

## Keban ve Malatya Metamorfileri'ne Ait Organik Madde İçeren Kayaçların İz ve Nadir Toprak Element Jeokimyası

Hatice KARA\*<sup>1</sup>, Ahmet SAĞIROĞLU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ

\* haticekara@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 24.02.2017; Kabul/Accepted:15.03.2018)

### Özet

Doğu Toros Orojenik Kuşağı'nda yer alan çalışma alanı Elazığ-Keban ve Malatya-Yeşilyurt (Cafana) bölgelerinde yer almaktadır. Permo-Triyas yaşlı Keban ve Malatya Metamorfileri'nde organik madde içerdiği düşünülen koyu gri-siyah litolojilerden alınan örneklerin iz ve nadir toprak element jeokimyası incelenmiştir. Çalışma alanında ki bu litolojiler metakarbonat, metapelit, şeyl ve kireçtaşlarından oluşmaktadır. Organik maddece zengin sedimanter kayaçlar (siyah şeyl, bitümlü şeyl ve karbonatlar) ve meta-sedimanter formasyonlar (bitümlü şist) nadir ve iz elementleri biriktirme yönünden çok önemlidirler. Bu nedenle organik karbon ve U, Ba, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Pb konsantrasyonları arasında kuvvetli bir ilişki olduğu bilinmektedir. İncelenen kayaçların iz element ve nadir toprak element içerikleri kabuk ortalama değerlerinden iki üç kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örnekler de gözlenen framboidal pirit içeriği, pozitif Ce ve negatif Eu anomalileri ise litolojilerin anoksik sedimanter havzalarda oluştuğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Keban, Malatya, Organik Madde, İz Element, Nadir Toprak Element

## The Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Organic Matter Bearing Lithologies of Malatya and Keban Metamorphics

### Abstract

The study areas; Elazığ-Keban and Malatya-Yeşilyurt (Cafana) are located in the Eastern Taurus Orogenic Belt. Trace and rare earth element geochemistry of samples collected from organic matter bearing dark gray-black lithologies of Permo-Triassic Keban and Malatya Metamorphics, were investigated. These lithologies consist of metacarbonate, metapelite, - shale and limestone, in the study area. Organic matter-rich sedimentary rocks (black shale, bituminous shale and carbonates) and meta-sedimentary formations (bituminous schist) are very important for the accumulation of rare and trace elements. Therefore, it is known that there is a strong correlation between the concentrations of organic carbon and U, Ba, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Pb. The trace elements and rare earth element contents of the studied rocks are two to three times higher than the crust mean (Clark) values. The presence of framboidal pyrite in the samples and, positive Ce and negative Eu anomalies indicate that the lithologies are formed in an anoxic sedimentary basins.

**Key Words:** Keban, Malatya, Organic Matter, Trace Element, Rare Earth Element

### 1.Giriş

Doğu Toros Orojenik Kuşağı'nda yer alan çalışma alanı Elazığ-Keban ve Malatya-Yeşilyurt (Cafana) bölgelerinde yer almaktadır (Şekil 1). Bu bölgeler de bugüne kadar genel jeoloji ve maden yatakları açısından irdelenen çeşitli çalışmalar mevcuttur fakat organik madde içeren kayaçların iz element ve nadir toprak element (NTE) içeriklerini inceleyen çalışmalar yapılmamıştır. Bu nedenle Keban ve Malatya Metamorfileri'nde organik madde içerdiği

düşünülen koyu gri-siyah litolojilerden alınan örneklerin element jeokimyası incelenmiştir. Özellikle kayaçlardaki organik madde miktarı arttıkça U, Ba, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, As, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb ve V elementlerinde de artış olduğu görülmektedir [6, 23]. Organik madde miktarını etkileyen etmenler; birincil biyolojik üretkenlik, fiziko-kimyasal koşullar, tane boyu, sedimantasyon hızı ve kayaç özellikleridir. Organik maddeler serbest oksijenli ortamlarda

duraylı olmayıp, süratle bozunarak su ve karbondioksit dönüşürler ve korunması için anoksik ve asidik kimyasal şartlar gereklidir. Organik madde miktarı kayacın litolojisine de bağlıdır ve kiltası, çamurtaşı gibi kayaçlar organik maddece zengin, silttaşı ve kumtaşı gibi kayaçlar ise organik maddece fakirdirler.

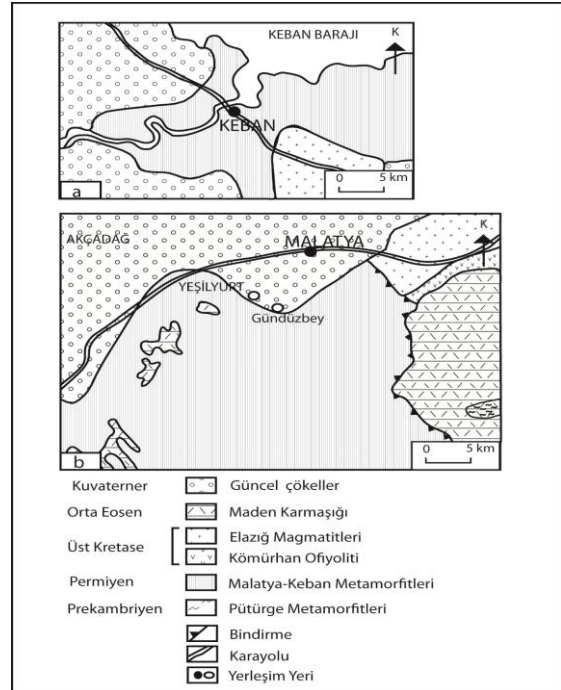
Karbonat kayaçlar ise bu iki tip arasında yer alır ve değişken oranlarda organik madde içerebilirler [10]. Bu çalışmada Permo-Triyas'da ki okyanusal anoksik olaylarla gelişen organik madde içeren litolojilerin (Keban ve Malatya Metamorfitleri) iz ve nadir toprak element jeokimyası incelenmiştir.



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru haritası [9].

## 2. Jeoloji

İnceleme alanı (Elazığ ve Malatya) Doğu Toros Orojenik Kuşağı'nda yer almaktadır. Bu çalışma alanı ve yakın çevresindeki önemli birimler: Metamorfik kayaçlar (Keban, Malatya ve Pütürge Metamorfitleri), Kömürhan Ofiyolitleri, Elazığ Magmatitleri ve Maden Karmaşığı'dır (Şekil 2 a, b). Çalışma alanındaki Malatya Metamorfitleri'nin güneydoğusunda Pütürge Metamorfitleri (Prekambriyen) ve Maden Karmaşığı (Orta Eosen), doğusunda Kömürhan Ofiyoliti (Üst Kretase), kuzey ve güney doğusunda Elazığ Magmatitleri (Üst Kretase) ve kuzey batısında genç sedimanter birimler yer almaktadır. Keban Metamorfitleri'nin güneyinde ise Elazığ Magmatitleri ile birlikte kuzey ve kuzeybatısında Kuvaterner yaşlı güncel çökeller yer almaktadır. İnceleme alanının oluşturan birimler Keban ve Malatya Metamorfitleri (Permo-Triyas) olup örnekler bu birimlerden alınmıştır ve bölgenin jeolojisi ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2. İnceleme alanının a) Elazığ çevresi ve b) Malatya çevresine ait jeoloji haritaları [14].

## 2.1. Keban Metamorfitleeri

Jeolojik olarak Anadolu'nun Toros Tektonik Birliği'ne bağlı bulunan Keban B6lgesi'nin yakın çevresi Keban Metamorfitleeri adı altında ayrıntılı incelenmiştir [1, 2, 3, 11, 12, 22, 23, 26, 27] (şekil 2a). Başlıca; alt şist, Keban mermeri ve 6st şistler olarak 6c ayrı birime ayırtlamıştır. Keban Metamorfitleeri'nde, alt şistler i6inde bulunan Glomospira, Ammodiscus, Hemigordius gibi fosil t6rlerine dayanılarak, metamorfitleerin 66kel yaşı Permo-Karbonifer olarak saptamıştır, daha sonra Munzur ve 6evresinde yapılan 6alışmalarda ise Permo-Triyas olarak yaşlandırılmıştır [1, 17]. B6lgesel 6alışmalarda birimin d6şuk derecede metamorfizma ge6irmiş mermer kristalize kire6taşlarından, şist, sleyt, siyah fillit ve 6ok ender olarak meta-konglomeraları i6erdiği belirtilmiştir [5]. 6alışma alanındaki Keban Metamorfitleeri'nde ise kire6taşı ve organik madde i6erdiği d6ř6n6len gri-siyah renkli litolojilerin ardalanmasının olduğu yerlerden 6rnekler alınmıştır. Organik madde seviyeleri makroskopik olarak gri-siyah renkli birimler olarak belirlenmiş ve kalınlıklarının milimetre seviyesinden metreye kadar değiştiği g6zlenmiştir. Keban y6resinde 6rneklenen b6lgeleerde tabaka kalınlıkları 5-10 cm civarındadır. Organik madde i6erdiği d6ř6n6len şeyller ve kire6taşları olduk6a yumuşak olup, toprağımsı 6zellikler taşımaktadır. Keban il6esinin g6neyinde alınan koyu renkli kire6taşlarında organik madde seviyesi milimetre d6zeyindedir.

## 2.2. Malatya Metamorfitleeri

Doğu Anadolu ve G6neydoğu Anadolu'da geniş alanlarda y6zeyleyen birim Malatya Metamorfitleeri adı altında incelenmiştir (şekil 2b). Malatya Metamorfitleeri, Malatya ve 6evresinde tabandan tavana doğru genel olarak 6eşitli şist (mikaşist, kuvars-serizitşist), fillit, dolomit, mermer ve kristalize kire6taşlarından oluşan bir istif sunmaktadır. Malatya Metamorfitleeri'nin alt seviyelerinde saptadıkları granatlardan yola 6ıkararak birimin metamorfizmasında, b6lgesel dinamotermal metamorfizmanın Barrow tipi fasiyes serilerinin etkili olduğu belirlenmiştir. Ancak, şistlerde

g6r6len klorit gibi d6ř6k sıcaklıkta duraylı kalabilen minerallerin gelişmiş olması, bu seviyelerin daha sonra retrograd bir metamorfizma etkisinde kalmış olabileceğine işaret etmektedir. Birim, Permo-Triyas yaşlı olduğu kabul edilmiştir [8, 26, 27, 28]. 6alışma alanındaki Malatya Metamorfitleeri'nde organik madde i6eren kire6taşı ve şeyl seviyeleri değişik kalınlıklardadır. Cafana b6lgesindeki şeyller 2-3 m kalınlığa ulaşmaktadır. Ayrıca b6lgedeki ki taş ocağında koyu gri-siyah renkli şeyl ve kire6taşı kalınlıkları 10-15 cm civarındadır. Organik madde tamamen toprağımsı şeyller i6inde olduğu gibi koyu ve/veya a6ık gri renkli kire6taşları i6inde de g6r6lmektedir.

## 3. Materyal ve Metod

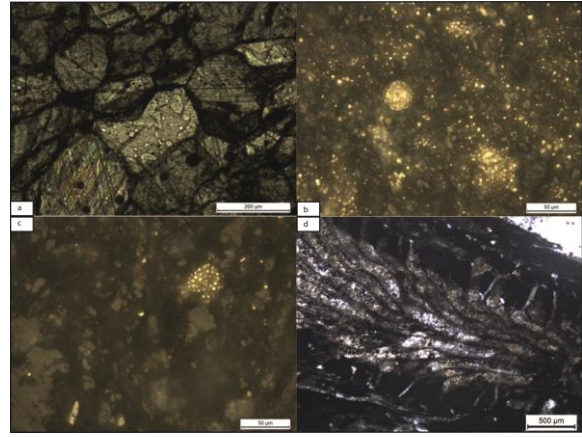
Malatya (MS-1, MS-2, MT-4, MC-1, MC-4, MC-6, ST-2) ve Keban b6lgesinden (K2-1, K2-3, K2-5, K3-1, K4-1, K4-2, K1-1, K1-2) alınan kaya6 6rneklerinden ince ve parlak kesit ile analizler yaptırılmıştır. Fırat 6niversitesi Mineraloji Laboratuvarında ince ve parlak kesitler incelenerek mineralojik olarak mineraller ve kaya6lar tanımlanmıştır. Daha sonra, bu b6lgeleerden alınan kaya6 6rnekleri 6zerinde iz ve nadir toprak element analizleri ICP-MS ile yapılmıştır. Sadece beş adet 6rnek (MT-2, MC-5, MS3.1, ST-1, KP6-3) ana oksitler (XRF) metoduyla lityum metaborat/tetraborat f6zyon ve nitrik asitle par6alanma ve seyreltilmesinden sonra analiz edilmiştir. Toplam iz element, nadir elementler (0,2gr) lityum metaborat/tetraborat f6zyon ve nitrik par6alama seyreltilme y6ntemi kullanılmıştır. Toplam karbon Leco y6ntemiyle yapılmıştır. Toplam organik karbon (TOK) analizleri i6in, 6rnekler 6g6t6lerek toz haline getirilmiş HCl asit ile işlem g6rerek kalsiyum ve magnezyum karbonatlar (CaCO<sub>3</sub> ve MgCO<sub>3</sub>) uzaklaştırdıktan sonra Leco krozelinde O<sub>2</sub> gazı yardımıyla yakılması (2000°C) sonucu tespit edilmiştir. Analiz sonucunda 1gr kaya6 i6erisindeki karbon miktarı y6zde olarak belirlenmiştir. Bu analiz i6in karbonatların asitle uzaklaştırılma işlemi yapılmamıştır. T6m kimyasal analizler ACME Analitik Laboratuvarları'nda, Kanada'da yaptırılmıştır.

#### 4. Tartışma ve Bulgular

Çalışma alanında ki Keban ve Malatya Metamorfizmaları'ndan organik madde içeren litolojilerin araldanmasının olduğu kireçtaşı ve şeyllerden örnekler alınmıştır. Alınan bu örneklerden yapılan ince kesitler incelendiğinde çoğunlukla kil mineralleri, organik madde, bol miktarda kalsit ve kuvarsdan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3 a). Ayrıca Cafana bölgesindeki şeyl örneklerinde Broyozoan fosilleri bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 3 d). Parlak kesit incelemeleri sonucunda ise cevher minerali olarak sadece pirit görülmektedir (Şekil 3 b ve c). Piritler öz şekilli, yarı öz şekilli ve çoğunlukla framboidal (küresel) pirit içermektedir. Framboidal piritlerin oluştuğu ortamlar anoksik havzaları işaret ettiğinden organik maddece zengin tüm litolojiler ve anoksik havzalarda gelişmiş tortul kayaçlarda gözlenmektedir [23].

Amaca yönelik seçilen 5 adet kayaç örneği ana oksitler; SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TOT/S, C/ORG için analiz edilmiştir. Keban ve Malatya bölgelerinden alınan örneklerin ana oksit içerikleri yerkabuğu ortalamasına göre normalize edilmiş ve CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>O'nun kabuk

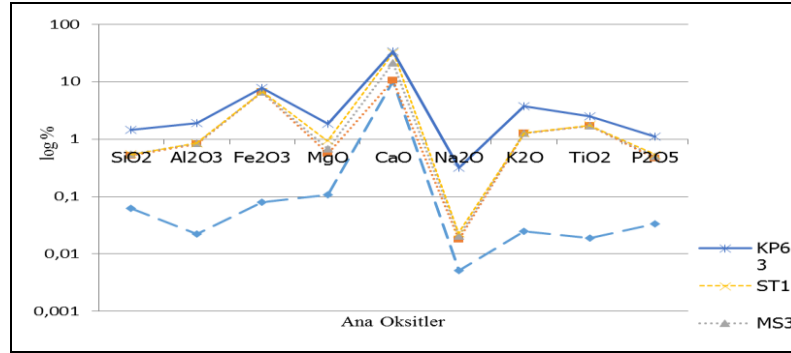
ortalamasına göre artış olduğu gözlenmiştir. Çalışılan örneklerin CaO miktarı ortalama %34,49 iken; şeyl ve kabuk ortalamasında sırasıyla %3,10 ve 3,91'dir. CaO bakımından yüksek olması bu kayaçların karbonat kayaçlar olduğuna, SiO<sub>2</sub> ise kırıntılılardan türeyen şeyl olduklarını göstermektedir (Tablo 1, Şekil 4).



Şekil 3. a) Kalsit, b ve c) Organik madde içinde framboidal pirit d) Organik madde içinde Bryozoan fosili.

Tablo 1. Ana oksitler (% ağırlık cinsinden verilmiştir, TOT/S: toplam kükürt, C/ORG: organik karbon, LOI: ateşte kayıp \*\* Turekian ve Wedepohl 1961, \*Clarke ve Washington)

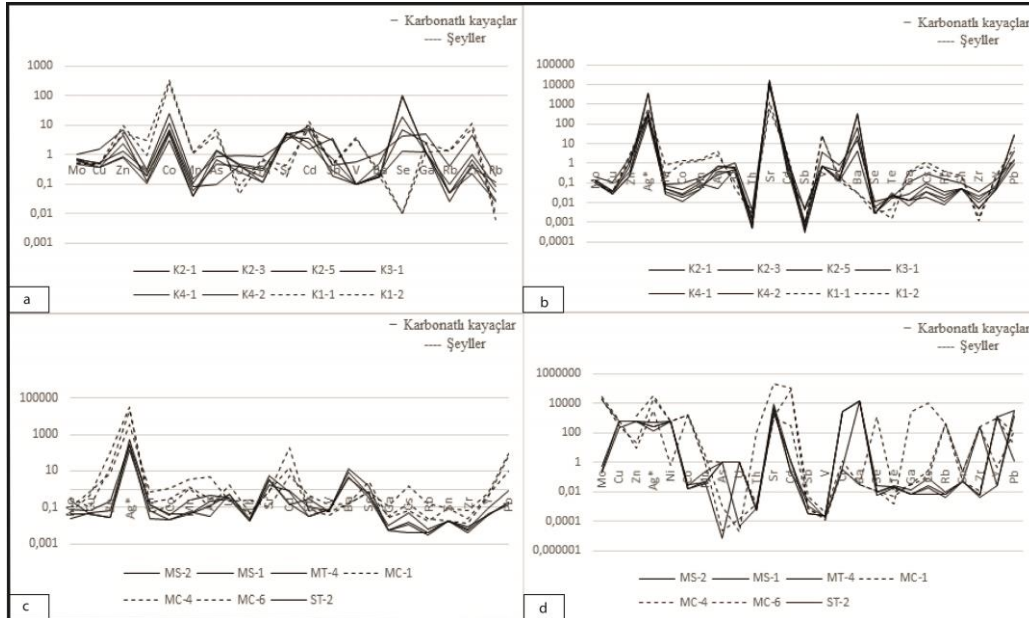
Oksitler	MT-2	MC-5	MS3.1	ST-1	KP6-3	Ortalama Şeyl**	OrtalamaKabuk*
SiO <sub>2</sub>	3.71	27.65	1.04	0.3	55.41	58.55	60.18
TiO <sub>2</sub>	0.02	1.79	0.02	0.01	0.8	0.77	15.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	12.54	0.24	0.08	16.31	15.00	3.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	20.45	0.11	0.04	3.56	4.72	3.56
MgO	0.38	1.64	0.37	0.91	3.21	2.5	5.17
CaO	52.74	1.08	56.08	55.73	6.85	3.10	3.91
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.05	0.01	0.01	1.16	1.3	3.19
K <sub>2</sub> O	0.08	3.94	0.04	0.03	7.75	3.10	1.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.13	0.01	0.01	0.17	0.16	0.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	0.014	0.002	0.006	0.015		
TOT/S	0.1	11.4	0.05	n.a	n.a	0.2	
C/ORG	n.a	3.18	0.53	n.a	n.a	0.2	
LOI	42.3	18.9	41.9	42.8	4.4		
Toplam	99.98	88.65	99.77	99.85	99.73		



Şekil 4. Organik madde içeren kayaç örnekleri için ortalama ana oksit/ortalama kabuk normalize diyagramı.

Keban ve Malatya Metamorfileri'nden alınan organik madde içeren karbonatlı kayaçların ve şeyllerin iz element içerikleri şeyl, karbonat ve kabuk ortalamasına göre normalize edilmiştir (Şekil 5 a, b, c, d). Hem karbonatlı kayaçların hem de şeyllerin normalize halleri paralellik göstermektedir. Her iki bölgeden alınan kayaçların Zn (>860 ppm), As (5,04 ppm), Cd (4,43 ppm), Sr (1450 ppm), V (15,33 ppm), Ba (156,42 ppm) ve Pb (285 ppm) ortalaması karbonat, kabuk ve şeyl ortalamasına göre oldukça yüksek çıkmıştır (Tablo 2). Zn; şeyl ortalamasına göre 9,05, karbonat ortalamasına göre 43 ve kabuk ortalamasına göre 12,28 kat

daha yüksek değerlerdedir. As; kabuk ortalamasına göre 2,8 kat, Sr; şeyl ortalamasına göre 4,8, karbonat ortalamasına göre 2,37, kabuk ortalamasına göre ise 7250 kat yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Cd; şeyl ortalamasına göre 14,7, karbonat ortalamasına göre 110, kabuk ortalamasına göre 22 kat, V; kabuk ortalamasına göre 5,47 kat, Ba; şeyl ortalamasına göre 260, karbonat ortalamasına göre 15,6 ve kabuk ortalamasına göre 52 kat yüksektir. Pb; şeyl ortalamasına göre 14,25, karbonat ortalamasına göre 31,6 ve kabuk ortalamasına göre 21,9 kat yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5. Keban Metamorfileri'ne ait kayaçların a) karbonat ortalamasına ve b) kabuk ortalamasına göre normalize diyagramları; Malatya Metamorfileri'ne ait kayaçların c) şeyl ortalamasına, d) kabuk ortalamasına göre normalize diyagramları (\*ppb).

**Tablo 2:** Keban ve Malatya Metamorfitleri'ne ait kayaçların iz element değerleri (1: Şeyl Ortalaması, 2: Karbonat ortalaması,3: Kabuk ortalaması, \*ppb).

Örnek	K2-1	K2-3	K2-5	K3-1	K4-1	K4-2	K1-1	K1-2	MS-2	MS-1	MT-4	MC-1	MC-4	MC-6	ST-2	Ortalama	1	2	3
<b>Mo</b>	0.32	0.21	0.22	0.2	0.14	0.18	0.16	0.14	0.28	0.45	2.72	0.65	3.78	1.1	0.88	0.762	11	0.3	1.5
<b>Cu</b>	6.41	2.12	1.87	1.48	1.49	1.48	1.87	1.93	2.33	1.91	1.98	19.23	4.51	31.3	2.91	5.521	45	4	55
<b>Zn</b>	145.3	25.9	89.6	17.3	48.1	16.4	105.8	201.7	6.6	2.7	2.7	>10000.0	1546.3	679.4	19.6	860.4	95	20	70
<b>Ag*</b>	27	18	20	11	276	278	45	24	18	9	34	2278	1389	228	19	311.6	0.07	n.d	0.07
<b>Ni</b>	6.5	5.4	2.6	3.7	3.9	2.2	59.2	18.5	1.7	4.3	9.1	3.3	13.1	45.6	9.3	12.56	68	20	75
<b>Co</b>	2.5	1.2	0.5	0.7	0.6	0.3	32.2	26.3	0.4	0.4	0.7	2.3	5.6	20.8	0.8	6.353	19	0.1	25
<b>Mn</b>	170	115	45	92	67	44	1385	1230	35	46	209	927	1130	3096	39	575.3	850	1100	950
<b>As</b>	0.9	1.4	1.3	<01	0.5	0.7	7.4	4.7	1.2	0.3	4.2	1	2.9	46.7	2.3	5.04	10	1	1.8
<b>U</b>	2	1.1	1	0.9	0.9	0.6	0.1	0.2	2	1.9	1.3	6	1.2	0.8	1.1	1.406	3.7	2.2	1.8
<b>Th</b>	1.5	0.6	0.2	0.5	0.3	0.2	1.1	1.3	0.3	0.2	0.2	0.6	0.5	2.9	0.2	0.706	12	1.7	375
<b>Sr</b>	1807	2427.4	3089.5	3211.5	2720.4	3356.1	261.3	111.7	1750.5	1088.8	963.7	208.9	253.2	29.7	480.7	1450	300	610	0.2
<b>Cd</b>	0.4	0.15	0.27	0.1	0.3	0.06	0.3	0.57	0.2	0.05	0.04	57.81	4.41	1.63	0.26	4.436	0.3	0.04	0.2
<b>Sb</b>	0.09	0.15	0.04	0.06	0.6	0.74	0.1	0.09	0.05	0.05	0.44	0.1	0.11	0.63	0.16	0.227	1.5	0.2	135
<b>V</b>	11	2	<2	<2	<2	<2	76	67	10	10	8	5	7	17	9	15.33	130	20	2.8
<b>Cr</b>	12.1	5.7	2	2.6	2.1	1.9	2	3	7.5	7.1	4.2	5	5	18	7	5.68	n.d	11	15
<b>Ba</b>	42.4	193.8	13.4	69.8	1049.7	958	<0.1	<0.1	5.3	2.7	8.3	<0.1	<0.1	<0.1	2.4	156.42	0.6	10	3
<b>Se</b>	0.4	0.1	<0.1	0.2	0.1	<0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.9	1.6	0.4	0.4	0.3	0.36	0.6	0.08	33
<b>Te</b>	0.26	0.23	0.41	0.28	0.31	0.33	0.02	0.06	0.36	0.25	0.29	0.13	0.07	<0.02	0.29	0.220	n.d	n.d	13
<b>Ga</b>	1.7	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	5.3	5.6	0.2	0.1	0.1	0.5	0.6	2.2	0.1	1.166	19	4	15
<b>Cs</b>	0.92	0.31	0.11	0.11	0.19	0.06	2.07	3.6	0.24	0.06	<0.02	0.31	0.82	6.87	0.08	1.051	5	n.d	3
<b>Rb</b>	14.4	3.1	1.5	1.1	2.1	0.7	22.4	34.3	0.9	0.4	0.6	2.4	3.5	23.2	0.6	7.413	140	3	90
<b>Sn</b>	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	0.1	0.5	<0.1	0.20	6	n.d.	2
<b>Zr</b>	6.1	2.6	0.9	3.5	1.7	0.8	0.2	0.3	1	0.9	1.4	10.9	2	3.8	0.7	2.45	160	31.1	165
<b>Y</b>	4.77	2.46	1.43	1.86	1.66	1.52	8.18	7.13	2.19	1.09	0.95	15.61	10.09	10.91	0.95	4.72	26	30	33
<b>Pb</b>	17.77	53.6	11.9	20.32	385.3	374.7	84.34	19.7	16.67	2.8	3.8	1780.71	1295.6	205.2	3.49	285.0	20	9	13

Organik madde içeren kayalardaki iz metal zenginleşmeleri depolanma ortamlarındaki organik üretkenlik, organik maddenin korunumu, miktarı dolayısıyla ortamın anoksikliği ile çok yakından ilişkilidir. Metaller ve sülfür içerikleri kayaların depolanma süreçleri boyunca fizikokimyasal koşullarla çok yakın ilişkiindedirler. Metaller, sülfidlerle, organik maddeyle veya killerle ilişkili olabilirler. Metallerin sinjenetik zenginleşmesinden sonra diyajenetik ve epijenetik hareketler metalleri yeni bölgelere taşıyabilir. Örneğin, başlangıçta organik maddeye bağlı vanadyum (V), diyajenez ve/veya metamorfizma sonrasında kil minerallerinin bir bileşeni olabilir [10].

Nadir toprak elementleri (Lantan-Lutesyum) genelde magmatik süreçlerin bir göstergesidir. Kayalar içerisindeki NTE dağılımları, kayacın ortalama bileşiminin bir belirteci olabilir. NTE'ler bozunma ve diyajenetik süreçler boyunca çözünürlüklerinin çok düşük olması nedeniyle kaynak kayaç belirlemede kullanılmaktadır. NTE'lerin iki önemli elementi Ce ve Eu, özellikle sıvıların kökeni ve depolanma ortamının redoks potansiyellerine

yaklaşımında bulunmada kullanılmaktadır [21]. Organik madde içeriği bakımından zengin pek çok kayada yapılan NTE değerlendirmelerinde normalizasyon için ortalama şeyl, PAAS, Üst Kabuk, Kondrit, Avrupa Şeyli gibi referans değerlerde normalizasyon için kullanılmıştır (Tablo 3).  $La/La^* = La^N / (3Pr^N - 2Nd^N)$ ,  $Eu/Eu^* = Eu^N / (Sm^N * Gd^N)^{1/2}$ ,  $Ce/Ce^* = \log(Ce^N / (2/3La^N + 1/3Nd^N))$  formülleriyle hesaplanmıştır (N:kondrite göre normalize değer) [4, 13, 19]. Keban Metamorfileri'nden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize NTE'ler kondritlere göre zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 6 a, b, c, d). Ce/Ce\* oranları ortalama 1.65, Eu/Eu\* ortalama 0.51 dir. Keban Metamorfileri'nden alınan şeyl örneklerinde de aynı şekilde kondritlere göre normalize NTE'lerinde zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 6 a, b, c ve d). Ce/Ce\* oranları ortalama 2.89, Eu/Eu\* ortalama 0.68 dir.

**Tablo 3.** Tüm kayaç içinde NTE verilerinin değerleri ve referans değerleri (1: 2: McLennan, 1989, 3: Boynton, 1984, 4: Haskin ve Haskin, 1966, 5: Taylor ve McLennan, 1981).

NTE	Ortalama Şeyl <sup>1</sup>	PAAS <sup>2</sup>	KONDRİT <sup>3</sup>	EU SHALE <sup>4</sup>	Üst Kabuk <sup>5</sup>	Örnek Ortalamaları
La	41.00	38.20	0.31	41.10	30.00	10.38
Ce	83.00	79.60	0.81	81.30	64.00	21.34
Pr	10.1	8.83	0.12	10.40	7.10	2.57
Nd	38.00	33.90	0.60	40.10	26.00	11.30
Sm	7.5	5.55	0.20	7.30	4.50	2.84
Eu	1.61	1.08	0.07	1.52	0.88	0.63
Gd	6.35	4.66	0.26	6.03	3.80	2.76
Tb	1.23	0.77	0.05	1.05	0.64	0.39
Dy	5.50	4.66	0.32		3.50	2.12
Ho	1.34	0.99	0.07	1.20	0.80	0.39
Er	3.75	2.85	0.21	3.55	2.30	1.00
Tm	0.63	0.41	0.03	0.56	0.33	0.13
Yb	3.53	2.86	0.21	3.29	2.20	0.9
Lu	0.61	0.43	0.03	0.58	0.32	0.122
ΣNTE	189.11	176.64	3.89	197.78	142.02	56.93
ΣHNTE/ΣANTE	7.90	9.48	1.78	16.06	9.54	6.25

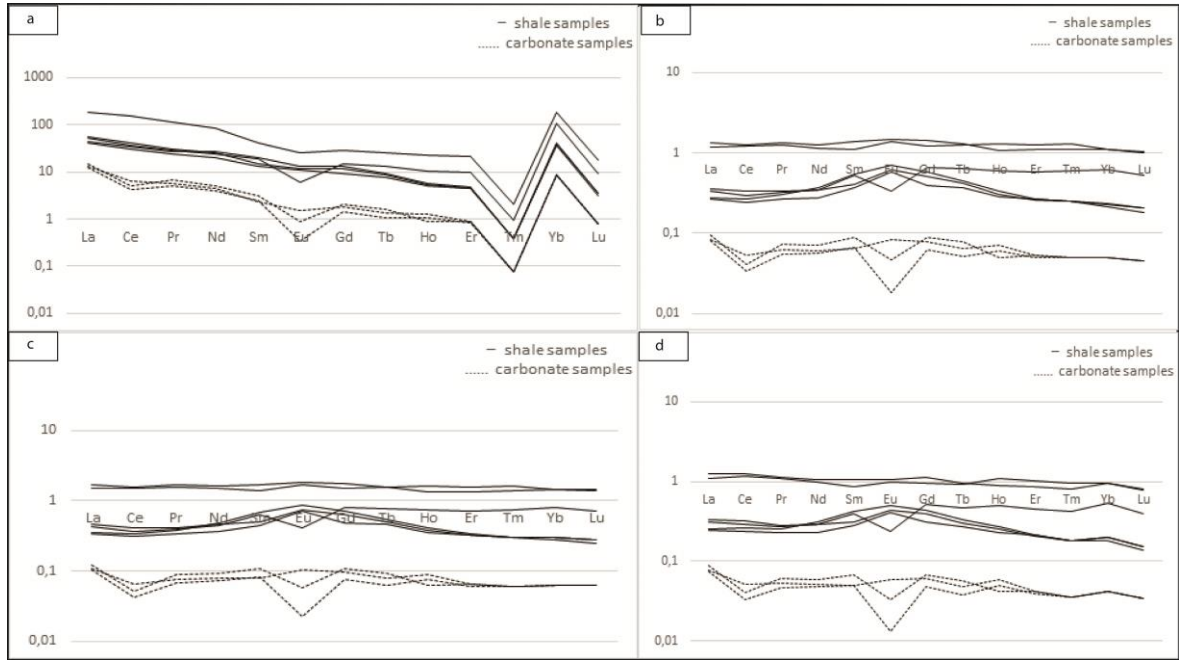
Malatya Metamorfileri'nden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize olan NTE'ler kondritlere göre zenginleşme

gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir.

Eu/Eu\* ortalama 0.75, Ce/Ce\* ortalama 0.97 dir. Şeyl örneklerinde yine aynı durum söz konusudur. Yani kondritlere göre zenginleşme gösterirken; PAAS, Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir (Şekil 6 a, b, c ve d). Eu/Eu\* ortalama 0.54, Ce/Ce\* ortalama 2.81dir.

Eu/Eu\* oranını 1'den büyük olması pozitif Eu anomalisini gösterirken, Eu/Eu\* oranını 1'den küçük olması negatif Eu anomalisine işaret etmektedir [18]. Keban ve Malatya bölgelerinden alınan örnekler bu şartlar altında değerlendirildiğinde her iki bölgenin de negatif Eu ve pozitif Ce anomalisine sahip olduğu görülmektedir. Negatif Eu anomalisi oksijen hareketliliği sonucu Eu'nun yükseltgenmesinden kaynaklanır [7]. Ayrıca, NTE sülfat bileşiklerinin oldukça duyarlı olması ve Eu<sup>+2</sup> ile Ba<sup>+2</sup>'un eşit iyonik yarıçapları nedeniyle baritler tipik olarak her zaman pozitif Eu anomalisi verirler. Eu<sup>+2</sup>'un barit tarafından tutulmuş olabileceği söylenebilir. Bununla birlikte negatif Eu anomalisi

hidrotermal sıvıların kaynağından gelmiş olabilir. Negatif Eu anomalisi, hidrotermal sıvıların bünyesinde iki farklı değerlikli Eu'un (Eu<sup>+2</sup> ve Eu<sup>+3</sup>) birlikte varlığına işaret eder [18]. Ce anomalisi kayaç oluşumunun redoks ortamını yansıtmaktadır. Negatif (-) Ce anomalisi kayaç oluşum ortamının yüksek oksijen fugositesine sahip olduğunu göstermektedir. Pozitif (+) Ce anomalisi ise düşük oksijen fugositesine işaret etmektedir. Organik maddeler içindeki hafif negatif Ce anomalisi muhtemelen deniz etkisiyle meydana gelmektedir. Negatif Ce anomalisi denizel depolanma ortamları için bir belirteçtir. Örneklerde görülen Ce zenginleşmesi anlamına gelen bu anomali, deniz suyunun indirgeyici özelliği ile açıklanmaktadır [16]. Çalışma alanında tüm örneklerde hafif NTE içerikleri ağır NTE içeriklerine göre nispeten yüksektir. Hafif NTE'lerin zenginleşmesi karasal kökeni işaret etmektedir. Karbonatlı kayaçlar ve şeyllerde karasal kökenli malzemenin önemli miktarda olduğunu göstermektedir.



**Şekil 6.** Keban ve Malatya bölgesine ait organik madde içeren karbonatlı kayaçların NTE dağılımları **a)** Kondrite göre normalize **b)** PAAS'a göre normalize **c)** Üst Kabuğa göre normalize **d)** Avrupa Şeylerine göre normalize (a: Boynton, 1984, b: McLennan, 1989, c: Taylor ve McLennan, 1981, d: Haskin ve Haskin, 1966).



## 5.Sonuçlar

Bu çalışmada Malatya (Cafana) ve Elazığ (Keban) bölgelerinde organik maddece zengin litolojilerin iz element ve NTE jeokimyası incelenmiştir ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. İncelenen örneklerin ana element içerikleri kabuk ortalamasına göre, CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>O yüksek değerlerdedir. CaO bakımından yüksek olması bu kayaların karbonat kayaçlar olduğuna, SiO<sub>2</sub> ise kırıntılılardan türeyen şeyl olduklarını göstermektedir.

2. Keban ve Malatya Metamorfite'lerinden alınan organik madde içeren karbonatlı kayaların ve şeyllerin iz element içerikleri şeyl, karbonat ve kabuk ortalamasına göre normalize edilmiştir (Şekil 5 a, b, c, d). Hem karbonatlı kayaların hem de şeyllerin normalize halleri paralellik göstermektedir. Her iki bölgeden alınan kayaların Zn (>860 ppm), As (5,04 ppm), Cd (4,43 ppm), Sr (1450 ppm), V (15,33 ppm), Ba (156,42 ppm) ve Pb (285 ppm) ortalaması karbonat, kabuk ve şeyl ortalamasına göre oldukça yüksek çıkmıştır (Tablo 2). Zn; şeyl ortalamasına göre 9,05, karbonat ortalamasına göre 43 ve kabuk ortalamasına göre 12,28 kat daha yüksek değerlerdedir. As; kabuk ortalamasına göre 2,8 kat, Sr; şeyl ortalamasına göre 4,8, karbonat ortalamasına göre 2,37, kabuk ortalamasına göre ise 7250 kat yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Cd; şeyl ortalamasına göre 14,7, karbonat ortalamasına göre 110, kabuk ortalamasına göre 22 kat, V; kabuk ortalamasına göre 5,47 kat, Ba; şeyl ortalamasına göre 260, karbonat ortalamasına göre 15,6 ve kabuk ortalamasına göre 52 kat yüksektir. Pb; şeyl ortalamasına göre 14,25, karbonat ortalamasına göre 31,6 ve kabuk ortalamasına göre 21,9 kat yüksek olduğu belirlenmiştir.

3. Keban Metamorfite'lerinden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize NTE'ler kondritlere göre zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 7). Ce/Ce\* oranları ortalama 1.65, Eu/Eu\* ortalama 0.51 dir. Keban Metamorfite'lerinden alınan şeyl örneklerinde de aynı şekilde kondritlere göre normalize NTE'lerinde zenginleşme gösterirken, PAAS

(Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre düşüktür (Şekil 7) Ce/Ce\* oranları ortalama 2.89, Eu/Eu\* ortalama 0.68 dir.

4. Malatya Metamorfite'lerinden alınan karbonatlı kayaç örnekleri; normalize olan NTE'ler kondritlere göre zenginleşme gösterirken, PAAS (Arkean öncesi Avustralya ortalama sedimanter kayaç), Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir (Şekil 7). Eu/Eu\* ortalama 0.75, Ce/Ce\* ortalama 0.97 dir. Şeyl örneklerinde yine aynı durum söz konusudur. Yani kondritlere göre zenginleşme gösterirken; PAAS, Üst Kabuk ve Avrupa Şeyline göre ise oldukça tüketilmiştir (Şekil 7). Eu/Eu\* ortalama 0.54, Ce/Ce\* ortalama 2.81dir.

5. Çalışma alanında tüm örneklerde hafif NTE içerikleri ağır NTE içeriklerine göre nispeten yüksektir (Tablo 3). Hafif NTE'lerin zenginleşmesi karasal kökeni işaret etmektedir. Karbonatlar ve şeyllerde karasal kökenli malzemenin önemli miktarda olduğunu göstermektedir.

## 6.Teşekkür

Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından FÜBAP-MF-1135 No'lu proje ile desteklenmiştir. Araştırmayı maddi açıdan destekleyen Fırat Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP)'ne teşekkür ederim.

## 7. Kaynaklar

1. Asutay, H. J. (1987). Baskil (Elazığ) çevresinin jeolojisi ve Baskil magmatitlerinin petrolojisi. MTA, Ankara, 107: 49-72.
2. Asutay, H. J. (1988). Baskil (Elazığ) çevresinin jeolojisi ve petrografik incelemesi. MTA Derg., 107: 38-60.
3. Akgül, M. (1991). Baskil (Elazığ) granodiyoritinin petrografik ve petrolojik özellikleri. Yerbilimleri Geosound, 18: 68-78.
4. Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Whitehouse, M.J., VE Collerson, K.D. (2004). Chemical characterization of earth's most ancient clastic metasediments from the Isua Greenstone

- Belt, southern West Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 6, 1555–1573.
5. Bozkaya, Ö., Yalçın, H. (2004). Diagenetic to low-grade metamorphic evolution of clay mineral assemblages in Palaeozoic to early Mesozoic rocks of the Eastern Taurides, Turkey. *Clay Miner.* 39: 481–500.
  6. Brumsack, H.J. (1980). Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41). *Chem. Geol.* 31: 1–25.
  7. Ekambaram, V., Brookins, D. G., Rosenberg, P. E. ve Emanuel, K. M. (1986). Rare-earth elements geochemistry of fluorite-carbonate deposits in Western Montana, USA. *Chem. Geol.* 54: 319-331.
  8. Gözübol, A.M. ve Önal, M. (1986). Çat Barajı İsale Tünelinin mühendislik jeolojisi ve kaya mekaniğinin incelenmesi ve Malatya Çelikhan alanının jeolojisi. Tübitak Projesi, TBAG-647.
  9. <http://www.googleearth.com.tr>
  10. Kavak, O. (2010). Petroleum properties of Karaboğaz formation in Adıyaman oil field at South East Turkey through organic geochemical studies. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 6 (562), 30-38.
  11. Kipman, E. (1982). Kebanın volkanitlerinin petrolojisi, *İst. Üniv. Yerbilimleri Derg.*, 3-4, 203-230.
  12. Kalender, L. ve Hanelçi, Ş. (2001). Keban (Elazığ) Civarı Eski imalat Paşalarında Au, Ag, Pb? Zn Cevherleşmelerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri. *Türkiye Jeoloji Bül.* 44, 91-104.
  13. McLennan S.M., Taylor, S.R., McCulloch, M.T., ve Maynard, J.B., (1990). Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 54: 2015-2050.
  14. MTA 2002. 1: 500,000 scaled geological map series of Turkey. Sivas section. *Miner. Res. Explor.*, Ankara.
  15. Önal, A., Şaşmaz, A. ve Önal, A. (2002). Pınarbası (Çelikhan-Adıyaman) apatitli manyetit cevherinin mineralojisi, jeokimyası ve kökeni. *Yerbilimleri Dergisi* 40/41, 207-226.
  16. Özgenç, İ. (1993). Ovacık (Tavşanlı-Kütahya) Florit Yatağının Jeolojisi Ve Oluşumu. *Jeoloji Mühendisliği*, 43: 5-14.
  17. Özgül, N. (1981), Munzur dağının jeolojisi: MTA Rap., 6995 (yayımlanmamış), Ankara.
  18. Rollinson, H.R. (1993). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Copublished in the United States with John Wiley and Sons, Inc., New York.
  19. Ruhl, Douglas, E., ve Owen, Robert, M. (1986). The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 50. pp. 393-400.
  20. Sağıroğlu, A. (1992). Pertek-Demürek (Tunceli) skarn tipi manyetit ve ilişkili bakır cevherleşmeleri. *TJK. Bült.* 35: 63-70.
  21. Taylor R.P. ve Fryer B.J. (1983). Rare earth elements litho-geochemistry of granitoid mineral deposits, *Can. Mining Metallurg. Bull.*
  22. Turan, M. ve Bingöl, A.F. (1991). Kovancılar-Baskil (Elazığ) arası bölgenin tektonostratigrafik özellikleri. *Çukurova Üniversitesi Ahmet Acar Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Adana, 213-227.
  23. Vallentyne J. R. (1963). Isolation of pyrite spherules from recent sediments. *Limnol. Oceanogr.* 8: 16-30.
  24. Vine, J.D., ve Tourtelot, E.B. (1970). Geochemistry of black shale deposits--A summary report: *Economic Geology*, 65: 25-272.
  25. Yazgan, E., ve Chessex, R. (1991). Geology and tectonic evolution of the Southeastern Taurides in the region of Malatya. *TPJD. Bült.*, 1-41.
  26. Yılmaz, Y., Yiğitbaş, E., Yıldırım, M. ve Genç, Ş. C. (1992). Güneydoğu Anadolu metamorfik masiflerinin kökeni. *Türkiye 9. Petrol Kongresi Bildirileri, Türkiye Petrol Jeologları Derneği*, Ankara, 296-307.
  27. Yılmaz, Y. (1993). New evidence and model on the evolution of the southeast Anatolian orogen. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 105: 251-271.
  28. Yılmaz, A., Bedi, Y., Uysal, Ş., Yusufoglu, H., ve Aydın, N. (1993). Geological structure of the area between Uzunyayla and Berit-dağ of the Eastern Taurids. *Turkish Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 5: 69-87
  29. Yiğitbaş, E., (1989). Engizek Dağı (Kahramanmaraş) dolayındaki tektonik birliklerin petrolojik incelemesi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*, İstanbul, Doktora Tezi, 347 (yayımlanmamış).