

## **DENİZEL KAYNAK KAYALARDA ANA VE İZ ELEMENT ZENGİNLEŞMELERİNE TÜRKİYE'DEN BİR ÖRNEK: AKKUYU FORMASYONU (ORTA TOROSLAR)**

**Derya KOCA\*\* , Ali SARI\* , Şükrü KOÇ\* , Berna YAVUZ\*\* ve Demet Banu KORALAY\*\***

\*Jeoloji Müh.Böl., Müh.Fak., Ankara Üni. 06100 Tandoğan/Ankara

\*\*Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üni. 06100 Tandoğan/Ankara

[koca@eng.ankara.edu.tr](mailto:koca@eng.ankara.edu.tr), [byavuz@eng.ankara.edu.tr](mailto:byavuz@eng.ankara.edu.tr), [banu.koralay@eng.ankara.edu.tr](mailto:banu.koralay@eng.ankara.edu.tr),  
[ali.sari@eng.ankara.edu.tr](mailto:ali.sari@eng.ankara.edu.tr), [koc@eng.ankara.edu.tr](mailto:koc@eng.ankara.edu.tr)

(Geliş/Received: 23.02.2009 ; Kabul/Accepted: 06.07.2009)

### **ÖZET**

Orta Toroslar'ın Antalya kesiminde yüzlek veren Üst Jura yaşlı Akkuyu Formasyonu kireçtaşı litolojisinde olup, C<sub>org</sub> değerleri ortalama % 1.92 wt'dir. C<sub>org</sub> değerleri kireçtaşları için kaynak kaya olarak kabul edilen ortalama % 0.3 wt'lük standart değerden 6.4 kez daha yüksektir. Akkuyu Formasyonuna ait organik maddece zengin kireçtaşı örneklerinde 9 adet ana element ile 38 adet iz element incelemesi yapılmıştır. Belirlenen ana ve iz elementler anoksik/öksinik koşullarda depolanmış olan Peru Kıyusal Şelfi Sedimanları, Namibya (Afrika) Kıyusal Şelfi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapropelleri, Senomaniyen/Turoniyen Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ile Senomaniyen/Turoniyen Gubbio Anoksik Sedimanları yanında ortalama karbonat kayalar ve şeyllere ait ana ve iz element ortalama bollukları ile kıyaslanmıştır. Akkuyu Formasyonunda en önemli zenginleşmeler Rb, U, Ba, Cu, Ni, Cr, As, V, Zn, Sb, Co, Mo, Cd elementlerinde olmuştur. Akkuyu Formasyonuna ait ana elementlerden Na, Ti, K, P, Si, Fe ve Mg'un zenginleşme aralıkları en küçük 0.003 ve en yüksek 1.70 arasında değişmekte olup, Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinin zenginleşme aralıklarından daha küçüktür.

**Anahtar Kelimeler:** Akkuyu formasyonu, Orta Toroslar, element zenginleşmeleri, anoksik ortam.

### **EXAMPLE FOR MAJOR AND TRACE ELEMENT ENRICHMENT IN MARINE SOURCE ROCK FROM TURKEY: AKKUYU FORMATION (MIDDLE TAURUS)**

#### **ABSTRACT**

Akkuyu Formation which occurs at Antalya region in Middle Taurus has carbonate lithology and 1.92 wt% average of C<sub>org</sub>. The values of C<sub>org</sub> are 6.4 times more elevated than the source rock average value accepted for carbonates (0.3 wt%). 9 major elements and 38 traces elements are investigated on the carbonate samples of Akkuyu Formation which are rich in organic matter. Determined major and trace elements are compared with average of carbonates and shales, also with Peru Margin sediments, Namibian Margin (Africa) sediments, Cenomanian/Turonian Demerara Rise sediments, Cenomanian/Turonian Gubbio sediments, and Mediterranean and Black Sea sapropels which is accumulated under anoxic conditions. The considerable element enrichment in Akkuyu Formation are in Rb, U, Ba, Cu, Ni, Cr, As, V, Zn, Sb, Co, Mo, Cd. Element intervals of major elements, Na, Ti, K, P, Si, Fe and Mg, of Akkuyu Formation which change between 0.003 and 1.70, are lower than that of upwelling sediments, sapropels, Cenomanian/Turonian (C/T) black shale samples.

**Keywords:** Akkuyu formation, Middle Taurus, element enrichment, anoxic environment.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İnceleme alanı Antalya ilinin kuş uçuşu 100 km KD'sunda yer alır (Şekil 1). Üst Jura yaşlı Akkuyu Formasyonu Orta Toros karbonat platformu içerisinde yer alır. Bu karbonat platformu farklı jeolojik zamanlarda meydana gelmiş tektonik aktiviteler nedeniyle kıvrımlı ve faylı bir görünüm kazanmış ve çeşitli tektonik dilimlere ayrılmıştır. Akkuyu Formasyonu otokton veya paraotokton Geyikdağı Birliği içerisinde yer almakta olup, birimin taban seviyelerinde gri renkli, ince-orta tabakalı killi kireçtaşları, üstte doğru da killi plaket kireçtaşlarından oluşur. Birim organik maddece zengin, koyu-gri siyah renkli kireçtaşları ile siyah renkli, bitümlü, yapraklı şeyl ara tabakalarına sahiptir.

İnceleme alanı ve yakın civarında genel jeoloji ve petrol jeolojisi konularında yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; Monod [1], Özgül [2], Acar [3], Toker ve diğ. [4], Sonel ve diğ. [5], Albayrak [6] tarafından yapılan çalışmalardır.

Orta Toroslar bölgesinde Üst Jura yaşlı Akkuyu Formasyonu üzerinde genel jeoloji ve petrol jeolojisi konularında pek çok çalışma yapılmış olmasına rağmen elementlerin biyojeokimyasal incelenmesine yönelik olarak yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Organik maddece zengin kayaçlar çok önemli petrol ve gaz kaynağı olmalarının yanında ekonomik ba-

kımdan ihtiyaç duyulan nadir ve iz elementleri biriktirme yönünden de çok önemli rol oynarlar.

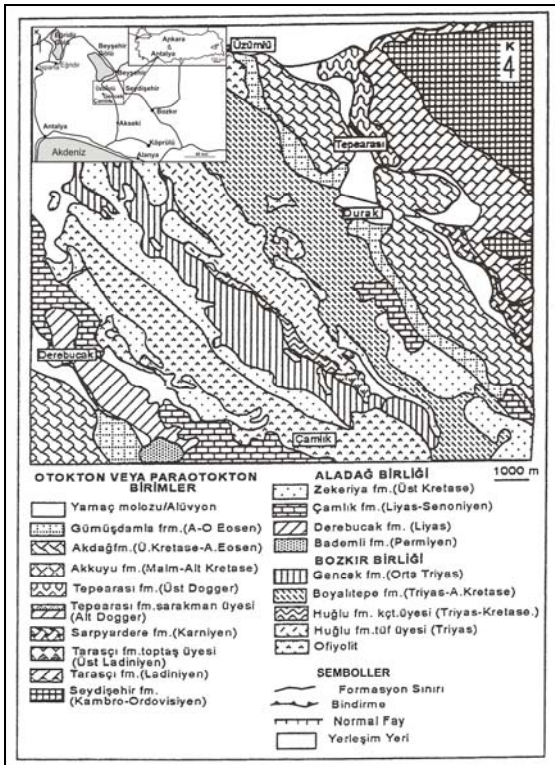
Dünyada organik maddece zengin kayaçlarda zenginleşmiş ve günümüzde ekonomik olarak işletilen pek çok maden yatağı mevcuttur. Bunlardan bazıları; Erken ve Orta Rife'ın (Avustralya) sınırını kapsayan uranyum ve fosforit yatakları (Moğolistan, Sekva ve Tiva), Paleozoyik yaşlı planktonik organik maddeye bağlı olarak oluşan uranyum yatakları (Afrika), Permian ve Mesozoyik yaşlı uranyum yatakları (Amerika), Triyas yaşlı fosforit ve uranyum yatakları (Afrika) sayılabilir. Büyük yataklar bir yana, şeyllerin düşük dereceli metal depoları da ekonomik olarak dünyanın en büyük bakır (Cu), kurşun (Pb), çinko (Zn) yataklarının ana kayasıdır. Bunlardan Avrupa'nın merkezindeki Kupferschiefer siyah şeyl çökeltileri muhtemelen bilinen en geniş yataktır. Kupferschiefer madenciliği Almanya'da 20. yüzyılının başlarından itibaren günümüze kadar gelmiştir [8, 9] ve bugün Polonya'da hala devam etmektedir [10].

Yapılan çalışmalarda organik madde ile metaller arasında çok yakın ilişkilerin olduğu bilinmektedir. Özellikle kayaçlardaki organik madde miktarı yükseldikçe U, W, Ce, Ba, I, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, As, Ge, Zn, Cu, Ni, Co, Cr ve V elementlerinde de zenginleşmelerin olduğu görülmektedir. Bu tür elementlerin organik maddece zengin kayaçlarda yan kayaçlara nazaran çok daha fazla birikmelerinin sebebi depolanma ortamının jeokimyası, oksijenli su kolonundaki biyolojik üretkenlik, tabandaki su kolonunun anoksikliği, organik maddenin korunumu ve kayaçlardaki birikimi ile yakından ilişkilidir.

## 2. MATERYAL ve METOD (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışmada Orta Toroslar bölgesinden derlenen Üst Jura yaşlı organik maddece zengin kireçtaşı örnekleri çeşitli jeokimyasal ve organik jeokimyasal analizlere tabii tutulmuşlardır. Toplam organik karbon analizleri (TOC %) WR - 12 tipindeki karbon analiz cihazında yapılmıştır. TOC analizlerinin ardından piroliz cihazı (Oil Show Analyser) kullanılarak S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, Tmax, Oksijen İndeks (OI) ve Hidrojen İndeks (HI) değerleri elde edilmiştir. Piroliz analizlerinden elde edilen HI ve Tmax değerleri kullanılarak kerojen tipleri belirlenmiştir.

Akkuyu Formasyonuna ait C<sub>org</sub>'ca zengin kireçtaşı örneklerinde U, Hg, W, Hf, Ce, Ba, I, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, As, Ge, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Th, Pb, Nb, Zr, Y, Sr, Br, Ga, Fe, Mn, Ti, Ca, K, P, Si ve Mg ana ve iz metal incelemeleri Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeokimya Laboratuvarında Spectro "XLAB 2000 PEDXRF (Polarized Energy Dispersive XRF)" cihazında yapılmıştır. Kireçtaşı örneklerinde element dağılımlarının ortalaması ve zenginleşme faktörleri hesaplanarak [11] tablo ve şekiller şeklinde



Şekil 1. İnceleme alanına ait jeoloji haritası [7] (Geological Map of Investigation Area)

sunulmuştur. Ayrıca element dağılımlarının ortalaması ve zenginleşme faktörleri dünyada bilinen çeşitli anoksik ortamlara ait organik maddece zengin kayaç örnekleriyle karşılaştırılmıştır.

### 3. TARTIŞMA (DISCUSSION)

#### 3.1. Denizel Kayaçlarda Toplam Organik Karbon İçeriğinin Önemi (Importance of Total Organic Carbon Amount in Marine Rocks)

Sedimentlerin organik karbon içeriği verimlilik, korunma, ve sedimantasyon oranına bağlıdır. Sadece % 1'lik organik C sülfat indirgeyen mikroorganizmalarının serbest bıraktığı S'ün Fe ile tepkime yaparak H<sub>2</sub>S üretmek ve ortamı canlılar için zehirleyici ve anoksik yapmak için gereklidir. Anoksik ortam, canlılar için zehirleyici olduğundan bu ortamlarda canlı faaliyetleri oldukça sınırlıdır. Dolayısıyla oksijenin minimum olduğu bu koşullarda organik maddenin korunması için çok uygun koşullar oluşur [12, 13].

Metalce zengin siyah şeyllerde organik madde tipi, denizel ve karasal kökenli olabilir ancak Silüriyen ve Devoniyen zamanlarından önce karasal bitkiler yoktu (ya da çok az sayıdaydı). Bu yüzden Silüriyen öncesi organik maddeleri sadece denizel kaynaklardan gelmiştir ve bunlar bitki, alg, bakteri, hayvan ve diğer bileşimli ürünleri içeren denizel organizmalardan ibarettir. Denizel organik maddeler, mikroorganizmalarla daha hızlı metabolize olur ve böylece oksijenin tüketilmesinde ve bunun sonucunda sülfid oluşumunda daha etkilidirler. Karasal organik madde, ligninden gelen oksijenli fonksiyonel gruplarının fazla olması nedeniyle muhtemelen denizel organik maddeye göre karışma ve kenetlemede de daha etkilidir. Buna ilaveten karasal organik madde, denize ulaşmadan önce nehirlerdeki metal kompleksleriyle organik madde tarafından ön zenginleşmeye uğrayabilir. Organik madde biriktiren sedimanların sadece organik maddenin korunması için yüksek üretkenliğe sahip olması gerekli değildir. Bunun yanında organik maddenin yüksek korunuma da sahip olması gerekir [14].

Siyah şeyller organik maddece zenginleşmelerinin yanında şeyllerle ilişkili metaller ve sülfidlerce de zengindirler. Bununla birlikte, organik maddece zengin olan şeyller her zaman metalce zengin olmayabilir. Çünkü, bazı durumlarda yüksek sedimantasyon oranı klastik seyrelmeye yol açarak metal değerlerinin düşük olmasına yol açabilir. Bundan dolayı, yüksek organik üretimlilik ve/veya organik korunuma rağmen çok zayıf metal içerikli siyah şeyllerde meydana gelebilir.

Öksinik koşullar metal konsantrasyonları için, anoksik koşullardan daha uygundur. Çünkü su kolonunda sülfidler ile metallerin direkt bir bileşimi vardır. Öksinik su kolonundan uzaklaşan metaller sediman içerisinde şekillenen sülfid metalleri üzerine yerleşirler.

Mesozoyik devri genel olarak ılık olup, Dünya ölçeğinde çok büyük okyanusal anoksik olayların varlığıyla karakteristiktir. Mesozoyik devri, Üst Jura ve Orta Kretase sırasında önemli oranda yaygın olan organik maddece zengin siyah şeyllerin varlığıyla dikkat çekicidir. Dünya çapındaki özdeş anoksik olaylar Paleozoyik zamanda da ara sıra etkin olmuştur. Alt Ordovisiyen, Silüriyen ve Alt Karbonifer'de organik maddece zengin denizel siyah şeyller küresel ısınmaya bağlı olarak yaygın deniz transgresyonu ve buzul erimesi zamanı ile uyumluluk gösterir. Dünya çapındaki bilinen büyük anoksik olaylar ve bu dönemlerde oluşan petrol kaynak kaya sistemleri zamansal olarak tesadüfi bir dağılım göstermezler. Dünya çapındaki transgresyon ve okyanusal anoksik dönemler ile uyum içindedirler [15].

148 adet petrol sahasında yapılan incelemeye göre Jura ve Kretase dönemlerinde depolanan zengin petrol kaynak kayaları % 70 olarak hesaplanmıştır. Bu kendi başına dünya rezervlerinin % 85'ine karşılık gelir [16]. Jura ve/veya Kretase döneminin parçaları olan zengin petrol bölgeleri Ortadoğu'da, Kuzey Denizi'nde, Batı Sibiryası baseninde ve Meksika'da büyük petrol yatakları oluşturmuştur.

Orta Toroslar'daki Üst Jura Akkuyu Formasyonunun organik karbon (C<sub>org</sub>) içeriği % 0.63 ile % 4.44 arasında değişmekte olup, ortalama C<sub>org</sub> değeri % 1.92 wt'dir (Tablo 1). Bu bahsedilen C<sub>org</sub> değerleri denizel kireçtaşlarının organik madde zenginleşmeleri açısından oldukça yüksek değerlerini ifade eder. Bilindiği üzere denizel kökenli petrol üreten kayaların kaynak kaya potansiyeline sahip olabilmeleri için yeterli olan limit değer % 0.3 wt C<sub>org</sub>'dir. Akkuyu formasyonundaki C<sub>org</sub> değerlerinin % 4.44 wt gibi değerlerde olması Üst Jura dönemi süresince Orta Toroslar bölgesinde denizin afotik zonunda çok yüksek bir biyolojik üretkenlik gerçekleşmiştir. Afotik zondaki yüksek olan biyolojik üretkenlik de deniz suyunun derinliği, uygun sedimantasyon hızı ile uyumlu şekilde deniz tabanında yüksek H<sub>2</sub>S'li koşulların oluşmasına yardımcı olmuştur. Deniz tabanındaki mevcut anoksik/öksinik koşullar Akkuyu Formasyonundaki yüksek organik madde korunumunu ortaya çıkartmıştır. Akkuyu Formasyonunun depolandığı Üst Jura dönemi Dünya ölçeğinde büyük anaoksik olayların yaşandığı bir döneme karşılık gelir. Bu dönem

**Tablo 1.** Akkuyu Formasyonu Organik Karbon (% C<sub>org</sub>) Miktarı ve Kerojen tipleri (Amount of Organic Carbon (C<sub>org</sub>%) and Type of Kerogen of Akkuyu Formation)

Örnekler	C <sub>org</sub> (%)	Kerojen tipi
AK - 1	1	Tip III
AK - 2	2.41	Tip III
AK - 3	1.59	Tip III
AK - 4	0.63	Tip III
AK - 5	1.49	Tip III
AK - 6	2.21	Tip III
AK - 7	1.65	Tip III
AK - 8	4.44	Tip II

içerisinde organik maddece zengin olan kayaların depolanması gerçekleşmiş olup, çok büyük petrol yatakları da bu dönemde oluşmuştur.

### 3.2. Organik Maddece Zengin Kayalarda Metal Zenginleşmeleri (Metal Enrichments in Organic Matter-Rich Rocks)

Organik maddece zengin kayalar ana ve iz element içerikleri yönünden çevre ve yan kayalara nazaran oldukça zengindirler. Bu tür kayalardaki element zenginleşmeleri için en önemli metal kaynağı deniz suyudur. Diğer metal kaynak mekanizmaları ise volkanik küllerin hızlı filtrelenmesinden gelen ekstra metal girdisi ve deniz altı yarıklarından gelen hidrotermal aktivitelerdir [17].

Organik kökenli 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 ilişkidirler. Metaller, özellikle V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn gibi ilk geçiş serisi elementler yaşlı kaynak kayalar ve güncel sedimentlerin anoksik depolanma koşullarını anlamak için jeokimyasal araç olarak kullanılırlar. Denizel kökenli çökel kayalarında metallerin davranışı ve zenginleşmesiyle alakalı pek çok bilimsel çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları şunlardır; Bogdanov ve diğ. [18]; Sarı ve diğ. [19]; Aliyev ve Sarı [20, 21]; Sageman ve diğ. [22].

Hidrotermal akışkanlar kayalarda biriktirilen elementlerin potansiyel olarak önemli bir kaynağını oluştururlar. Yüksek sıcaklıklı hidrotermal akışkanlar genellikle karakteristik tektonik ve mineralojik ilişkilere dayanarak açıklanabilir. Fakat soğuk kaynakların etkisini tanımak çok daha zor olabilmektedir. Genellikle Ba, Sr, Pb, Zn ve Mn'ı içine alan böyle ortamlarda zenginleşmiş iz elementler genellikle barit, selestit, galen, sfalerit ve rodokrozit gibi bir takım mineraller tarafından kapsanır. Hidrotermal aktivite, oksijence fakir ortamlardaki redoks döngüsü tarafından diğer iz elementlerin sedimanter birikimini etkileyebilen büyük miktardaki manganez ve demirin serbest kalması ile önemli olabilmektedir [23].

Metaller, sülfidlerle, organik maddeyle ve/veya killere ilişkili olabilirler [24]. Metallerin sinjenetik zenginleşmesinden sonra diyajenetik ve epijenetik hareketler metalleri yeni bölgelere taşıyabilir. Örneğin, başlangıçta organik maddeye bağlı/kenetli vanadyum (V), diyajenez ve/veya metamorfizma sonrasında kil minerallerinin bir bileşeni olabilir. Organik maddedeki nikel (Ni), piritin yüzeyi üzerinde bir sülfid faza geçebilir. Leventhal ve Knapp [25], Devoniyen siyah şeyllerinde fizyon izleme yöntemlerini kullanarak, uranyumun terrijenik (karasal) vitrinitte başlıca element olduğunu ancak pirit ya da denizel tasmanit mikrofosillerinde bulunmadığını göstermişlerdir.

Siyah şeyllerin bazılarında önemli soymetal zenginleşmelerinin altın ve platin grubu elementleri olduğu belirlenmiştir. Örneğin bakırlı şistlerde Au (>3000 ppm), Pt (>370 ppm) ve Pd (>1000 ppm) zenginleşmelerinin varlığı dikkat çeker [26]. Kucha [26] bu zenginleşmeyi çok küçük sedimantasyon oranı ve U'ca zengin kerojenlerden gama ısınımıyla, platin grubu elementlerinin katalitik özellikleriyle zenginleşmiş organik maddenin oto-oksidasyonu ve desülfürizasyonunun bir sonucu olarak zenginleştiğini açıklamıştır.

Çin ve Kanada'da Mo ve Ni sülfid içeren bazı siyah şeyllerde de platin grubu elementlerin zenginleşmelerinin olduğu açıklanmıştır [27]. Güney Çin'de Alt Kambriyen yaşlı siyah şeyllerin 2-15 cm kalınlığında olan metalce zengin sülfid tabakalarının tek bir birimi bir kaç yüz ppb'nin üzerinde Pt grubu elementleri ve Au içerir. Aynı zamanda cevher % 7.1'in üzerinde Mo, % 7 Ni, % 1.2 Zn, % 0.24 Mo ve 900 ppb'nin üzerinde Pd, 700 ppb'nin üzerinde Pt, 46 ppm üzerinde Re ve 6 ppm Ag içerir [28].

Akkuyu Formasyonuna ait organik maddece zengin kireçtaşı örneklerinde 9 adet ana element ile 38 adet iz element incelemesi yapılmıştır. Belirlenen ana ve iz elementlerin dünyada değişik bölgelerde anoksik/öksinik koşullarda depolanmış olan Peru Kıyusal Şelfi Sedimanları [29], Namibya (Afrika) Kıyusal Şelfi Sedimanları [30], Akdeniz Sapropelleri [31], Karadeniz Sapropelleri [32], Senomaniyen/Turoniyen Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ile Senomaniyen/Turoniyen Gubbio Anoksik Sedimanları [11] yanında karbonat kayalar ve şeylerle [33] ait ana ve iz element ortalama bollukları Tablo 2, Şekil 2'de gösterilmiştir.

Akkuyu Formasyonuna ait örneklerin ana ve iz element/Al ortalamaları (Tablo 3) ile element zenginleşme ortalamaları belirlenmiştir. Akkuyu Formasyonuna ait örneklerin ana ve iz element bollukları, element/Al ortalamaları ile element zenginleşme ortalamaları kıyaslama amacıyla Peru Kıyusal Şelfi Sedimanları, Namibya (Afrika) Kıyusal Şelfi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapropelleri, Senomaniyen/Turoniyen Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ile Senomaniyen/Turoniyen Gubbio Anoksik Sedimanları yanında karbonat kayalar ve şeyllerle karşılaştırılmıştır (Şekil 3, 4).

Akkuyu Formasyonuna ait organik maddece zengin kireçtaşı örneklerindeki ana ve iz metallerden özellikle U, Hg, W, Hf, Ce, Ba, I, Sb, Cd, Mo, Rb, Se, As, Ge, Zn, Cu, Ni, Co, Cr ve V elementlerinde Al ile normalleştirilmiş analiz sonuçlarına göre zenginleşmeler görülürken; Th, Pb, Nb, Zr, Y, Sr, Br, Ga, Fe, Mn, Ti, Ca, K, P, Si ve Mg gibi elementlerde de ise tüketilmeler belirlenmiştir (Tablo 4, Şekil 4).

**Tablo 2.** Akkuyu Formasyonu, Karbonatlar, Şeyller, Peru Kıyısı sedimanları, Namibya çamurları, Akdeniz sapropelleri, Karadeniz sapropelleri, C/T Demerara Rise ve C/T Gubbio sedimanları'nın ana ve iz element ortalamaları (Average of major and minor elements of Akkuyu Formation, Carbonate, Shale, Peru Margin sapropel, Namibian mud lens, Mediterranean sapropel, C/T Demerara Rise and C/T Gubbio)

Ana Element (%)	Akkuyu	Karbonat	Şeyl	Peru Kıyısı	Namibya Çamurları	Akdeniz Sapropelleri	Karadeniz Sapropelleri	C/T Demerara Rise	C/T Gubbio
C <sub>org</sub>	1.92	n.d.	0.20	8.33	5.37	6.91	5.18	10.4	8.92
SiO <sub>2</sub>	10.69	5.13	58.9	42.7	68.8	22.9	22.5	29.4	69.5
TiO <sub>2</sub>	0.19	0.07	0.78	0.41	0.16	0.42	0.28	0.24	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.24	0.79	16.7	8.9	2.28	7.69	6.66	8.86	4.97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28	0.54	6.9	3.1	1.43	6.80	3.18	2.47	4.25
MgO	0.64	7.79	2.6	1.97	0.76	2.52	1.70	0.94	1.00
CaO	43.33	42.30	2.2	6.65	3.09	19.8	23.1	22.3	0.75
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.05	1.6	5.04	1.32	2.23	4.21	1.31	0.15
K <sub>2</sub> O	0.81	0.33	3.6	1.53	0.58	1.18	1.26	0.76	1.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.09	0.16	0.82	0.49	0.14	0.14	0.39	0.25
İz Element (ppm)	Akkuyu Ortalama	Karbonat Ortalama	Şeyl	Peru Kıyısı	Namibya Çamurları	Akdeniz Sapropelleri	Karadeniz Sapropelleri	C/T Demerara Rise	C/T Gubbio
Ag	1.3	n.d.	0.07	0.57	0.18	0.46	0.27	1.63	1.64
As	11.44	1	10	19	13	58	14	23	39
Ba	82.4	10	580	314	324	228	604	379	7713
Bi	1.1	n.d.	n.d.	0.23	0.10	0.17	0.22	0.10	0.39
Br	1.8	6.2	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd	12.4	0.04	0.3	35.4	29	9.81	0.88	12.7	4.82
Ce	88.4	11.5	59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	19.19	0.1	19	6.1	3.5	68	21	7.9	16
Cr	149.35	11	90	98	83	110	43	137	90
Cs	15.5	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	26.03	4	45	49	37	127	59	85	157
Ga	5.5	4	19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ge	1.0	0.2	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hf	6.0	0.3	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hg	1.4	0.04	0.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
I	4.3	1.2	2.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
In	0.9	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La	69.7	n.d.	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	77.12	1100	850	260	45	686	430	119	60
Mo	47.04	0.3	11	40	40	105	51	80	27
Nb	5.63	19	160	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	129.50	20	68	74	46	208	57	142	123
Pb	6.29	9	20	18	4.5	11.3	18	6.85	9.2
Rb	28.50	3	140	59	28	48	55	26	44
Sb	3.23	0.2	1.5	2.3	n.d.	10.3	1.98	11.1	3.44
Se	9.11	0.08	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	1.0	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	554.99	610	300	311	198	693	870	681	258
Ta	6.75	n.d.	0.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Te	1.24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	2.8	1.7	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tl	2.2	n.d.	1.4	1.51	2.62	2.23	0.41	2.84	3.44
U	13.24	2.2	3.7	10.5	30	15.5	10.9	10.7	6.4
V	291.69	20	130	152	138	518	100	1066	613
W	10.60	0.6	1.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Y	19.79	30	26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	252.93	20	95	106	35	96	65	545	573
Zr	31.18	19	160	100	31	97	62	36	46

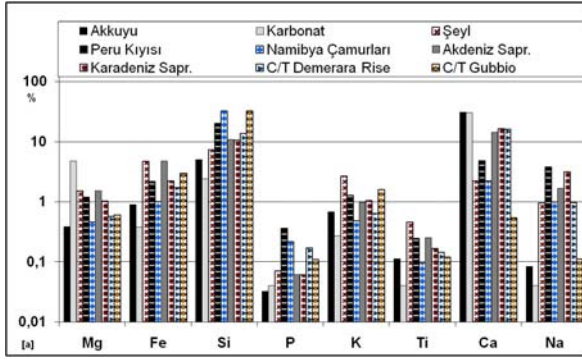
### 3.3. İz Metal zenginleşmeleri (Trace Metal Enrichments)

İz metal konsantrasyonları sedimantasyonun ortamsal koşullarıyla çok kuvvetli bir şekilde kontrol edilir. Bunların fizikokimyasal koşulları için hassas konsantrasyonları paleortamsal çalışmalara uygulanabilirliklerini destekler. C<sub>org</sub>'nin düşük konsantrasyonları iz metallerin düşen değerlerini gösterir. Bunun için oksik ortamlardan anoksik ortamlara kadar taban suyu kimyasındaki değişimleri izlemek mümkündür. Bu şekildeki davranışlar sedimantasyonun yalnızca anoksik periyodları süresince

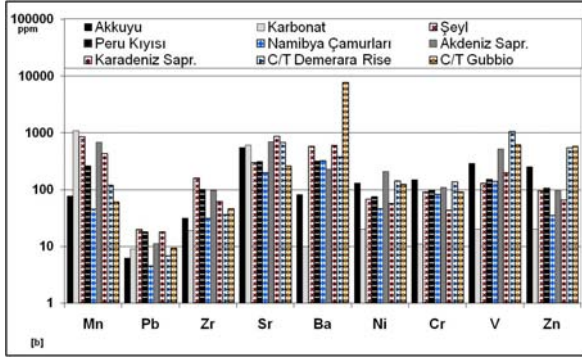
organik maddenin korunması ve iz metallerin birikimine yardımcı olur.

Siyah şeyllerdeki iz metal zenginleşmeleri Senomaniyen-Turoniyen sınırındaki (CTBE) siyah şeyller için incelenmiştir [34, 35]. Karadenizdeki güncel C<sub>org</sub>'ca zengin sedimanlarla karşılaştırıldığında, Norveç siyah şeylleri daha çok iz metal zenginleşmesiyle (Co ve Mo dışında) karakterize edilir. Ag, Bi, Cd, Mo, Re, Sb, Tl, U ve daha geniş yayımlı olan V, nadir iz metallerin yanı sıra Volgian ve Erken Berriasiyen yaşlı siyah şeyller Co, Cu, Cr, ve Ni

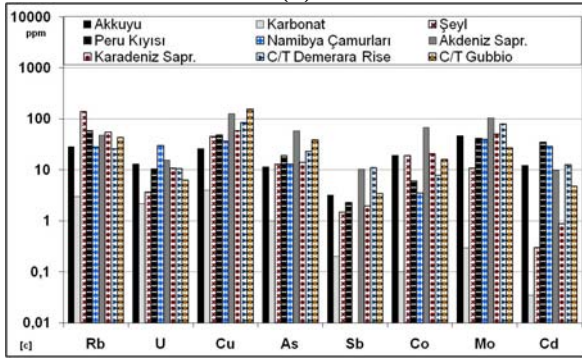




(a)



(b)



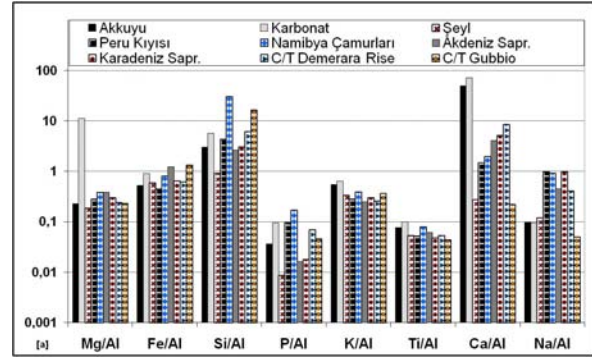
(c)

**Şekil 2.** Ana ve iz element ortalamaları (Average of major and minor elements)

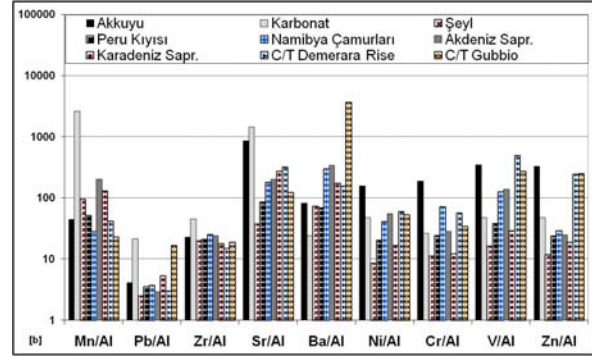
birlikteliğine sahiptir. Bu elementler indirgenme koşulları altında sedimanlarda yüksek miktarlarda bulunabilirler [36, 37]. Diğer hareketli organik madde Fe sülfidlerle birlikte çöker veya tek sülfid olarak çöker [38, 39].

Norveç siyah şeyllerinde 2200  $\mu\text{g/g}$ 'ın üzerinde Ba konsantrasyonları ölçülmüştür. Ba'un paleoüretimlilik için bir gösterge olarak kullanılması çok sık tartışılmış olan bir konudur [40, 41]. Wehausen ve Brumsack [42], Akdeniz'in doğusunda Ba'un gerçekten yararlı bir paleoüretimlilik işaretçisi olduğunu göstermiştir. Ancak, gözenek sularındaki tüketilmiş sülfatta çözülmeyen barit nedeniyle sığ denizel ortamlarda bu gösterge her zaman kullanılamaz [43, 44].

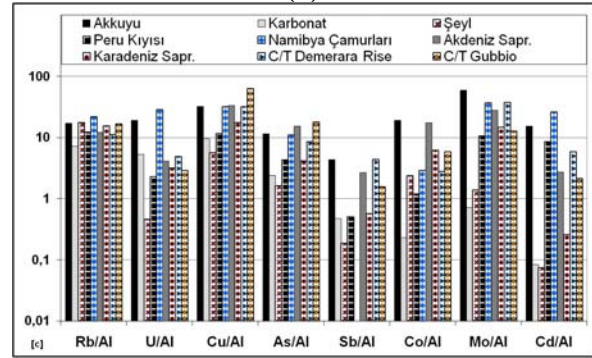
Mo'nin normalleştirilmiş konsantrasyonları iz metal dağılımlarında büyük bir zenginleşme gösterir. Güncel sedimentlerde Mo'nin okyanusal davranışı fizikokimyasal koşulların işaretçisi olarak bir



(a)



(b)



(c)

**Şekil 3.** Element/Al ortalamaları (Average of Element/Al)

potansiyele sahiptir. Mo konsantrasyonu su-taban yüzeyindeki anoksik koşulların artmasıyla yükselir. Pek çok araştırmacı Mo'nin organik maddedeki humik asitlerle ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir [45]. Bazı araştırmacılar ise Mo'nin sülfürle ilişkili olduğunu ifade etmişler [46] ve onlar  $\text{FeS}_2$  çökelişi süresince tiyomolibdat olarak solüsyonda ayrı bir uzaklaşmayı dikkate almışlardır. Mo ve Zn zenginleşmelerinin fazla oluşu  $C_{\text{org}}$ 'la ilişkilidir. Suboksik-anoksik koşullar altında düşük  $C_{\text{org}}$  değerleri ve  $\text{H}_2\text{S}$ 'in yokluğunda Mo ve Zn organik maddeyle çok zayıf olarak uygunluk gösterirler. Yüksek indirgeyici koşullar altında organik madde çok iyi korunur. Mo ve V'un maksimum orandaki zenginleşmesi yüksek  $C_{\text{org}}$  değerleriyle bir uygunluk göstermektedir.

Orta Toroslar bölgesinde Üst Jura Akkuyu Formasyonunda en önemli zenginleşmeler Rb (1.548 – 2.776 kat), U (0.181 – 5.343 kat), Ba (1.243 – 5.915 kat), Cu (0.349 – 7.328 kat), Ni (0.356 – 8.167 kat), Cr (0.989 – 11.736 kat), As (1.208 – 12.481 kat), V

**Tablo 3.** Ana element/Al ve iz element/Al ortalamaları (Average of major element/Al and minor element/Al)

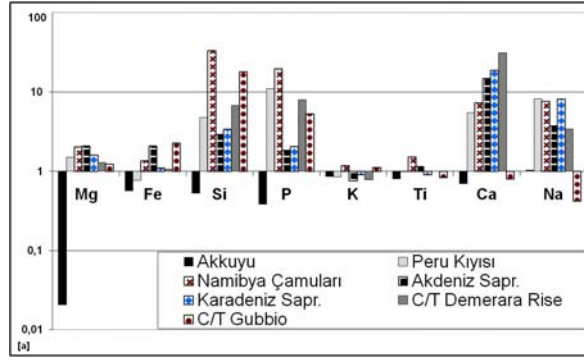
Ana Element	Akkuyu	Karbonat	Şeyl	Peru Kıyısı	Namibya Çamurları	Akdeniz Sapropelleri	Karadeniz Sapropelleri	C/T Demerara Rise	C/T Gubbio
C <sub>org</sub> /Al	2.65	n.d.	0.023	1.77	4.26	1.70	1.47	4.03	3.39
Si/Al	3.03	5.71	3.11	4.33	30.2	2.65	3.08	6.13	16.4
Ti/Al	0.08	0.1	0.05	0.05	0.08	0.06	0.05	0.05	0.04
Fe/Al	0.52	0.91	0.55	0.45	0.80	1.22	0.65	0.62	1.33
Mg/Al	0.23	11.19	0.18	0.28	0.38	0.39	0.30	0.24	0.23
Ca/Al	50.35	71.97	0.18	1.50	2.00	4.07	5.15	8.57	0.22
Na/Al	0.10	0.09	0.13	0.98	0.91	0.45	0.98	0.41	0.05
K/Al	0.55	0.64	0.34	0.28	0.39	0.25	0.30	0.26	0.37
P/Al	0.04	0.10	0.01	0.1	0.17	0.02	0.02	0.07	0.05
İz Element (·10 <sup>-4</sup> )	Akkuyu	Karbonat	Şeyl	Peru Kıyısı	Namibya mud lens	Akdeniz Sapropelleri	Karadeniz Sapropelleri	C/T Demerara Rise	C/T Gubbio
Ag/Al	1.81	n.d.	0.008	0.12	0.148	0.12	0.079	0.73	0.78
As/Al	11.56	2.38	1.1	4.3	11.0	15.4	4.15	8.6	18
Ba/Al	81.62	23.81	66	69	298	341	174	155	3638
Bi/Al	1.41	n.d.	0.02	0.05	0.08	0.05	0.07	0.04	0.39
Br/Al	2.54	14.76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd/Al	15.21	0.08	0.015	8.5	26	2.70	0.26	5.81	2.14
Ce/Al	114.62	27.38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co/Al	18.83	0.23	2.1	1.2	2.9	17.4	6.2	2.81	5.9
Cr/Al	187.40	26.19	10.2	24.4	72	28.3	12.2	57	33.9
Cs/Al	19.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu/Al	32.02	9.52	5.1	11.6	32	33.1	17.6	31.9	63.0
Ga/Al	4.27	9.52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ge/Al	1.23	0.48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hf/Al	8.47	0.71	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hg/Al	2.01	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
I/Al	6.12	2.86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
In/Al	1.28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La/Al	94.61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn/Al	44.38	2619	162.5	52	28	202	129	42	23
Mo/Al	58.98	0.71	0.15	10.6	37	27.9	14.7	37.7	12.8
Nb/Al	6.02	45.24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni/Al	157.69	47.62	7.7	20.2	41	54.6	16.7	60	52.4
Pb/Al	4.09	21.43	2.5	3.5	3.7	2.9	3.7	3.0	4.0
Rb/Al	17.03	7.14	16	12.3	22	12.1	15.6	11.2	16.7
Sb/Al	4.32	0.48	0.17	0.5	n.d.	2.67	0.57	4.38	1.56
Se/Al	13.52	0.19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn/Al	1.47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr/Al	854.67	1452.38	34	86	181	200	271	318	122
Ta/Al	9.28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Te/Al	1.81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th/Al	1.42	4.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tl/Al	2.82	n.d.	0.08	0.33	2.5	0.58	0.12	1.19	3.44
U/Al	18.99	5.24	0.42	2.3	28.6	4.1	3.2	4.87	2.9
V/Al	344.53	47.61	15	38	126	139	29	491	271
W/Al	12.55	1.43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Y/Al	26.02	71.43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn/Al	325.41	47.62	11	24	29.0	25	19	246	249
Zr/Al	22.79	45.24	18	21	25.2	24	18	15	19

(0.388 – 25.183 kat), Zn (0.149 – 27.658 kat), Sb (0.236 – 34.849 kat), Co (28.615 – 112.546 kat), Mo (0.332 – 349.982 kat), Cd (1.199 – 932.065 kat) elementlerinde olmuştur (Tablo 5, Şekil 5).

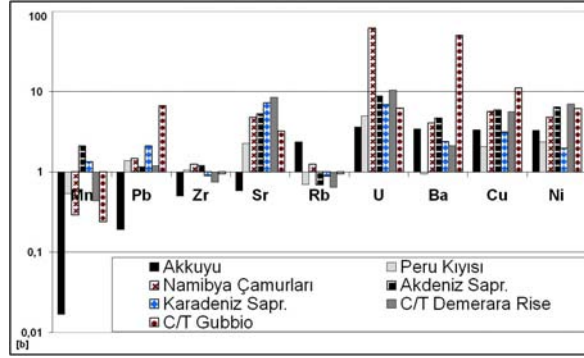
Yüksek indirgeyici koşullar altında organik madde çok iyi korunur. Cu, Ni, Ba, Cd, Cr, Co, U, Mo, Zn ve V'un maksimum orandaki zenginleşmesi yüksek C<sub>org</sub> değerleriyle bir uygunluk göstermektedir. C<sub>org</sub>'un düşük konsantrasyonları iz metallerin düşen değerlerini gösterir. Akkuyu Formasyonu'nun depolanma ortamının jeokimyasal koşullarının oksijensiz anoksik/öksinik olduğu iz metallerin zenginleşmelerinden ve birbirleriyle yaptıkları ortak korelasyonlardan da anlaşılabilir. Örneğin Mo zenginleşmesi olmadan U ve V'un zenginleşmesi durumunda, ser-

best H<sub>2</sub>S'siz suboksik/anoksik depolanma koşullarının hakim olduğu sonucu çıkartılabilir. Tersine, U, V ve Mo'ce zenginleşmeler sunan sedimanlar sediman-su arayüzeyinde veya su kolonundaki öksinik koşulları yansıtır [47, 48].

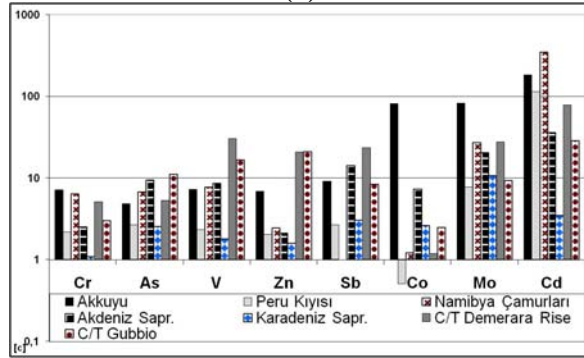
İz metal zenginleşmeleri su-taban yüzeyindeki anoksik koşulların artmasıyla yükselir. Mo ve Zn zenginleşmelerinin fazla oluşu C<sub>org</sub>'la ilişkilidir ve sedimantasyonun ortamsal koşullarıyla çok kuvvetli bir şekilde kontrol edilir. Güncel sedimentlerde Mo'nin okyanusal davranışı fizikokimyasal koşulların işaretçisi olarak bir potansiyele sahiptir. Suboksik-anoksik koşullar altında düşük C<sub>org</sub>'le değerleri ve H<sub>2</sub>S'in yokluğunda Mo ve Zn organik maddeyle çok zayıf olarak uygunluk gösterirler. Akkuyu Formas-



(a)



(b)

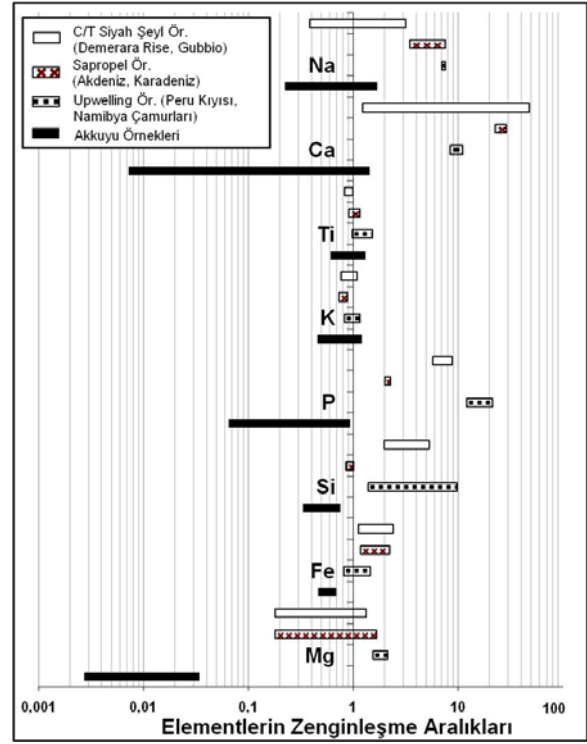


(c)

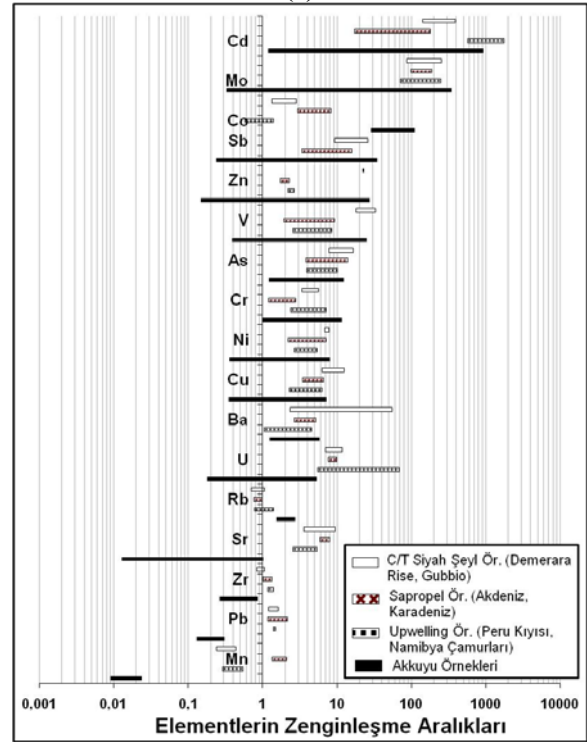
**Şekil 4.**Element zenginleşme ortalamaları (Average of elements enrichments)

yonu'ndaki U, V, Zn ve Mo zenginleşmeleri ortalama şeyllerle kıyaslandığında Mo'nin 4.27 kez, V'nun 2.24 kez, Z'nun 2.6 kez, U'nun ise 3.6 kez daha fazla biriktirilmiş olduğu görülmektedir. Yine U, V, Zn ve Mo zenginleşmeleri Peru Kıyısı Şelfi Anoksik Sedimanları, Namibya (Afrika) Kıyısı Şelfi Anoksik Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapropelleri, Senomaniyen/Turoniyen Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ile Senomaniyen/Turoniyen Demerara Yükselimi Gubbio Anoksik Sedimanları ile benzerlikler göstermektedir. Bu sonuçlar Akkuyu Formasyonu ile kıyaslama yapılan diğer çökel havzalarının depolanma koşulları esnasında sediman-su arayüzeyinde veya su kolonundaki öksinik koşulları yansıtır.

Yine, Ni ve V içeriğindeki zenginleşmeler, V/Ni oranları ve Ni ve Vanadil porfirinlerin bağlı bollukları yaşlı sedimentlerde anoksik işaretçiler olarak kullanılırlar. Organik kökenli olduğu kabul edilen V içeriğindeki artışa bağlı olarak V/Ni oranı indirgeyici



(a)



(b)

**Şekil 5.**Element zenginleşme aralıkları (Intervals of element enrichment)

koşulların artışına bağlı olarak artış gösterir. Örneğin V/Ni oranları Akkuyu formasyonu için 2.2, denizel karbonat ortamları için 1.0, ortalama şeyller için 1.9, Peru kıyısı şeylleri için 2.0, Namibya kıyısı şeylleri için 3.0, Akdeniz sapropelleri için 2.5, Karadeniz sapropelleri için 1.75, C/T Demerara şeylleri için 7.5, C/T Gubbio şeylleri için 5.0'dir.



**Tablo 4.** Ana ve iz element zenginleşmesi ortalamaları (Average of major and minor element enrichment)

Ana Element	Akkuyu	Peru Kıyısı	Namibya Çamurları	Akdeniz Sapropelleri	Karadeniz Sapropelleri	C/T Demerara Rise	C/T Gubbio
C <sub>org</sub>	n.d.	76,96	185,22	73,91	63,91	175,22	147,39
Si	0,53	4,75	33,10	2,90	3,38	6,72	17,97
Ti	0,80	0,98	1,51	1,15	0,91	1	0,83
Fe	0,57	0,76	1,36	2,07	1,10	1,05	2,25
Mg	0,02	1,49	2,03	2,08	1,6	1,28	1,23
Ca	0,70	5,43	7,24	14,73	18,64	31,02	0,80
Na	1,02	8,17	7,58	3,75	8,17	3,42	0,42
K	0,85	0,84	1,17	0,75	0,90	0,78	1,11
P	0,38	10,97	19,43	1,83	2,06	8	5,26
İz Element	Akkuyu	Peru Kıyısı	Namibya mud lens	Akdeniz Sapropelleri	Karadeniz Sapropelleri	C/T Demerara Rise	C/T Gubbio
Ag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
As	4,85	2,65	6,77	9,48	2,55	5,29	11,08
Ba	3,43	0,95	4,11	4,70	2,4	2,14	50,18
Bi	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Br	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd	182,57	113,33	346,67	36	3,47	77,47	28,53
Ce	4,19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	81,50	0,51	1,22	7,33	2,61	1,18	2,48
Cr	7,16	2,17	6,4	2,52	1,08	5,07	3,01
Cs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	3,36	2,06	5,69	5,88	3,13	5,67	11,2
Ga	0,45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ge	2,59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hf	1,86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hg	21,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
I	2,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
In	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	0,02	0,32	0,17	1,24	0,79	0,26	0,14
Mo	82,57	7,71	26,91	20,29	10,69	27,42	9,31
Nb	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	3,31	2,38	4,82	6,42	1,96	7,06	6,16
Pb	0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	2,38	0,70	1,26	0,69	0,89	0,64	0,95
Sb	9,07	2,67	n.d.	14,24	3,04	23,36	8,32
Se	70,96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	0,22	2,29	4,83	5,33	7,23	8,48	3,25
Ta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Te	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	0,35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	3,63	4,97	61,84	8,86	6,92	10,53	6,27
V	7,24	2,34	7,75	8,55	1,78	30,22	16,68
W	8,79	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Y	0,36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	6,83	2,02	2,44	2,11	1,6	20,72	20,97
Zr	0,50	1,05	1,26	1,2	0,9	0,75	0,95

### 3.4. İz Elementler İçin Zenginleşme Aralıkları (Enrichments Intervals for Trace Elements)

Akkuyu Formasyonu, Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniye (C/T) siyah şeyl örneklerinin iz metal zenginleşme aralıkları hesaplanmıştır (Tablo 5, Şekil 5). Şekil 5 ve Tablo 5'den de görüldüğü gibi Akkuyu Formasyonuna ait iz metallerin en düşük, en yüksek zenginleşmeleri ile zenginleşme aralıkları şu şekildedir: Cd (1.199 – 932.065 kat; 930.866 kat), Mo (0.332 – 349.982 kat; 349.650 kat), Sb (0.236 – 34.849 kat; 34.613 kat), Zn (0.149 – 27.658 kat; 27.510 kat), V (0.388 – 25.183 kat; 24.795 kat), Ni (0.356 – 8.167 kat; 7.811 kat) ve Cu (0.349 – 7.328 kat; 6.980 kat). Bahsedilen bu metallerin zenginleşme aralıkları Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniye (C/T) siyah şeyl örneklerinin zenginleşme aralıklarından

daha geniş olup, 0.1-935 kat arasında değişmektedir. As, Cr ve Ba'un zenginleşme aralıkları 1.0-12 kat arasında değişmekte olup, Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniye (C/T) siyah şeyl örneklerinin zenginleşme aralıklarına uygundur. As için (1.208 – 12.481 kat; 11.273 kat), Cr (0.989 – 11.736 kat; 10.748 kat), Ba (1.243 – 5.915 kat; 4.672 kat)'dir. Yalnız Ba'un zenginleşme aralığı Senomaniyen/Turoniye (C/T) siyah şeyl örneklerinde diğer üç anoksik ortamdan daha yüksek olup 2-55 kat arasında değişmektedir. Uranyumun zenginleşme aralığı Akkuyu Formasyonuna ait örneklerde yaklaşık 0.1-6 kat arasında değişirken, Upwelling sedimanlarına ait örneklerde 5-70 kat, Sapropellerde 7-10 kat ve Senomaniyen/Turoniye (C/T) siyah şeyl örneklerinde ise 6-12 kat arasında değişmektedir.

**Tablo 5.** Ana ve iz elementlerin zenginleşme aralıkları (Enrichment intervals of major and minor elements)

Element	Akkuyu Örneğinin Zenginleşmesi			Upwelling Örneğinin Zenginleşmeleri		Sapropel Örneğinin Zenginleşmesi		CT Örneğinin Zenginleşmesi					
	En düşük	En yüksek	Aralık farkı	En düşük	En yüksek	Aralık farkı	En düşük	En yüksek	Aralık farkı	En düşük	En yüksek	Aralık farkı	
Rb	1,548	2,776	1,228	0,769	1,375	0,606	0,756	0,975	0,219	0,7	1,044	0,344	
Na	0,224	1,700	1,477	1,477	7,538	0,538	3,462	7,538	4,077	0,385	3,154	2,769	
Ca	0,007	1,423	1,416	8,333	111,111	2,778	22,611	28,611	6	1,222	47,611	46,389	
Ti	0,608	1,301	0,693	0,981	1,509	0,528	0,906	1,151	0,245	0,830	1	0,170	
K	0,460	1,208	0,748	0,824	1,147	0,324	0,735	0,882	0,147	0,765	1,088	0,324	
Sr	0,013	1,026	1,013	2,529	5,324	2,794	5,882	7,971	2,088	3,588	9,353	5,765	
P	0,065	0,937	0,872	12	21,25	9,25	2	2,25	0,25	5,75	8,75	3	
Zr	0,263	0,858	0,595	1,167	1,4	0,233	1	1,333	0,333	0,833	1,056	0,222	
Si	0,329	0,751	0,422	1,392	9,711	8,318	0,852	0,990	0,138	1,971	5,273	3,302	
Fe	0,464	0,691	0,227	0,818	1,455	0,636	1,182	2,218	1,036	1,127	2,418	1,291	
Pb	0,131	0,308	0,177	1,4	1,48	0,08	1,16	2,12	0,96	1,2	1,6	0,4	
Mg	0,003	0,034	0,031	1,556	2,111	0,556	0,18	1,667	1,487	0,18	1,333	1,153	
Mn	0,009	0,024	0,015	0,292	0,542	0,25	1,344	2,104	0,760	0,240	0,438	0,198	

**Tablo 5.** Ana ve iz elementlerin zenginleşme aralıkları (Devamı) (Enrichment intervals of major and minor elements (Continued))

U	Ba	Cu	Ni	Cr	As	V	Zn	Sb	Co	Mo	Cd
0,181	1,243	0,349	0,356	0,989	1,208	0,388	0,149	0,236	28,615	0,332	1,199
5,343	5,915	7,328	8,167	11,736	12,481	25,183	27,658	34,849	112,546	349,982	932,065
5,161	4,672	6,980	7,811	10,748	11,273	24,795	27,510	34,613	83,931	349,650	930,866
5,476	1,045	2,275	2,623	2,392	3,909	2,533	2,182	n.d.	0,5714	70,667	566,667
68,095	4,515	6,275	5,325	7,059	10	8,4	2,636	n.d.	1,381	246,667	1733,333
62,619	3,470	4	2,701	4,667	6,091	5,867	0,455	n.d.	0,810	176	1166,667
7,619	2,636	3,451	2,169	1,196	3,773	1,933	1,727	3,353	2,952	98	17,333
9,762	5,1667	6,490	7,091	2,775	14	9,267	2,273	15,706	8,286	186	180
2,143	2,530	3,039	4,922	1,578	10,227	7,333	0,545	12,353	5,333	88	162,667
6,905	2,348	6,255	6,805	3,324	7,818	18,067	22,364	9,176	1,338	85,333	142,667
11,595	55,121	12,353	7,792	5,588	16,364	32,733	22,636	25,765	2,810	251,333	387,333
4,690	52,773	6,098	0,987	2,265	8,545	14,667	0,273	16,589	1,471	166	244,667

Rb metalinin zenginleşme aralığı Akkuyu Formasyonuna ait örneklerde daha yüksek olup yaklaşık 1.5-3 kat arasında değişirken, Upwelling sedimanlarına ait örneklerde 0.9-1.5 kat, Sapropellerde 0.6-1.0 kat ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinde ise 0.9-1.0 kat arasında değişmektedir.

Sr (0.013 – 1.026 kat; 1.013 kat), Zr (0.263 – 0.858 kat; 0.595 kat), Pb (0.131 – 0.308 kat; 0.177 kat), ve Mn (0.009 – 0.024 kat; 0.015 kat) metallerinin zenginleşme aralıkları Akkuyu Formasyonuna ait örneklerde oldukça düşük olup 0.008-1.2 kat arasında değişir.

Sr, Zr, Pb ve Mn metallerinin zenginleşme aralıkları Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinde 1.0'den yüksek olup, Sr için 2.0-10 kat arasında (en düşük: 2.529 kat ile upwelling sedimanları, en yüksek: 9.353 kat ile C/T siyah şeylleri), Zr için 0.8-1.50 kat arasında (en düşük: 0.833 kat ile C/T siyah şeylleri, en yüksek: 1.4 kat ile upwelling sedimanları), Pb için 1.16-2.12 kat arasında (en düşük: 1.16 kat ve en yüksek: 2.12 kat ile sapropeller) ve Mn içinde 0.2-0.7 kat arasında (en düşük: 0.240 kat ile C/T şeyl örnekleri ve en yüksek: 2.104 kat ile sapropeller) değişmektedir.

### 3.5. Ana Elementler İçin Zenginleşme Aralıkları (Enrichments Intervals for Major Elements)

Akkuyu Formasyonu (Orta Toroslar), Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinde ana elementler için zenginleşme aralıkları hesaplanmıştır (Tablo 5, Şekil 5 a, b). Tablo 5 ve Şekil 5 a, b'den de görüldüğü gibi Akkuyu Formasyonuna ait ana elementlerden Na, Ti, K, P, Si, Fe ve Mg'un zenginleşme aralıkları en küçük 0.002 ve en yüksek 1.50 kat arasında değişmekte olup, Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinin zenginleşme aralıklarından daha küçüktür. Akkuyu Formasyonunda Na, Ti, K, P, Si, Fe ve Mg elementlerinin zenginleşmeleri ve aralık farkları şu şekildedir. Na (0.224 – 1.700 kat; 1.476 kat), Ti (0.608 – 1.301 kat; 0.693 kat), K (0.460 – 1.208 kat; 0.748 kat), Si (0.329 – 0.751 kat; 0.422 kat), Fe (0.464 – 0.691 kat; 0.227 kat) ve Mg (0.003 – 0.034 kat; 0.031 kat).

Akkuyu Formasyonunda Ca elementinin en düşük zenginleşme katsayısı 0.007, en yüksek zenginleşme katsayısı 1.423'dür. P için en düşük 0.065, en yüksek 0.937 olup, zenginleşme aralığı farkı 0.872 katıdır. Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinde Ca ve P elementleri daha geniş bir aralıkta zenginleşmiştir.

Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinde Ca (en düşük: 1.222 kat ve en yüksek: 47.611 kat ile C/T örnekleri) ve P (en düşük: 2.0 kat ile sapropeller ve en yüksek: 21.25 kat ile upwelling sedimanları) elementlerinin zenginleşme aralıkları 1.0'den yüksek olup, 1.20- 50 kat arasında değişmektedir.

Upwelling sedimanları, Sapropeller ve Senomaniyen/Turoniyen (C/T) siyah şeyl örneklerinde Si (en düşük: 0.852 kat sapropeller ve en yüksek: 9.711 kat ile upwelling sedimanları) ve Na (en düşük: 0.385 kat ile C/T örnekleri, en yüksek: 7.538 kat sapropeller/upwelling sedimanları) elementlerinin zenginleşme aralıkları ise 0.30-9.72 kat arasında değişmektedir.

### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Akkuyu Formasyonu kireçtaşı örneklerinin Tip III kerojene sahip olduğu ve  $C_{org}$  miktarının 0.63 – 4.44 % arasında değiştiği tespit edilmiştir. Organik karbon içeriği bakımında oldukça zengin olan Akkuyu Formasyonu kireçtaşı örneklerinde Cd, Mo, Co, Sb, Zn, V, As, Cr, Ni, Cu, Ba, U, Rb, Na elementlerinde zenginleşmeler gözlenirken, Si, Ti, Fe, Mg, Ca, K, P, Br, Mn, Sr, Zr elementlerinde ise tüketilme tespit edilmiştir.

Akkuyu Formasyonu kireçtaşı örnekleri dünyanın çeşitli bölgelerine ait denizel şartlarındaki anoksik/öksinik ortam özellikli: Peru Kıyısı organik kayaçları, Namibiya organik maddece zengin çamurları,

Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapropelleri, C/T Demerara Rise, C/T Gubbio Şeylleri ile element içerikleri yönünden karşılaştırılmıştır. Akkuyu Formasyonu örneklerinin bu tür anoksik/öksinik ortam özellikli organik maddece zengin şeyllerdeki Na, U, Ba, Cu, Ni, Cr, As, V, Sb, Co, Mo ve Cd elementlerine benzer veya daha yüksek zenginleşmeler gösterdiği tespit edilmiştir.

### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Monod, O., **Recherches Géologiques dans le Taurus Occidental au Sud de Beyşehir (Turquie)**, Thèse de Doctorat, Université Paris – Sud (Orsay), 1977.
2. Özgül, N., **Alanya Bölgesinin Jeolojisi**, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1983.
3. Acar, A., **Akseki – Aydınkent (Antalya) Civarının Petrol Kapanlanmasında Etkili olan Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi**, Master Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1993.
4. Toker, V., Sonel, N., Ayyıldız, T. ve Albayrak, M., “Akseki Kuzeyi – Üümdere (Antalya) civarının stratigrafisi”, **Türkiye Jeoloji Bülteni**, Cilt 36, No 2, 57–71, 1993.
5. Sonel, N., Sarı, A., Doğan, A.O. ve Bozüyük, İ., “Üzümlü (Beyşehir) Civarının Kaynak Kaya Fasiyesleri ve Petrol Oluşumunun Organik Jeokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi”, **Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni**, No 10, 34-40, 1995.
6. Albayrak, M., **Akseki – Aydınkent (Antalya) Arasının Jeolojisi ve Petrol Olanakları**, Master Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1995.
7. Sarı, A., Sonel, N. ve Doğan A.O., “Üzümlü-Çamlık arasında kalan bölgenin Stratigrafisi”, **S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, No 2, 17-38, 1997.
8. Ross, D.A. ve Degens, E.T., “Recent sediments of the Black Sea”, **The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology**, Memoir 20, Editör: Degens, E.T. and Ross, D.A., AAPG, A.B.D., 183–199, 1974.
9. Jung, W. and Knitschke, G., “Kupferschiefer in the German Democratic Republic (GDR) with Special Reference to the Kupferschiefer Deposits in the Southeastern Harz Foreland”, **Handbook of Stata-bound and Stratiform Ore Deposits**, Cilt 6, Editör: Wolf, K.H., Elsevier, Amsterdam, 353–406, 1976.
10. Oszczepalski, S., “Kupferschiefer in Southwestern Poland: Sedimentary Environments, Metal Zoning, and Ore Controls”, **Sediment-Hosted Stratiform Copper Deposits**, Cilt 36, Editör: Boyle, R.W., Brown, A.C., Jowett, E.C. and R.V. Kirkham, R.V., Geol. Assoc. Canada Special Paper, 571–600, 1989.

11. Brumsack, H.J., "The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation", **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Cilt 232, 344-361, 2006.
12. Pedersen, T.F., Calvert, S.E., "Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-rich sediments and sedimentary rocks?", **AAPG Bull.**, Cilt 74, 454-466, 1990.
13. Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J.W., "The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction", **Geochim. Cosmochim. Acta**, Cilt 57, 3867-3883, 1993.
14. Stow, D.A.V., Huc, A.-Y., Bertrand, P., "Depositional Processes of Black Shales in Deep Water", **Marine and Petroleum Geology**, Cilt 18, 491-498, 2001.
15. Demaison, G.J. ve Moore, G.T., "Anoxic environments and oil source bed genesis", **Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.**, Cilt 64, 1179-1209, 1980.
16. Tissot, B., Deroo, G. and Herbin, J. P., "Organic Matter in Cretaceous Sediments of the North Atlantic: Contribution to Sedimentology and Paleogeography", **Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Continental Margins and Paleoenvironment**, Editör: Talwani, M., Hay, W. and Ryan, W.B.F, Washington, AGU, 362-374, 1979.
17. Leventhal, J.S. and Kepferle, R.C., "Geochemistry and Geology of Strategic Metals and Uranium in Devonian Shales of the Eastern Interior United States: Synthetic Fuels from Oil Shales", **II. Proceeding of the Symposium Sponsored by Institute of Gas Technology**, Nashville, Tennessee, October 26-29, 1982.
18. Bogdanov, Y.A., Gurvich, E.G., and Lisitzin, A.P., "Mechanism of Oceanic Sedimentation and Differentiation of Chemical Elements in the Ocean", **Biogeochemistry of the Ocean: Moscow (Nauka)**, Editör: Monin, A.S. and Lisitzin, A.P., 165-200, 1983.
19. Sarı, A., Sonel, N. and Ergin, M., "Organic Geochemical Investigation of the South East Marmara Sea Holocene Sediments", **12th International Petroleum Congress and Exhibition of Turkey**, 132-149, 1998.
20. Aliyev, S. ve Sarı, A., "Holosen mollusklarında iz element birikimi (GB Marmara)", **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, Cilt 15, No 1, 153-162, 2002.
21. Aliyev, S. A. and Sarı, A., "Biogenic accumulations of Uranium in Recent Seas", **Acta Geologica Sinica**, Cilt 77, 372-381, 2003.
22. Sageman, B. B., Murphy, A., Werne, J. P., Straeten, C. A. V., Hollander, D. J., and Lyons, T. W., "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**, Cilt 195, 229-273, 2003.
23. Morford, J.L., Emerson, S.R., Breckel, E.J. and Kim, S.H., "Diagenesis of Oxyanions (V, U, Re and Mo) in Pore Waters and Sediments from a Continental Margin", **Geochim. Cosmochim. Acta**, Cilt 69, No 21, 5021-5032, 2005.
24. LeRiche, H., "Distribution of Metals in Lower Lias of Southern England", **Geochim. Cosmochim. Acta**, Cilt 16, 1-32, 1959.
25. Leventhal, J. and Knapp, T., "Preliminary Examination of Devonian Appalachian Black Shales by Optical Microscopy, Electron Microprobe and Fission Track Methods", **Proceedings of IGCP Inaugural Meeting**, Editör: Pasava, J. and Gabriel, Z., Czechoslovakia Geological Survey, Prague, 57-65, 1988.
26. Kucha, H., "Platinum-Group Metals in the Zechstein Copper Deposits, Poland", **Economic Geology**, Cilt 77, 1578-1591, 1982.
27. Grauch, R.I., Coveney, Jr., R.M., Murowchick, J.B. and Nansheng, C., "Black Shales as Hosts for Unconventional Platinum-Group-Element Resources? Examples from Southern China and the Yukon, Canada, and Implications for U.S. Resources", **U.S.G.S. Research on Mineral Resources - Seventh Annual V.E. McKelvey Forum on Mineral and Energy Resources**, February 11-14, Reno, Nevada, U.S.G.S. Circular 1062, 33, 1991.
28. Hulbert, L., Carne, R., Gregoire, C. and Paktunc, D., "Sediment-hosted Ni-Zn-PGE Mineralization in the Selwyn Basin, Yukon-A New Environment for Nickel and Platinum-Group Element Mineralization", **Eighth IAGOD (International Association for the Genesis of Ore Deposits) Symposium**, Ottawa, Canada, Program with Abstracts, A111, 1990.
29. Böning, P., Brumsack, H.-J., Böttcher, M.E., Schnetger, B., Kriete, C., Kallmeyer, J., Borchers, S.L., "Geochemistry of Peruvian near-surface sediments", **Geochim. Cosmochim. Acta**, Cilt 68, 4429-4451, 2004.
30. Borchers, S.L., Schnetger, B., Böning, P., Brumsack, H.-J., "Geochemical signatures of the Namibian diatom belt: Perennial upwelling and intermittent anoxia" **Geochemistry Geophysics Geosystems** 6 doi:10.1029/2004GC000886, 2005.
31. Warning, B., Brumsack, H.-J., "Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropels", **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, Cilt 158, 293-309, 2000.
32. Lüschen, H., **Vergleichende anorganisch geochemische Untersuchungen an phanerozoischen Corg.-reichen Sedimenten: Ein Beitrag zur Charakterisierung ihrer Fazies**, PhD-Thesis, University of Oldenburg, 2004.



33. Turekian K.K. Wedepohl K.H., "Distribution of the elements in some major units of the earth's crust", **Geological Society of America Bulletin**, Cilt 72, 175-192, 1961.
34. Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Brumsack, H.J. and Schlanger, S.O., "Stratigraphy, Geochemistry, and Paleoceanography of Organic Carbon-Rich Cretaceous Sequences", **Cretaceous Resources, Events and Rhythms: Background and Plans for Research**, Editör: Ginsburg, R.N. and Beaudoin, B., NATO ASI Ser., Ser. C, 304, 75-119, 1990.
35. Warning, B. and Brumsack, H.-J., "Trace Metal Signatures of Eastern Mediterranean Sapropels", **Palaeogeog. Palaeocli. Palaeocol.**, 158, 293 - 309, 2000.
36. Hatch, J.R. and Leventhal, J.S., "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.", **Chemical Geology**, 99, 65-82, 1992.
37. Calvert, S.E. and Pedersen, T.F., "Sedimentary Geochemistry of Manganese: Implication for the Environment of Formation of Manganiferous Black Shales", **Economic Geology**, Cilt 91, No 1, 36-47, 1993.
38. Calvert, S.E., Cousens, B.L. and Soon, M.Y.S., "An X-Ray Fluorescence Spectrometric Method for the Determination of Major and Minor Elements in Ferromanganese Nodules", **Chemical Geology**, Cilt 51, 9-18, 1985.
39. Jacobs, L., Emerson, S. and Skei, J., "Partitioning and Transport of Metals Across the O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Interface in a Permanently Anoxic Basin Framvaren Fjord, Norway", **Geochim. Cosmochim. Acta**, Cilt 49, 1433-1444, 1985.
40. Dehairs, F., Chesselet, R. and Jedwab, J., "Discrete Suspended Particles of Barite in the Barium Cycle in the Open Ocean", **Earth Planet. Sci. Let.**, Cilt 49, 528-550, 1980.
41. Dymond, J., Suess, E., and Lyle, M., "Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity", **Paleoceanography**, Cilt 7, No 2, 163-181, 1992.
42. Wehausen, R. and Brumsack, H.-J., "The formation of Pliocene Mediterranean Sapropels: Constraints from High-Resolution Major and Minor Element Studies", **Proc. ODP, Sci. Res. Ocean Drilling Program**, Editör: Robertson, A.H.F., Emeis, K.C., Richter, C. and A. Camerlenghi, A., College Station, TX, Cilt 160, 207-218, 1998.
43. Brumsack, H.-J. and Gieskes, J.M., "Interstitial Water Trace-Element Chemistry of Laminated Sediments of the Gulf of California (Mexico)", **Marine Chem.**, Cilt 14, 89-106, 1983.
44. McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Johnson, K.S., Coale, K.H., Anderson, R.F., Kumar, N., Burdige, D.J., Hammond, D.E., Brumsack, H.-J., McCorkle, D.C. and Rushdi, A., "Geochemistry of Barium in Marine Sediments: Implications for Its Use as a Paleoproxy", **Geochim. Cosmochim. Acta**, Cilt 62, 3453-3473, 1998.
45. Zeng, R., Zhuang, X., Koukouzas, N. and Xu, W., "Characterization of Trace Elements in Sulfur-Rich Late Permian Coals in the Heshan Coal Field, Guangxi, South China", **International Journal of Coal Geology**, Cilt 61, 87-95, 2005.
46. Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.L.W., Pattrick, R.A.D., Garner, C.D. and Vaughan, D.J., "Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences", **Geochim. Cosmochim. Acta**, Cilt 60, 3631-3642, 1996.
47. Tribouvillard, N., Averbuch, O., Devleeschouwer, X., Racki, G. and Riboulleau, A., "Deep-Water Anoxia Over the Frasnian-Famennian Boundary (La Serre, France): a Tectonically Induced Oceanic Anoxic Event?" **Terra Nova**, Cilt 16, 288-295, 2004b.
48. Tribouvillard, N., Ramdani, A. and Trentesaux, A., "Controls on Organic Accumulation in Late Jurassic Shales of Northwestern Europe as Inferred from Trace-Metal Geochemistry", **The Deposition of Organic-Carbon-Rich Sediments: Models, Mechanisms, and Consequences**, Editör: Haris, N., SEPM Spec. Public., Cilt 82, 145-164, 2005.