamsal yorumlamalarında kömür oluşumu sırasında ortamın zaman zaman tatlı, zaman zaman da acı su karakterine sahip olduğunu ancak kömür oluşumu sonrasında gölün tamamen acı su özelliği kazandığını belirtmişlerdir [2]. Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde yapılan paleo-tuzluluk incelemelerinde de Sr/Ba (1.32-5.24) oranı ortalama 2.870 olup, bitümlü kiltaşı örneklerinin çökelimi esnasında göl suyunun tamamen tuzlu olduğu belirlenmiştir [3].

Bu makalede kullanılan stratigrafik istif "General Topics in Geology and Earth Sciences 1 (Chapter II)" [4] kitap bölümünden alınmıştır. İnceleme alanında stratigrafik olarak Paleozoyik temel üzerindeki Mesozoyik yaşlı birimler açılı uyumsuz olarak alttan üste doğru şu şekilde sıralanır [5]; en altta Alt Triyas yaşlı fillit, metakumtaşı ve metakonglomeralardan oluşan Bahçecik formasyonu ile yine aynı yaşlı sarımsı-pembemsi renklerden oluşan metakırıntılı-metakarbonat ardalanmalı Ertuğrul formasyonu yer almaktadır.

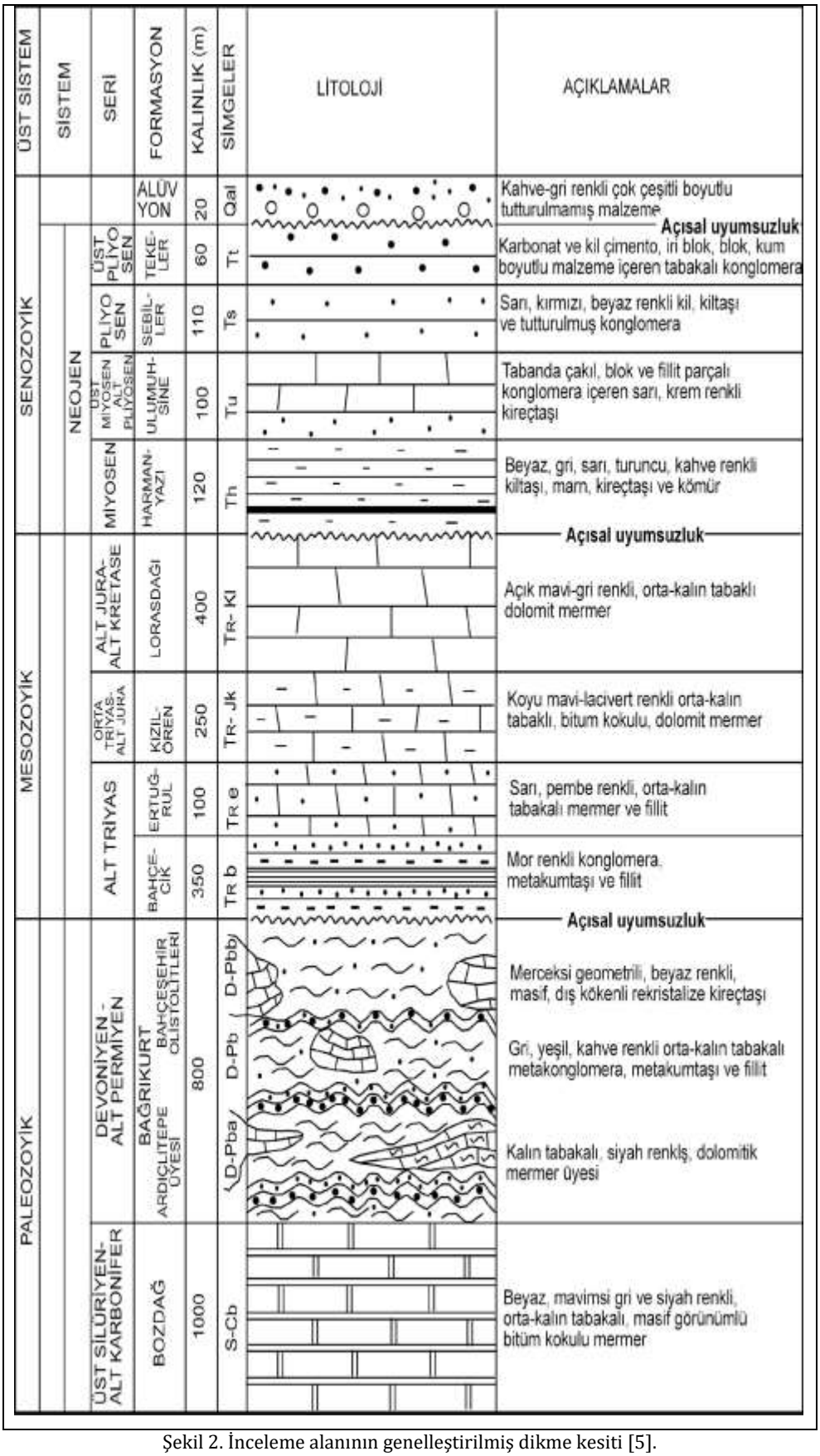
Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi
Pamukkale University Journal of Engineering Sciences

Şekil 1. İnceleme alanı lokasyon haritası.

Figure 1. Location map of the investigated area.

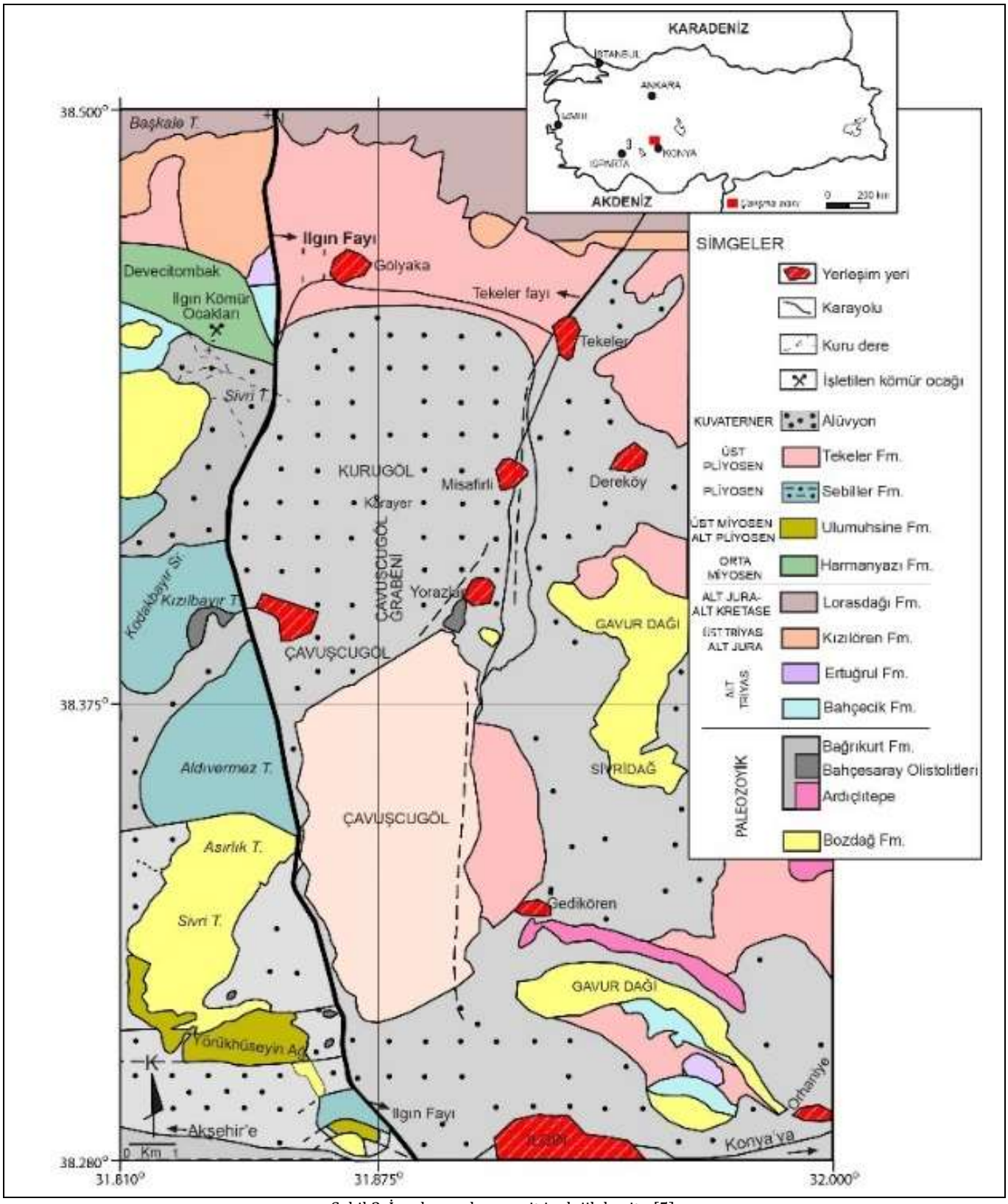
Bu birimlerin üzerinde Orta Triyas-Alt Jura yaşlı siyah-lacivert renkli ve bitüm kokulu dolomitlerden oluşan Kızılören formasyonu, onun üzerinde ise Alt Jura-Alt Kretase yaşlı kalsitik dolomit ve açık gri dolomitlerden oluşan Lorasdağı formasyonu bulunur. Tüm bu formasyonların üzerinde yine açılı uyumsuzlukla Neojen yaşlı birimler yer almakta olup bunlar da alttan üste doğru; (1) marn, bitümlü kiltaşı ve kömürden oluşan Orta Miyosen (Orta Serravaliyen) Harmanyazı formasyonu; (2) tabanında kırmızı renkli konglomera ile başlayan ve üst seviyelerde krem renkli kireçtaşlarına geçiş yapan Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı Ulumuhsine formasyonu, (3) genellikle kırmızı renkli kiltaşı, konglomera ve farklı boyutlu malzemelerden oluşan Pliyosen yaşlı Sebiller formasyonu ile (4) karbonat ve demir çimentolu, farklı büyüklüklere sahip kireçtaşı ve dolomit parçalarından oluşan Üst Pliyosen-Kuvaterner yaşlı Tekeler formasyonu yer alır [5]. Neojen yaşlı formasyonlar üzerinde ise en genç birim olarak güncel alüvyonlar bulunur (Şekil 2, 3).

Genel olarak çamurtaşlarındaki silisyum elementinin iki farklı kaynağı vardır. Bu kayaçlardaki silisyum ya detritik yani karasal kaynaklı olup ağırlıklı olarak kuvars (SiO_2) ve kil minerallerinde bulunurken, biyojenik kavkı kaynaklı da olabilir [6]. Kaynaktaki bu farklılığın havza modellemesi, paleoiklim, paleoüretkenlik ve biyojeokimyasal silis döngüsü olmak üzere önemli etkileri vardır [7]. Detritik kaynaklı kuvars'ın bileşimindeki Si bolluğu killi kayacın organik madde içeriği yanında organik maddenin korunması ve depolanması açısından olumsuzluk teşkil eder. Çünkü, kuvars bolluğu genellikle bol oksijenli ve enerjili ortamlarda çökelen kumtaşı ya da silttaşı gibi kayaçlarda görülür. Oysa ki, bu tür kayaçların çökelme ortamlarında üst su kolonunda organik üretkenlik var olsa da, göl tabanındaki oksijen dolaşımı ve canlı faaliyetlerinin etkisi ile organik madde korunamaz ve parçalanarak yok olur.



Şekil 2. İnceleme alanının genelleştirilmiş dikme kesiti [5].

Figure 2. Generalized columnar section of the study area [5].



Şekil 3. İnceleme alanına ait jeolojik harita [5].

Figure 3. Geological map of the study area [5].

Seyl ve kiltaşları, tüm tortul kayaçların yaklaşık %70'ini oluşturur ve bunlar ince taneli (<0.1 mm) kırıntılı tanelerin bileşimi ve kil minerallerinin bolluğu ile tanımlanır [8]. Bu kayaçları oluşturan tortu; akarsu sistemleri, göller ve kıta yamaçlarından derin deniz havzalarına kadar değişen çok yavaş hareket eden su ortamlarında çökelir [9].

Çamurtaşlarında ortaya çıkan detritik temsilcilerdeki önemli artış, sediman kaynağına göre daha uzak bir çökelme ortamına geçişi gösterir. Bu durum distal birikim ortamını göstermektedir. Kil içeriği yüksek olan çamurtaşlarındaki düşük miktardaki kuvars (SiO_2) ve yüksek Al_2O_3 değerleri depolanma ortamına detritik girdinin azaldığını gösterir. Silisyum ağırlıklı olarak kuvars ve kil minerallerinde bulunurken, Alüminyum ise daha çok kil mineral fraksiyonlarında bulunur. Si/Al oranı, çökelti tane boyutundaki değişiklikleri ve kum, silt ve kilin göreceli bolluğunu izlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. Si/Al oranındaki yükseliş, düşük tortullaşma dönemleriyle birlikte, biyojenik süreçlere (planktonik artış) bağlı Silisyum'un girdileri ile ilgilidir [11],[12]. Bu nedenle kayaçlarda yükselen Si/Al oranı, biyojenik kuvars bakımından zengin litofasiyeslerin ortaya çıkması ile ilişkilidir [11]-[13].

2 Materyal ve metot

Çalışma materyalini açık ocak şeklinde işletilen Ilgın (Konya KB'sı) kömür yataklarının bulunduğu sahada, linyit tabakalarının üzerinde yer alan organik madde içerikleri oldukça yüksek bitümlü kiltaşı seviyelerinden tabandan tavana kadar sistematik şekilde alınan kayaç örnekleri oluşturur. Alınan bitümlü kiltaşı örneklerinin Majör (ana) ve Minör element analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM laboratuvarında ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) model cihaz kullanılarak, Piroliz analizleri (%TOC analizi) ise TPAO Ar-Ge Merkezi Müdürlüğü laboratuvarlarında Rock Eval VI cihazı ile IFP 160000 standardı kullanılarak yaptırılmıştır.

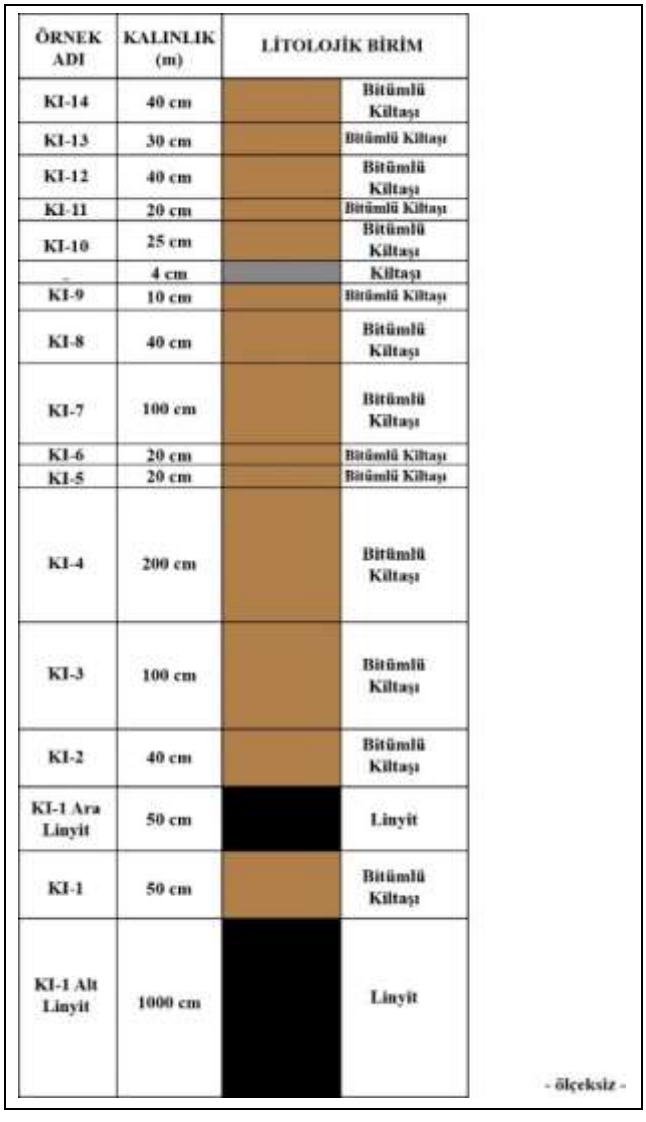
3 Jeokimyasal incelemeler

Bu çalışmada, Ilgın (Konya KB'sı) kömür havzasındaki Miyosen yaşlı Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü kiltaşlarının tabandan tavana kadar en iyi görüldüğü yer olan Ilgın açık kömür ocağında bir adet Ölçülü Stratigrafik Kesit alınmıştır. Bu çalışmadaki amaca uygun olarak tabandaki linyit kömürü seviyesinden başlayarak tavana kadar sistematik olarak organik madde içerikleri oldukça yüksek olan bitümlü kiltaşlarından 14 adet örnekleme yapılmıştır (Şekil 4).

Bu çalışmada Jeokimyasal yönden incelenen Miyosen yaşlı Harmanyazı Formasyonuna ait ölçülmüş stratigrafik kesitten derlenen kömürler ile bitümlü kiltaşı örneklerine ait ana ve iz elementler ile %TOC analiz sonuçları da Tablo 1'de verilmiştir.

Ana besin maddelerinden özellikle fosfor'un anoksik koşullar altında geri dönüştürülmesi üst su kolonundaki biyolojik üretkenlik üzerinde olumlu bir etki sağlayabilir [14]. Özellikle, fosfor mikrobiyal remineralizasyon sırasında genellikle organik maddeden salınırken, demir-oksihidroksit minerallerinin indirgeyici şartlarda çözünmesi sırasında da adsorbe edilmiş fosfor da çözeltiye salınır [15]-[18]. Bunun bir örneği, Doğu Afrika'da önemli bir tuzluluk derecesine sahip olan Kivu Gölü'dür. Gölün dip sularında ~70 mg/L'lik bir fosfor konsantrasyonu vardır, bu da önemli miktarda alg çoğalmasına ve göl çökeltilerinde ağırlıkça ~%15'e varan organik karbon içeriğine neden olur [19]. Fosforunun bu geri dönüşümünden etkilendiği varsayılan Antik göller için, tipik karbonat laminalı tuzlu gölsel bitümlü şeyller Doğu Çin'deki Bohai Havzası'ndaki Shahejie Formasyonu'nda görülmektedir [20],[21].

Kil içeriği yüksek çamurtaşlarındaki detritik girdiyi değerlendirmek ve Kuvars/Kil içeriğini temsil etmek için genel olarak Si/Al oranı kullanılır. İncelenen kayaçta detritik girdi göstergesi olan Alüminyum'da bir azalma varken Si/Al oranındaki bir artış biyojenik silis içeriğindeki bir artışa işaret etmektedir. Böyle durumlarda kayaçtaki yüksek Si içerikleri sucul ortamlarda silisli sünger derivasyonlarına ve radyolaryalara [22] veya diyatome türü fitoplankton alglere bağlı olabilir. Kayaçtaki biyojenik silika ve organik madde zenginliği, göl/denizin yüzey sularında yüksek biyolojik üretkenliğin yaşandığını gösterir. Kayaç içerisindeki silika bolluğu diyatome, radyolarya ve sünger spiküllerinden türeyebilir [23]-[25]. Detritik veya biyojenik kaynaklardan gelen silisin çamurtaşlarına olan göreceli katkısı silisyum konsantrasyonlarının zirkonyum'a normalleştirilmesi ile de incelenebilir. Pelajik tortullara katılan zirkon'nun en önemli kaynağı detritik materyalden olup, böylece silisyum'u Zirkonyum'a normalleştirmek, değişken karasal girdinin bu çökeltilere olan etkisini ortadan kaldırmaktadır [26].



Şekil 4. Harmanyazı formasyonuna ait ölçülmüş stratigrafik kesit.

Figure 4. Maesured straigraphic section of the Hatmanyazı formation.

Tablo 1. Harmanyazı Formasyonu bitümlü kiltaşı örneklerine ait TOC, ana ve iz element sonuçları (TOC %, ana ve iz elementler ppm).

Table 1. TOC, major, and trace element results of bituminous shale samples from the Harmanyazı Formation (TOC %, major and trace elements ppm).

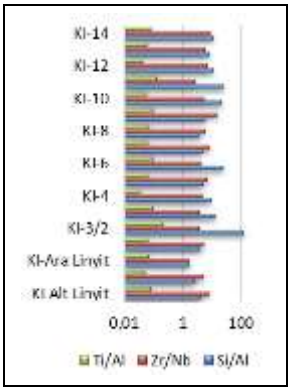
Örn. No	TOC %	Si ppm	SiO_2 ppm	P ppm	Al ppm	Zr ppm	Ti ppm	Nb ppm	Si/Al	Zr/Nb	Ti/Al	Zr/Nb	P/Al	Si/Zr
KI-14	14.52	55858.9	11.95	408.4	4927.7	31.2	441.2	3.5	11.333	8.91	0.09	8.91	0.08	1790.35
KI-13	34.32	141855.9	30.35	540.6	16355.3	50.7	1017.3	8.6	8.673	5.90	0.06	5.90	0.03	2797.95
KI-12	21.00	152372.4	32.6	418.0	13804.1	33	620.4	4.9	11.038	6.73	0.05	6.73	0.03	4617.35
KI-11	41.52	113578.2	24.3	398.4	4472.5	16.9	603.6	6.0	25.394	2.82	0.14	2.82	0.09	6720.60
KI-10	26.50	197756.9	42.31	335.1	9246.8	30.2	529.9	5.3	21.386	5.70	0.06	5.70	0.04	6548.24
KI-9	23.33	87964.6	18.82	360.4	14058.2	48.6	1411.8	3.2	6.257	15.19	0.10	15.19	0.03	1809.97
KI-8	37.69	132928.6	28.44	373.9	33642.3	73.4	2556.8	12.5	3.951	5.87	0.08	5.87	0.01	1811.02
KI-7	44.44	114139.1	24.42	289.3	24474.8	50.8	1606.0	6.0	4.663	8.47	0.07	8.47	0.01	2246.83
KI-6	16.29	227390.1	48.65	434.6	8839.3	23.4	890.25	5.7	25.724	4.11	0.10	4.11	0.05	9717.53
KI-5	40.99	45758.4	9.79	847.9	9093.3	17.4	601.8	2.5	5.032	6.96	0.07	6.96	0.09	2629.80
KI-4	28.93	294181.6	62.94	398.8	31054.0	36.9	1074.9	7.8	9.473	4.73	0.04	4.73	0.01	7972.40
KI-3	37.12	65940.7	14.10	284.5	4885.4	20.7	458.0	5.8	13.497	3.57	0.09	3.57	0.06	3185.55
KI-3/2	34.51	177425.0	37.96	263.1	1400.5	14.4	293.7	4.1	126.68	3.51	0.21	3.51	0.19	12321.18
KI-2	31.07	48950.8	10.47	401.9	12353.8	32.7	806.3	6.0	3.962	5.45	0.07	5.45	0.03	1496.97
Ara Linyit	51.19	9296.5	1.989	211.2	5213.6	8.5	366.8	4.9	1.78	1.74	0.07	1.74	0.04	1093.72
KI -1	36.41	50105.2	10.72	405.8	18504.3	15	949.6	2.9	2.71	5.17	0.05	5.17	0.02	3340.35
Alt Linyit	47.26	25562.1	5.469	120.8	6266.9	29.9	511.3	3.7	4.08	8.08	0.08	8.08	0.02	854.92

Zirkonyum (Zr) genel olarak karasal girdi ve "silt büyüklüğünün bolluğu" için bir gösterge olarak kullanılır. Zirkon sadece magmatik işlemlerle oluşan $ZrSiO_4$'larda bulunur. Zirkon, genellikle atmosferik hava koşullarına maruz kalmış kayaçlardan türeyen yoğun, erozyona dirençli bir mineral içinde bulunur, dolayısıyla bu da çeşitli kaynaklardan gelen karasal girdilerin göstergesidir. Yüksek Zr değerleri daha yüksek bir karasal girdiyi belirtmek için kullanılabilir [27] ve bu nedenle yüksek Zr değerleri detritik ve düşük Zr değerleri de biyojenik silika arasında ayrım yapmakta kullanılır. Bu nedenle yüksek Zr değerleri, genellikle çok düşük %TOC değerlerine sahip olan ve petrol kaynak kaya özelliği taşımayan çamurtaşlarıyla ilişkilidir. PAAS'ın (Post Archean Australian Shale) Si / Zr oranı 0.31'dir. İncelenen Ilgın sahası bitümlü şeyllerinde hesaplanan Si/Zr oranı (1.49-12.32) ortalama 5.71 olup, bu durum Ilgın sahası bitümlü kiltaşlarının çökelimi esnasında üst su kolonu biyolojik verimliliğinin oldukça yüksek olduğunu ve kayaçlar içerisindeki Silis'in de biyolojik kaynaktan türetildiğine işaret edebilir. Zirkon ve silis genellikle detritik kaynaklı silt boyutlu taneler (zirkon ve kuvars) ile ilişkilidir. Bu nedenle; Zr/Nb ve Si/Al oranları da çamurtaşlarının tane büyüklüğü için bir temsilci olarak kullanılabilir [28]. Ti/Al kullanımı da sisteme detritik kaynak girişinin başka bir ifadesidir. Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde Zr/Nb ve Ti/Al arasındaki uyumlu ilişki çökelme ortamına detritik/karasal malzemenin girdiğini gösterirken, Si/Al'un Zr/Nb ve Ti/Al'dan farklı bir trend izlemesi ise incelenen örneklerde silisyum'un kökeninin kuvars olmayıp, biyojenik kökenli olduğuna işaret etmektedir Şekil 5(a).

Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde Ti/Al, Zr/Nb ve Si/Al dağılımı incelendiğinde detritik girdiyi gösteren Ti/Al ve Zr/Nb oranlarının yüksek olduğu örneklerde Si/Al değerlerinin düşük olduğu görülmektedir Şekil 5(a). Ti/Al ve Zr/Nb grafikleri tane büyüklüğü göstergesi için de kullanılabilir ve bunların yüksek değerleri sistemde artan kırıntılı materyal girdisine işaret eder. Ti/Al ve Zr/Nb oranlarının çok düşük olduğu örneklerde ise tam tersine çok yüksek Si/Al değerlerinin görülmesi, incelenen bitümlü kiltaşı örneklerindeki silisyumun kökenin detritik (kuvars) kaynaklı olmadığını ve kaynağının biyojenik olduğunu gösterir Şekil 5(b).

Şekil 5(a): Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde Ti/Al, Zr/Nb ve Si/Al arasındaki ilişki.

Figure 5(a): The relationship between Ti/Al, Zr/Nb and Si/Al in bituminous claystone samples from the Ilgın area.

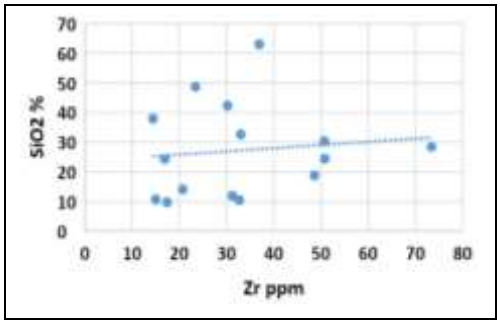


Şekil 5(b): Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde Ti/Al, Zr/Nb ve Si/Al dağılımı.

Figure 5(b): Ti/Al, Zr/Nb and Si/Al distribution in bituminous claystone samples from Ilgın area.

Mineral zirkon, silt boyutlu karasal girdiler için ideal bir göstergedir ve zirkon elementi ile ilişkilidir, SiO_2 ise killi çamurtaşlarında detritik veya biyojenik kuvarsa karşılık gelir. Bu nedenle, detritik ve biyojenik kuvarslar, zirkonyuma karşı $Si0_2$ korelasyon diyagramında kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.

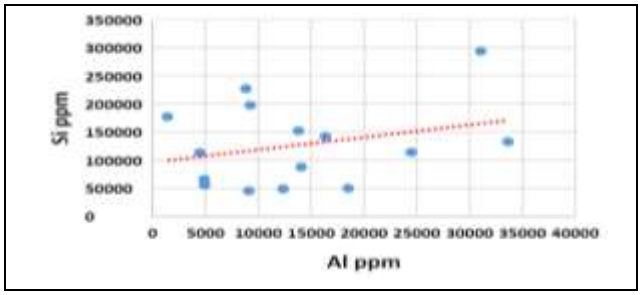
Eğer Si elementi Al ile kuvvetli/çok kuvvetli korelasyon ilişkiliyse, Si muhtemelen detriktik kaynaklıdır ve kayaçta kil fraksiyonuyla birlikte bulunmaktadır [29]. Aksine, Si ve Al çok zayıf bir korelasyona sahipse, Si muhtemelen köken olarak biyojenik kaynaklıdır ve otojeniktir. Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde zirkonyuma karşılık SiO_2 korelasyon ilişkisi de incelenmiştir. Zirkonyumun detritik bir element olması ve SiO_2'in Zr ile çok zayıf (r=0.11) korelasyon ilişkisinin bulunması, incelenen örneklerdeki silisyum'un çoğunlukla biyojenik kaynakla ilişkili olduğuna işaret eder (Şekil 6).



Şekil 6. Silika'nın (SiO_2) Zirkon (Zr) ile korelasyon ilişkisi.

Figure 6. Correlation of Silica (SiO2) with Zircon (Zr).

Ilgın sahası örneklerinde, SiO_2'deki göreceli artış ve Al (doğrusal olmayan ilişki) oranındaki azalma, Si ve Al arasındaki zayıf korelasyon (r= 0.29) ilişkisi (Şekil 7), bitümlü kiltaşı örneklerindeki silikanın önemli bir bölümünün biyojenik kaynaklı olduğunu ve silisyum taşıyan organizmalardan türetildiğini, silikanın çok az bir kısmının ise kil fraksiyonunda bulunduğunu desteklemektedir.



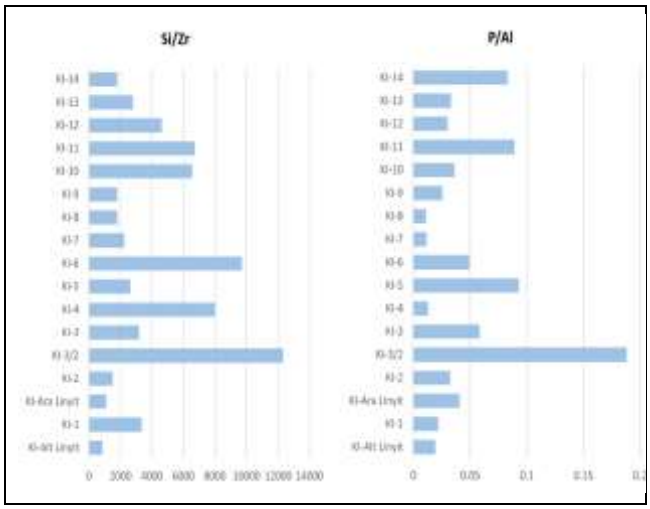
Şekil 7. Alüminyum (Al)'un Silisyum'a (Si) korelasyon ilişkisi.

Figure 7. Correlation of Aluminum (Al) to Silicon (Si).

4 Tartışma

Şayet, killi çamurtaşlarındaki Si köken olarak biyojenik kaynaklı ise bu durumda ya sucul ortamlarda silis kavkılı radyolarya türü canlılardan, sünger spiküllerinden ya da diyatome gibi silis kavkılı fitoplankton algal canlılardan türer [23]-[25]. Fosfor (P) sucul ortamlarda canlılar için temel bir besin maddesi olarak kabul edilir ve su sistemlerindeki biyolojik verimliliği gösterebilir [30]-[34]. Bu nedenle jeolojik zaman içerisinde denizlerde nihai sınırlayıcı besin maddesinin P olduğuna, dolayısıyla da okyanuslardaki çözünmüş P miktarındaki önemli bir azalmanın denizlerde canlı hayatının üretkenliğinde önemli bir düşüşe yol açacağına inanılmaktadır [35]. Fosfor birçok metabolik süreçte temel bir rol oynar ve çökelti suyu ara yüzünün altındaki oksik, suboksik ve anoksik bakteriyel bozunma sırasında ayrışan organik maddeden PO_4^{3-} olarak salınır [13]. Bu nedenle, gölsel çökel ortamının üst su kolonundaki fitoplankton algler için besin maddesi olan çözünmüş haldeki fosfat ve nitratların bolluğu ve çözünmüş oksijen varlığında diyatome türü fitoplankton algler son derece fazla çoğalırlar. Fakat, aşırı alg üremesi sudaki P ve N gibi besin elementlerinin yanında çözünmüş oksijenin de süratli bir şekilde tüketilmesine ve sonuç olarak da fitoplankton alglerin kitlesel ölümlerine, H_2S'ce zengin koşullarda olan tabanda da sapropelik çamurların oluşmasına yol açar. Bu nedenle organik maddece zengin bitümlü kayaçlardaki biyolojik kavkı kaynaklı Si ve planktonik canlılar için bir besin maddesi olan fosfor ilişkisi gölün üst su kolonundaki paleo-üretkenlik göstergesi olarak değerlendirilebilir. Pelajik çökeltilerdeki Zirkonyum'un önemli miktarda tek kaynağı karasal materyaldir, dolayısıyla silisyum'u zirkonyum'a normalleştirmek, bu çökeltilere değişken karasal girdinin etkisini ortadan kaldırır [26]. Bundan dolayı, Si/Zr ve P/Al değerleri arasında muhtemel bir korelasyonun olması durumunda incelenen örneklerde P (toplam) zenginleşmeleri ile Si/Zr oranlarının çakışan noktaları yüksek paleo-üretkenliği yansıtmaktadır.

Genel olarak, herhangi bir kayaçtaki Si/Zr oranı, PAAS standardına (Si/Zr oranı 0.31) göre zenginleşme gösterirse, bu durumda silisyum'un biyojenik bir kaynaktan türetildiği ve silisyum'un P (toplam) zenginleşmeleri ile de uyumlu olduğu ifade edilebilir [26], [36]. İncelenen Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde Si/Zr oranı (1.49-12.32) ortalama 5.71'dir ve bu oran PAAS standardına (Si/Zr oranı 0.31) göre oldukça yüksek olup, örneklerdeki P/Al ve Si/Zr'nun yakın ilişkisi ve benzer artış trendleri göstermesi de bize gölün üst su kolonundaki biyolojik verimliliğinin oldukça yüksek olduğuna işaret eder (Şekil 8). Bu yüksek biyolojik üretkenlik aynı zamanda bitümlü kiltaşlarının niçin çok yüksek organik madde (%TOC %14.52-44.44; ortalama 31.24) içeriğine sahip olduğunun da bir göstergesidir (Tablo 1).

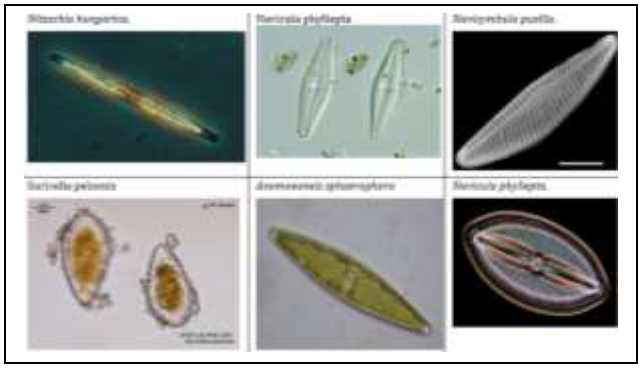


Şekil 8. Ilgın sahası bitümlü kayaçlardaki Si/Zr ve P/Al ilişkisi.

Figure 8. Si/Zr and P/Al relationship in bituminous rocks of Ilgın area.

Ilgın sahası bitümlü kiltaşı örneklerinde Sr/Cu (ortalama 37.10), Th/U (ortalama 0.34), Rb/Sr (ortalama 0.106) ve Sr/Ba (ortalama 3.20) parametreleri bitümlü kiltaşı çökelimi sırasında Ilgın havzasında hüküm süren paleo-iklimin oldukça

sıcak ve kurak olduğuna işaret etmektedir [37]. İncelenen bitümlü kiltaşı örneklerinde Sr/Ba'a göre yapılan paleo-tuzluluk incelemelerinde Sr/Ba (1.32 – 5.24) oranı ortalama 2.87 olup, bu değer paleo-iklim verileri ile uyum içerisinde olup örneklerin çökelimi sırasında göl suyunun oldukça tuzlu olduğunu göstermektedir [3]. Dolayısıyla tuzlu göl ortamlarında yaşayan canlı türlerinden olan diyatome türü fitoplankton algler, killi çamurtaşlarında en bol bulunan biyolojik mikrofosillerden biridir. Diyatome'ler mikroskobik alglerin bir grubudur ve altın-kahverengi pigmentasyonları ve biyolojik olarak üretilen biyojenik opalin silikadan yapılmış bir hücre duvarına sahip olmaları ile karakterize edilir. Diyatome'ler göl suyunun paleo-tuzluluk seviyelerini anlamak için en yaygın kullanılan paleo gösterge grubu olmuştur. Opalin silikadan yapıldıkları için diyatome hücre duvarları kırılmaya ve çözünmeye karşı oldukça dirençlidir [38]. Birçok bilimsel çalışmada diyatome'ler paleo-tuzluluk göstergeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır, diyatome'ler tuzlu göllerde de farklı taksonomik bileşimlerde ortaya çıkarlar [39],[40]. Tuzlu göllerde yaşayan diyatome taksonları kesinlikle geniş tolerans aralıklarına sahip olup, dolayısıyla tuzluluktaki büyük dalgalanmalara bile dayanabilmektedirler [41]. Tuzlu göllerde yaşayan en tipik diyatome taksonlarından bazıları: Navicula salinicola, Navicula phyllepta**,** *Campylodiscus clypeus*, *Anomoeoneis sphaerophora, Navicula phyllepta*, *Navicymbula pusilla*, *Synedra pulchella*, *Nitzschia hungarica* ve Surirella peisonis'dir (Şekil 9), [42]-[48]. Silis yapılı plaklarla örtülü olan bu canlılar öldükleri zaman organik kısımları kayacın %TOC kısmına katılırken, kavkılarındaki bu silis plaklar da dibe çökerek bitümlü kayaçların bileşimine katılırlar.



Şekil 9. Tuzlu göllerde bulunan en tipik diyatome taksonlarından bazıları.

Figure 9. Some of the most typical diatom taxa found in saline lakes.

Diyatome'ler gibi radyolarya'ların da kabukları genellikle silisyum'dan ibarettir. Ancak, radyolarya'lar denizel planktonların bir parçasıdır ve sığ denizler, körfezler, fiyortlar vb. dahil olmak üzere tüm denizel ortamlarda bulunurlar. Şayet Ilgın sahasında bitümlü kiltaşı çökelimi esnasında ender de olsa gölün üst su kolonunda radyolarya'ların varlığı mevcut ise bu durumda yine biyojenik silis'deki bir artışı destekler. Ilgın sahasında incelenen bitümlü kiltaşı örneklerindeki Si ve Al arasında zayıf korelasyon (r=0.290) ilişkisi vardır (Şekil 7). Yine, detritik/kırıntılı gösterge olan Ti/Al ve Zr/Nb oranlarının çok düşük olduğu örneklerde çok yüksek Si/Al değerlerinin görülmesi, incelenen örneklerdeki silisyum'un çok az bir kısmının kil fraksiyonunda olduğunu, detritik (kuvars) olmadığını, çok önemli bir kısmının biyojenik kavkı kaynaklı olduğunu göstermektedir Şekil 5(a),(b). İncelenen bitümlü kiltaşı örneklerinde belirlenmiş olan çok yüksek miktarlardaki organik madde içerikleri de (%TOC 14.52-44.44; ortalama 31.24) bu görüşü desteklemekte olup diyatome'ler öldükten sonra organik kısımları kayacın organik madde miktarını oluştururken, kavkılarındaki silisyum plakları ise kayaç bileşimine katılmıştır.

5 Sonuçlar

Ilgın (Konya KB'sı) havzasında bitümlü killi kayaçların çökelimi sırasında etkili olan sıcak-kurak iklim ile birlikte göl suyunun güçlü bir şekilde tuzlanması gerçekleşmiştir. Tuzlu göl suyu şartlarında sudaki yüksek orandaki fosfor ve azot gibi besin elementleri yanında çözünmüş oksijen bolluğu gölde diyatome türü alglerin üretkenliklerinin artmasına ve çoğalmalarına yol açmıştır. Ancak, diyatome türü alglerin aşırı çoğalmaları yaşamları için temel ihtiyaç maddeleri olan P'un ve oksijenin suda hızlı bir şekilde tükenmesine ve sonuç olarak da alglerin kitlesel ölümlerine neden olmuştur. Göl suyundaki çözünmüş olan oksijen'in algal mikrobiyal solunum tarafından hızla tüketilmesi gölün daha derin suların da organik maddenin korunması için uygun olan anoksik şartları oluşturmuştur. Bu koşullar altında Ilgın (Konya KB'sı) havzasında organik maddece çok zengin olan bitümlü kiltaşlarının çökelimi gerçekleşmiştir. Bu çalışmada plankton türü algler için besin maddesi element olan fosfor ile biyojenik kaynağı işaret eden Si verileri arasında uyumlu bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Bu ilişki, Ilgın havzasında bitümlü kiltaşı çökelimi esnasında gölün üst su kolonunun besin maddesi element olan fosfor'ca zengin olduğunu ve göl yüzeyinde Si kavkılı diyatome türü fitoplankton alglerin biyolojik üretkenliğinin çok arttığını göstermektedir. Gölün üst su kolonunda diyatomelerde görülen yüksek biyolojik üretkenlik ise bitümlü kiltaşı örneklerinin %TOC değerlerinin oldukça yüksek (%14.52-44.44) ortalama 31.24 olmasıyla ilişkilidir.

6 Conclusions

During the deposition of bituminous clay rocks in the Ilgın (NW Konya) basin, a strong salinization of the lake water occurred with the hot-arid climate. Under saline lake water conditions, the high levels of nutrients such as phosphorus and nitrogen in the water, as well as the abundance of dissolved oxygen, led to increased productivity and proliferation of diatom algae in the lake. However, the overgrowth of diatom algae caused a rapid depletion of P and oxygen in the water, which are essential nutrients for their survival, and consequently caused mass mortality of the algae. The rapid consumption of dissolved oxygen in the lake water by algal microbial respiration created anoxic conditions suitable for the preservation of organic matter in the deeper waters of the lake. Under these conditions, bituminous claystones rich in organic matter were deposited in the Ilgın (NW Konya) basin. In this study, it was determined that there is a compatible relationship between phosphorus, which is a nutrient element for plankton algae, and Si data indicating a biogenic source. This relationship indicates that the upper water column of the lake was rich in phosphorus, a nutrient element, during the deposition of bituminous claystone in the Ilgın basin and the biological productivity of diatom-type phytoplankton algae with Si cavities on the lake surface increased significantly. The high biological productivity observed in diatoms in the upper water column of the lake is related to the high %TOC values of the bituminous claystone samples (14.52-44.44%) with an average of 31.24.

7 Teşekkür

Yazarlar, bu makaleyi eğitim-öğretimindeki 90. yıl münasebetiyle (1934-2025) Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ne (Ankara Jeoloji) ithaf ederler. Bitümlü kiltaşı örneklerinde majör ve minör, iz element analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM laboratuvarında ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) model cihaz kullanılarak yapılmış olup, kendilerine teşekkür ederiz.

8 Yazar katkı beyanı

Ali Sarı: Çalışmayı planlamış, tasarlamış, veri toplanmasına yardımcı olmuş, verileri yorumlamış ve makalenin yazılmasına katkıda bulunmuştur. Kamal Ismayılzada: Çalışma hakkında verileri toplamış, analiz etmiş, yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur Elif Akıska: Sonuçları yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur. Fuat Erol: Sonuçları yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur.

9 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur".

"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

10 Kaynaklar

[1] Karayiğit AI, Akgün F, Gayer RA, Temel A. "Quality, palynology, and paleoenvironmental interpretion of the Ilgın Lignite, Turkey". *International Journal of Coal Geology*, 38, 219-236, 1999.

[2] Çelik M, Temel A. "Ilgın (Konya) kömürlerinin tabanında bulunan killerin kökeni". *A. Suat Erk Jeoloji Sempozyumu Bildirileri*, Ankara, Türkiye, 2-5 Eylül 1991.

[3] Sarı A, Ismayılzada K, Akıska E, Erol, F. "Ilgın (Konya) bitumlu kiltaşı çökelimi havzasında paleo-tuzluluk incelemeleri: Diyatome türü alglerle tuzluluk arasındaki ilişki". *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(3), 838-853, 2024.

[4] Sarı A, Ismayılzada K, Pehlivanlı BY, Erol F. *The Relationship Between Depositional Processes and Biological Productivity of Bituminous Claystones: Ilgın (Konya) Field*. Editor: Pehlivalı BY. General Topics in Geology and Earth Sciences 1, 23-40, Ankara, Türkiye, BIDGE Publications, 2023.

[5] Hüseyinca MY, Eren Y. "Ilgın (Konya) kuzeyinin stratigrafisi ve tektonik evrimi". *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23, 1-2, 2007.

[6] Cutter EG. *Plant Anatomy. Part 1 Cells and Tissues*. 2nd ed. London, Edward Arnold, 1978.

[7] Schieber J, Krinsley D, Riciputi L. "Diagenetic origin of quartz silt in mudstones and implications for silica cycling". *Nature*, 406, 981-985, 2000.

[8] Schieber J, Zimmerle W, Sethi P. *Shales and Mudstones*. 1st ed. Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1998.

[9] Bohacs KM. *Contrasting Expressions of Depositional Sequences İn Mudrocks From Marine to Non-Marine Environs*. Editors: Schieber, J, Zimmerle, W, Sethi, PS. Basin studies, sedimentology, and paleontology. Volume 1, 33–78, Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1998.

[10] Ratcliffe KT, Wright AM, Spain DR. "Unconventional methods for unconventional plays: Using elemental data to understand shale resource plays". *Petroleum Exploration Society of Australia News Resorces.* 117, 50-54. 2012.

[11] Pearce TJ, Jarvis I. "Applications of geochemical data to modelling sediment dispersal patterns in distal turbidites: late quaternary of the madeira abyssal plain". *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 1112-1129, 1992.

[12] Pearce TJ, Besly BM, Wray DS, Wright DK. "Chemostratigraphy: A Method to Improve Interwell Correlation in Barren Sequences-a Case Study Using Onshore Duckmantian/Stephaniansequences (West Midlands, U.K.)". *Sedimentary Geology*, 124, 197-220, 1999.

[13] Tribovellard, N, Algeo, T, Lyons, T, Riboulleau, A. "Trace metals as paleoredox and paleoproductivity: An update". *Chemical Geology*, 232, 1232, 2006.

[14] Sageman BB, Murphy AE, Werne JP, Ver Straeten CA, Hollander DJ, Lyons TW. "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, 229-273, 2003.

[15] Slomp CP, Epping EHG, Helder W, Van Raaphorst W. "Kuzey Atlantik kıtasal platform çökeltilerinde otijenik apatit oluşumunda demire bağlı fosforun anahtar rolü". *Journal of Marine Research*, 54, 1179-1205, 1996.

[16] Slomp CP, Van der Gaast SJ, Van Raaphorst W. "Kuzey Denizi çökeltilerindeki zayıf kristalli demir oksitler tarafından fosfor bağlanması". Marine Chemistry, 52, 55–73, 1996.

[17] Anschutz P, Turner JS, Blanc G. "The development of layering, fluxes through double-diffusive interfaces, and location of hydrothermal sources of brines in the Atlantis II Deep: Red Sea". *Journal of Geophysical Research*, 103, 27809-27819, 1998.

[18] Xiong X, Wang Q, Wang S, Zhang J, Liu T, Guo L, Yu Y, Lin JD. "Mapping the molecular signatures of diet-induced NASH and its regulation by the hepatokine Tsukushi" Molecular Metabolism, 20, 128-137, 2019.

[19] Anadon P, Cabrera LL, Kelts K. *Lacustrine Facies Analysis*. 1st ed. Oxford, UK, Wiley-Blackwell, Special Publication 13 of the IAS, 1991.

[20] Wang GM, Zhong JH. "Review and prospect of the research on sedimentary mechanism of lacustrine laminae". *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(1), 43-48, 2004.

[21] Zhu G, Jin Q, Zhang S, Dai J, Zhang L, Li J. "Combination characteristics of lake facies source rock in the Shahejie Formation, Dongying Depression". *Acta Geologica Sinica,* 78(3), 416-427, 2004.

[22] Vishnevskaya NT, Gimpelson VE, Zaharov SV, Kapeliushnikov RI, Korshunova TI, Kudiukin PM, Maleva TM, Poletayev AV. "Obzor Zaniatosti v Rossii. Vyp. 1". Employment Survey in Russia, Moscow, TEIS, Scientific Report, 1, 2000.

[23] Comer JB. "Facies distribution and hydrocarbon production potential of Woodford Shale in the Southern Midcontinent". *Unconventional Energy Resources in the Southern Midcontinent Symposium*, Oklahoma, USA, 9-10 March 2004.

[24] Kirkland D, Denison R, Summers D, and Gormly J. "Geology and organic geochemistry of the woodford shale in the criner hills and western arbuckle mountains, Oklahoma". *Oklahoma Geological Survey*, Circular 93, 38-69, 1992.

[25] Over J. "Conodonts and the devonian-carboniferous boundary in the upper woodford shale, arbuckle mountains, South-Central Oklahoma". *Journal of Paleontology*, 66, 293-311, 1992.

[26] Snow JL, Duncan RA, Bralower TJ. "Trace element abundances in the Rock Canyon Anticline, Pueblo, Colorado, marine sedimentary section and their releationship to Caribbean Plateau construction an ocean anoxic event 2". *Paleoceanography,* 20, 1-14, 2005.

[27] Davies SJ, Leng MJ, Macquaker JHS, Hawkins K. "Sedimentary process control on carbon isotope composition of sedimentary organic matter in an ancient shallow-water shelf succession". *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(1), 1-15, 2012.

[28] Ratcliffe KT, Wright AM, Schmidt K. "Application of inorganic whole-rock geochemistry to shale resource plays: an example from the Eagle Ford Shale Formation, Texas". *The Sedimentary Record,* 10, 4-9, 2012.

[29] Sageman BB, Lyons TW. *Geochemistry of Fine-grained Sediments and Sedimentary Rocks.* Editors: Holland HD, Turekian KK. Readings from the Treatise on Geochemistry, 424-456, USA, Academic Press, 2009.

[30] Dymond J, Suess E, Lyle M. "Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity". *Paleoceanography*, 7, 163-181,1992.

[31] Dymond J, Collier R "Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity". *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 43, 1283-1308, 1996.

[32] Schmitz B, Charisi SD, Thompson E, Speijer RP. "Barium, SiO_2 (excess), and P_2O_5 as proxies of biological productivity in the Middle East during the Paleocene and the latest Paleocene benthic extinction event". *Terra Nova*, 9, 95-99, 1997.

[33] Tyrrell T. "The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production". *Nature*, 400, 525-531, 1999.

[34] Algeo TJ, Kuwahara K, Sano H, Bates S, Lyons T, Elswick E, Hinnov L, Ellwood B, Moser J, Maynard JB. "Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian–Triassic Panthalassic Ocean". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 308, 65-83, 2011.

[35] Ingall ED, Bustin RM, Cappellen P. "Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 303-316, 1993.

[36] Berryman RR. Constraints on Development of Anoxia Through Geochemical Facies Mapping of Devonian Black Shales in the Midcontinent. MSc Thesis, Faculty of the Graduate College of the Oklahoma State University, Oklahoma, USA, 2012.

[37] Sarı A. Ismayılzada K. Akıska E. Erol F. "Ilgın sahası (Konya) bitümlü kiltaşı çökelimi havzasında paleo-hidrotermal çökelme koşulları, paleo-hidrodinamik olaylar ve paleo-iklim incelemeleri". *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(3), 1432-1447, 2024.

[38] Fritz SC, Juggins S, Battarbee RW. "Diatom assemblages and ionic characterization of lakes of the Northern Great Plains, North America: A tool for reconstructing past salinity and climate fluctuations". *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50(9), 1844-1856, 1993.

[39] Gasse F, Juggins S, Khelifa LB. "Diatom-Based transfer-functions for inferring past hydrochemica characteristics of African lakes". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 117, 31-54, 1995.

[40] Gasse F. "Diatoms for reconstructing palaeoenvironments and palaeohydrology in tropical semi-arid zones. Examples of some lakes from Niger since 12,000 B.P.". *Hydrobiologia,* 154, 127-163, 1987.

[41] Afonina EY, Tashlykova NA. "Plankton community and the relationship with the environment in saline lakes of Onon-Torey Plain, Northeastern Mongolia". *Saudi Journal of Biological Sciences,* 25(2), 399–408, 2018.

[42] Afonina EY, Tashlykova NA. "Fluctuations in plankton community structure of endorheic soda lakes of southeastern Transbaikalia (Russia)". *Hydrobiologia*, 847, 1383–1398, 2020.

[43] Gasse F, Fontes JC, Plaziat P, Darbonel P, Kaczmarska I, De Dekker P, Soulie-Märsche I, Callot Y, Dupeuple DA. "Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from North Sahara". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 60(1-2), 1-46, 1987.

[44] Gasse F, Barker P, Gell PA, Fritz SC, Chalie F. "Diatom-inferred salinity in palaeolakes: An indirect tracer of climate change". *Quaternary Science Reviews,* 16, 547-563, 1997.

[45] Reed, JM. "Diatom preservation in the recent sediment record of Spanish saline lakes: implications for palaeoclimate study". *Journal of Paleolimnology*, 19, 129-137, 1998.

[46] Reed, JM. "A diatom-conductivity transfer function for Spanish salt lakes". *Journal of Paleolimnology*, 19, 399-416, 1998.

[47] Żelazna–Wieczorek J. Olszyński RM. Nowicka–Krawczyk P. "Half a century of research on diatoms in athalassic habitats in central Poland". *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 441, 51-67, 2015.

[48] Edlund MB, Taylor CM, Schelske CL, Stoermer EF. "Thalassiosira baltica (Grunow) Ostenfeld (Bacillariophyta), a new exotic species in the Great Lakes". *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57, 610-615, 2000.