

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ÇANKIRI HAVZASI'NDAKİ (BAYRAMÖREN KD'SU) ORTA EOSEN YAŞLI
İLİCA FORMASYONU'NUN BİYO-JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ (İÇ ANADOLU, TÜRKİYE)**

Fatih BÜYÜK

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2025**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ÇANKIRI HAVZASI'NDAKİ (BAYRAMÖREN KD'SU) ORTA EOSEN YAŞLI ILICA FORMASYONU'NUN BİYO-JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ (İÇ ANADOLU, TÜRKİYE)

Fatih BÜYÜK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SARI

Bu çalışmada; Çankırı Havzası'ndaki (Bayramören KD'su) Ilıca Formasyonu'nda koyu kahve renkli, kırılğan, zengin OM'li, yer yer lamine bitümlü şeyl ile bitümlü marn ardalanmasından oluşan kayaçların organik-jeokimyasal ile ana oksitlerin, iz elementlerin, NTE'nin inorganik-jeokimyasal yönden incelenerek çökelim ortam koşulları ve hidrokarbon potansiyeli değerlendirilmiştir. Ortalama %TOC'si %11,02 olan, Tip I-denizel kerojen ve %100 amorf OM'den oluşan bitümlü kayaçlar mükemmel kaynak kayadır. Baskın sıcak-kurak, bazen nemli, soğuk-kuru paleoklim değişkenlikleri yaşayan çökelim ortamının, kısmi düşük kimyasal ayrışmalara maruz kaldığı belirlenmiştir. Çökelim, çoğunlukla oksik/suboksik kısmen indirgen anoksik redoks koşullarında gerçekleşmiştir. Sahada bitümlü kayaçları üzerleyen *Nummulitli* kireçtaşı gözlenmesi ve bitümlü marn örneğinde İpresiyen-Lütesiyen yaşlı *Nannotetrina* türü nannofosil bulgusundan dolayı bitümlü kayaçların bölgede ilk kez durağan lagüner (halıç/koy/gelgit-düzlüğü) sığ deniz/kıyı geçiş ortamında çökeldiği ve ortama zaman zaman karasal OM girdisi olduğu anlaşılmıştır. Kaynak kayanın çoğunlukla katajenezin erken olgun safhasında olmasına ve kerojenin kısmen petrol türetmesine rağmen atımın henüz gerçekleşmediği belirlenmiştir. Ortamdaki bitümlü kayaçların yeterli kalınlıklarda, ortalama %9,3 petrol içeriğiyle FRP veriminin iyi-çok iyi ekonomik seviyede olmasından dolayı sentetik petrol üretimi için elverişli olabileceği değerlendirilmiştir. Sadece Mo'nun güvenilir RDE olduğu, diğer RDE'lerin ise detritik kökenli olduğu, RDE'lerin TOC%, Fe, S ve Mn ile çok zayıf pozitif-negatif korelasyonları nedeniyle RDE'lerin çökeliminde OM'nin, pirit, diğer sülfidli bileşikler ile Fe-Mn-oksi/hidroksitlerin etkisi yoktur. K, Zr, Rb, Th elementlerinin ve NTE'nin kökeninin çalışma sahasındaki volkaniklerle ilişkili olabileceği belirlenmiştir. NTE'nin bitümlü şeyllerde bitümlü marnlara göre daha fazla zenginleştiği gözlemlenmiş olup bunun nedeninin şeyldeki kilin ve OM'nin daha yoğun olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Eu, Tb, Tm NTE'nin ve RDE'lerin çoğunun PAAS ve UCC'ye göre zenginleşmiş oldukları görülmüştür.

Haziran 2025, 340 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bitümlü Şeyl-Marn, Çankırı Havzası, Ilıca Formasyonu, Biyo-jeokimya, Sentetik Petrol, NTE

ABSTRACT

PhD Thesis

EVALUATION OF THE BIO-GEOCHEMICAL PROPERTIES OF THE MIDDLE EOCENE AGE ILICA FORMATION IN THE ÇANKIRI BASIN (NE OF BAYRAMÖREN) (CENTRAL ANATOLIA, TURKEY)

Fatih BÜYÜK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Geological Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali SARI

In this study; organic geochemical and inorganic geochemical analysis of the dark brown, brittle, rich in organic matter, locally laminated bituminous shale and bituminous marl succession rocks of the Middle Eocene aged Ilıca Fm. in the Çankırı Basin (Bayramören NE) were investigated for the main oxides, trace elements, REEs and the depositional environment conditions and HC potential were evaluated. The bituminous rocks in the study area, with an average TOC of 11.02%, composed of Type I-marine kerogen and 100% amorphous OM, are considered excellent source rocks. The depositional environment, which experienced predominantly hot-arid, occasionally humid, and cold-dry paleoclimate variations, was found to be subjected to partially low chemical weathering. Deposition occurred mainly under oxic/suboxic and partially anoxic reducing redox conditions. The observation of *Nummulitic* limestone overlying bituminous rocks in the field, based on the presence of *Nannotetrina* species nannofossils of Ypresian–Lutetian age within a bituminous marl sample, indicates that the bituminous rocks in the region were deposition for the first time is inferred to have taken place in a stagnant lagoonal (estuary/bay/tidal-flat) shallow marine to coastal environment transitional setting, with occasional terrestrial OM input. Although the maturity level of the source rocks in the region corresponds to generally the early mature stage of catagenesis and the kerogen has partially generated oil, hydrocarbon expulsion has not yet occurred. The bituminous rocks in the area are assessed to be potentially suitable for synthetic petroleum production due to their sufficient thicknesses, high hydrocarbon potential with an average oil content of 9.3% and good to very good economic FRP yield. According to inorganic geochemical evaluations, only Mo is a reliable RSE, while others are of detrital origin. The very weak positive to negative correlations of RSEs with TOC%, Fe, S, and Mn suggest that OM, pyrite, other sulfide compounds, and Fe-Mn oxides/hydroxides did not influence the precipitation of RSEs. The origin of K, Zr, Rb, Th, and REE elements is thought to be related to volcanic activity in the study area. REEs were found to be more enriched in bituminous shales than in bituminous marls, which is attributed to higher clay and more concentrated OM in the shales. It has also been determined that Eu, Tb and Tm REEs and most RSEs are enriched relative to PAAS and UCC.

June 2025, 340 pages

Key words: Bituminous Shale-Marl, Çankırı Basin, Ilıca Formation, Bio-Geochemistry, Synthetic Oil, REE

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Öncelikle, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde tamamladığım doktora tezimin her safhasında bilgisini ve desteğini esirgemeyen Danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali SARI'ya en içten saygılarımla teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, jüri üyelerimiz Sayın Prof. Dr. Erdoğan TEKİN'in ve Sayın Prof. Dr. Demet Banu KORALAY'ın Tez İzleme Komitesi toplantıları süreçlerinde ve tez savunma sunumu esnasında jüri üyelerimiz olan Sayın Prof. Dr. Turhan AYYILDIZ'ın ile Sayın Doç. Dr. Ali Müjdat ÖZKAN'ın tezimin gelişmesine yönelik değerli katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 2956 numaralı “Çankırı Havzasındaki (Bayramören KD'su) Orta Eosen Yaşlı Ilıca Formasyonu'nun Biyo-Jeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (İç Anadolu, Türkiye)” başlıklı proje çerçevesinde gerçekleşmiş olup tezimin tamamlanmasında kritik bir rol oynayan maddi desteklerinden ötürü Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca, GC-MS olgunlaşma parametrelerinin yorumlanmasında destek olan Sayın Prof. Dr. Rehyan KARA GÜLBAY'a, XRD yorumlamalarında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Zehra Semra KARAKAŞ'a, saha çalışmaları kapsamında ÖSK ve numunelerin alınmasında emeği geçen Sayın Dr. Aydın ÇİÇEK'e, ÖSK kesitinin hazırlanmasında Sayın Hakan ALBAYRAK'a, mikropaleontoloji, Fischer Retortunda Piroliz, XRD ve inorganik jeokimya analizlerinin gerçekleştirilmesinde Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'ne (MTA), inorganik jeokimya analizlerinin gerçekleştirilmesinde Ankara Üniversitesi YEBİM'e ve organik jeokimya analizlerinin gerçekleştirilmesinde Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'na (TPAO) ve çalışanlarına, yeraltı kaynakları alanında saha çalışmaları yaparak bu deneyimlerini yazılı bilimsel eserler haline getiren değerli meslektaşlarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu vesile ile hiçbir karşılık beklemeden bana emek veren, her zaman yanımda olup desteğini ve dualarını esirgemeyen anneme, babama, abime ve hayatımın anlamı olan canım kızlarım Sena'ma ve Zehra'ma sonsuz saygı ve sevgiyle teşekkürlerimi sunarım. Var olsunlar...

Fatih BÜYÜK
Ankara, Haziran 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışma Alanının Konumu.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	2
1.3 Önceki Çalışmalar.....	3
1.4 Uygulanan Yöntemler	9
1.4.1 Büro çalışmaları.....	10
1.4.2 Arazi çalışmaları.....	10
1.4.3 Laboratuvar çalışmaları	10
2. BÖLGESEL JEOLojİ.....	21
2.1 Tektonizma ve Paleocoğrafya	21
2.2 Genel Jeoloji	26
2.2.1 Stratigrafi	27
2.2.2 Çalışma sahasının ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK)	43
3. ORGANİK JEOKİMYASAL DEĞERLENDİRME	47
3.1 Bitümlü Kayaçlar	47
3.2 Organik Jeokimyasal Analizlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi.....	51
3.2.1 Rock Eval piroliz analizi	51
3.2.2 Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi.....	89
3.2.3 Özütleme analizi.....	94
3.2.4 Gaz kromatografi (GC) analizi.....	95
3.2.5 Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) analizi.....	107
3.2.6 Organik fasiyes	126
4. İNORGANİK JEOKİMYASAL DEĞERLENDİRME.....	132
4.1 İnorganik Jeokimyasal Analizlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi	132

4.1.1 Redoksa duyarlı elementler (RDE)	137
4.1.2 Paleoredoks şartlarının belirlenmesi	169
4.1.3 Redoks şartlarıyla S, Mg, P ve Fe elementleri arasındaki ilişki.....	172
4.1.4 RDE'lerin sapropelik çökellere taşınma mekanizmaları.....	176
4.1.5 Detritik girdi.....	186
4.1.6 Cluster analizi	198
4.1.7 İz element zenginleşmeleri	202
4.1.8 Depolanma modeli ve biyolojik üretgenlik ilişkisi.....	207
4.1.9 Hidrotermal çökelme şartları	221
4.1.10 Plaeo-hidrodinamik olaylar	221
4.1.11 Paleo-iklim incelemeleri.....	222
4.1.12 Paleo-tuzluluk incelemeleri	238
4.1.13 Çökelim ortamı ve tektonik ilişkinin değerlendirilmesi	240
4.1.14 Nadir toprak elementleri (NTE) açısından değerlendirilmesi	266
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	282
5.1 Tartışma	282
5.2 Sonuçlar	309
KAYNAKLAR	314
ÖZGEÇMİŞ.....	340

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Al	Alüminyum
ANTE	Ağır Nadir Toprak Elementleri
AOM	Amorf Organik Madde
API	American Petroleum Institute
AR-GE	Araştırma-Geliştirme
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Batı
Ba	Baryum
BKB	Batı Kuzey Batı
C	Karbon
°C	Santigrat derece
Ca	Kalsiyum
CBS	Coğrafi Bilgi Sistemleri
Cd	Kadmiyum
Ce	Seryum
CH ₄	Metan
CIA	Kimyasal Değişme İndeksi
CIW	Kimyasal Günlenme İndeksi
cm	Santimetre
C _n H _{2n+2}	Parafinler
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
CPI	Karbon Tercih İndeksi
Cr	Krom
CS ₂	Karbon disülfür
Cu	Bakır
d	Yoğunluk
D	Doğu
DCM	Diklorometan
DGD	Doğu Güney Doğu
dk	Dakika
DKD	Doğu Kuzey Doğu
Dy	Disprosyum
EİGM	Enerji İşleri Genel Müdürlüğü
EKTK	Eldivan-Elmadağ Kısıtlanmış Tektonik Kaması
Er	Erbiyum
Eu	Evropiyum
FA	Fischer Assay
Fe	Demir
FeS ₂	Pirit
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
Fm.	Formasyonu
FRP	Fischer Retortunda Piroliz

G	Güney
GB	Güneybatı
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
GD	Güney Doğu
Gd	Gadolinyum
GGB	Güney Güney Batı
gr	Gram
H	Hidrojen
H ₂ S	Hidrojen sülfür
HC	Hidrokarbon
HI	Hidrojen İndeksi
HNTE	Hafif Nadir Toprak Elementleri
Ho	Holmiyum
ICV	Bileşimsel Değişkenlik İndeksi
IFP 160000	Institut Français du Pétrole 160000 standardı
İAEKK	İzmir-Ankara-Erzincan Kenet Kuşağı
İ-alkanlar	İsoprenoid
JKs	Soğukçam Fm.
JKsu	Susuz Fm.
K	Potasyum
KAF	Kuzey Anadolu Fayı
KAFZ	Kuzey Anadolu Fay Zonu
KB	Kuzeybatı
Kcal	Kilokalori
KD	Kuzeydoğu
KEFZ	Kırıkkale-Erbaa Fay Zonu
kg	Kilogram
KKD	Kuzey Kuzeydoğu
KPpö	Ödemiş Fm.
L (l)	Litre
La	Lantanyum
Lu	Lutesyum
m	Metre
m ³	Metreküp
MAPEG	Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü
MFA	Modified Fischer Assay
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
mm	Milimetre
Mo	Molibden
Mof	Ofiyolit
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
N	Azot
n-alkanlar	Normal alkan
NASC	North American Shale Composite- Kuzey Amerika Şeyl Kompoziti
Nd	Neodimyum
Ni	Nikel

Nmh	Hançili Fm.
NO _x	Azot oksit gazları
NTE	Nadir Toprak Elementleri
O ₂	Oksijen
OI	Oksijen İndeksi
OM	Organik Madde
ÖSK	Ölçülü Stratigrafik Kesit
P	Fosfor
PAAS	Post Archean Average Shale- Arkean Sonrası Ortalama Şeyl
PC	Piroliz edilebilen karbon
Pei	Ilıca Fm.
Ph	Fitan
PI	Üretim İndeksi
PIA	Plajiyoklaz alterasyon indeksi
Pm	Prometyum
ppm	Parts per million (milyonda bir)
Pr	Pristan
Pr	Praseodimyum
PY (PÜ)	Potansiyel ürün
Qal	Alüvyon
Qay	Alüvyon yelpazesi
R _o	Vitrinit yansıması
Rb	Rubidyum
RC	Rezidüel Karbon
RDE	Redoksa Duyarlı Element
S	Kükürt
S ₁	Rock-Eval Pirolizinde <300 °C OM'deki serbest HC
S ₁ /TOC	Bitümen İndeksi
S ₂	Rock-Eval Pirolizinde 300-600 °C kerojenin parçalanması ile elde edilen HC, resin ile asfalten vd. ekstrakte edilen bileşikler
S ₂ /S ₃	Hidrokarbon Tip İndeksi
S ₃	Rock-Eval Pirolizinde 300-390 °C O ₂ 'li bileşiklerin ayrışması sonucunda çıkan CO ₂
S ₄	Rock-Eval pirolizinde S ₂ pikinden (C _R) sonra kalan organik karbonun 600 °C hava veya oksijen atmosferi etkisi altında oksidasyon sonucu oluşan CO ₂
Sc	Skandiyum
SCI	Spor Renk İndeksi
SCO	Sentetik ham petrol
Si	Silisyum
Sm	Samaryum
sn	Saniye
Sr	Stronsiyum
Tb	Terbiyum
Th	Toryum
Ti	Titanyum
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü
Tm	Tulyum

T _{max}	Maksimum Sıcaklık (Kerojenin piroliz edildiği S ₂ değerinin pik yaptığı yerdeki sıcaklık)
TOC (TOK)	Toplam Organik Karbon
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü
U	Uranyum
UCC	Upper Continental Crust-Üst Kıtasal Kabuk
V	Vanadyum
wt %	Ağırlıkça yüzde
WIP	Parker günlenme indeksi
Vogt	Vogt rezidüel indeksi
XRD	X-Işını Difraktometresi
Y	İtriyum
Yb	İterbiyum
YEBİM	Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (Ankara Üniversitesi)
Zn	Çinko
Zr	Zirkon
Ω	Omega
Σ	Toplam

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çalışma sahasını gösterir harita (ölçeksiz)	2
Şekil 1.2 Rock Eval-piroliz analiz proses süreçleri	13
Şekil 1.3 Fischer Retortunda Piroliz (FRP) cihazı	14
Şekil 1.4 FRP analizinde bitümlü şeyllerin retortlama aşamaları	15
Şekil 1.5 Depolanma ortamının organik fasiyes dağılımı	20
Şekil 2.1 Çankırı Baseni'nin tektonik evrimi.....	23
Şekil 2.2 Çankırı Havzası ve civarında Neo-Tetis kenet zonunun kayaçları dağılımı....	25
Şekil 2.3 Çalışma sahasını içeren 1/100.000 ölçekli G30 paftası jeoloji haritası.....	28
Şekil 2.4 İAE Zonu Jura-Kretase stratigrafik kesiti	30
Şekil 2.5 Sakarya Kıtası Triyas-Eosen stratigrafik kesiti	31
Şekil 2.6 Çalışma sahasından genel görünüm.....	35
Şekil 2.7 Çalışma sahasından genel görünüm.....	36
Şekil 2.8 (a) Kırmızı renkli kumtaşı-çakıltası ardalanması (b) Numulit.....	37
Şekil 2.9 Çalışma sahasından genel görünüm.....	38
Şekil 2.10 Çalışma sahasından genel görünüm.....	38
Şekil 2.11 Çalışma sahasından bitümlü şeyl-marn ardalanması görünümü.....	39
Şekil 2.12 OM'ce zengin lamine bitümlü şeyl ve bitümlü marn görünümü.....	38
Şekil 2.13 Örtü kayaların stratigrafik kesiti	43
Şekil 2.14 Çalışma sahasının ÖSK'sı	46
Şekil 3.1 Sedimanter kayaların organik ve inorganik mineralojisi	50
Şekil 3.2 ÖSK'da örnek alma noktaları (cm)-TOC (%) dağılımı	55
Şekil 3.3 Kerojen tiplerine göre OM kökenleri-türetilen HC'ler	57
Şekil 3.4 ÖSK'da numune alma seviyesi (cm)-HI dağılımı	61
Şekil 3.5 İncelenen örneklerin HI-OI dağılımı	62
Şekil 3.6 İncelenen örneklerin HI-T _{max} dağılımı.....	63
Şekil 3.7 İncelenen örneklerin S ₂ -TOC-HI dağılımı.....	64
Şekil 3.8 İncelenen örneklerin ÖSK'dan alınma seviyesi-S ₂ dağılımı.....	65
Şekil 3.9 Gömülme derinliği ve T (°C)'ye göre HC jenerasyon dağılımı.....	69
Şekil 3.10 İncelenen örneklerin PI-T _{max} olgunlaşma kategorizasyonu	75
Şekil 3.11 İncelenen numunelerin (S ₁ /TOC)*100 (Bitümen İndeksi) dağılımı.....	81
Şekil 3.12 İncelenen örneklerin S ₂ -TOC dağılımına göre kaynak kaya potansiyelleri...	83

Şekil 3.13 İncelenen örneklerin HI-TOC dağılımı.....	85
Şekil 3.14 PY-TOC'ye göre kaynak kaya potansiyeli.....	86
Şekil 3.15 İncelenen örneklerin S ₁ -TOC dağılımı	87
Şekil 3.16 RC (%) -TOC (%) dağılımı-HC türetme durumu	88
Şekil 3.17 PC (%) -TOC (%) dağılımı-HC türetme durumu	88
Şekil 3.18 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) -TOC (%) dağılımı.....	91
Şekil 3.19 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi-S ₁ dağılımı	92
Şekil 3.20 FRP petrol verimi-S ₂ dağılımı	93
Şekil 3.21 FRP petrol verimi-HI dağılımı.....	94
Şekil 3.22 BK-1 no.lu örneğin GC'si.....	98
Şekil 3.23 BK-6 no.lu örneğin GC'si.....	99
Şekil 3.24 BK-15 no.lu örneğin GC'si.....	100
Şekil 3.25 BK-19 no.lu örneğin GC'si.....	101
Şekil 3.26 Pr/Ph-CPI - olgunlaşma-redoks şartları	105
Şekil 3.27 Pr / n-C ₁₇ -Ph / n-C ₁₈ dağılımları	106
Şekil 3.28 İncelenen örneklerin Pr/nC ₁₇ -Ph/nC ₁₈ dağılımına göre kerojen tipi	107
Şekil 3.29 BK-1 örneğinin m/z 191 GC-MS.....	113
Şekil 3.30 BK-1 örneğinin m/z 217 GC-MS.....	113
Şekil 3.31 BK-6 örneğinin m/z 191 GC-MS.....	114
Şekil 3.32 BK-6 örneğinin m/z 217 GC-MS.....	114
Şekil 3.33 BK-15 örneğinin m/z 191 GC-MS.....	115
Şekil 3.34 BK-15 örneğinin m/z 217 GC-MS.....	115
Şekil 3.35 BK-19 örneğinin m/z 191 GC-MS.....	116
Şekil 3.36 BK-19 örneğinin m/z 217 GC-MS.....	116
Şekil 3.37 C ₂₇ , C ₂₈ ve C ₂₉ steranları dağılımına göre çökelim ortamı.....	121
Şekil 3.38 C ₂₉ steran oranları dağılımına göre olgunlaşma dereceleri.....	125
Şekil 3.39 İncelenen örneklerin maseral grup bileşimlerine göre kerojen tipleri	126
Şekil 3.40 Çalışma sahasındaki çökelim ortamı modellemesi.....	131
Şekil 4.1 İncelenen örneklerin %TOC ve RDE'ler arasındaki ilişkiler	141
Şekil 4.2 Co (ppm) ve TOC (%) dağılımı ve korelasyonu.....	142
Şekil 4.3 Co-Fe, Co-S ve Co-As korelasyonları	143
Şekil 4.4 Co-Ni, Co-Cu, Co-V, Co-Mo ve Co-U korelasyonları.....	143
Şekil 4.5 Co-Ba, Co-Cr, Co-Al, Co-K, Co-Si ve Co-Ti korelasyonları.....	145

Şekil 4.6 Ni (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu	146
Şekil 4.7 Ni-Fe ve Ni-S korelasyonları	147
Şekil 4.8 Ni-Cu, Ni-V, Ni-Mo ve Ni-U korelasyonları.....	147
Şekil 4.9 Ni-Al, Ni-Ba, Ni-K, Ni-Si, Ni-Zr ve Ni-Ti korelasyonları	148
Şekil 4.10 Cu (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu	150
Şekil 4.11 Cu-Fe ve Cu-S korelasyonları.....	150
Şekil 4.12 Cu-Mo, Cu-V ve Cu-U korelasyonları	151
Şekil 4.13 Cu-Ti, Cu-Al, Cu-Si, Cu-K, Cu-Ba ve Cu-Zr korelasyonları.....	151
Şekil 4.14 Zn (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu.....	153
Şekil 4.15 Zn-Fe ve Zn-S korelasyonları	153
Şekil 4.16 Zn-Mn korelasyonu.....	154
Şekil 4.17 Zn-V, Zn-Co, Zn-Cu, Zn-Mo, Zn-Ni ve Zn-U korelasyonları.....	154
Şekil 4.18 Zn-Ti, Zn-K, Zn-Al, Zn-Si, Zn-Cr, Zn-Ba ve Zn-Zr korelasyonları	155
Şekil 4.19 V (ppm) ile %TOC dağılımı ve korelasyonu.....	157
Şekil 4.20 V-Fe ve V-Mn korelasyonları	157
Şekil 4.21 V-Mo ve V-U korelasyonları	158
Şekil 4.22 V-Ti, V-Al, V-Si, V-Zr, V-Cr, V-K ve V-Ba korelasyonları	159
Şekil 4.23 U (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu	161
Şekil 4.24 U-Mn ve U-Fe korelasyonları.....	161
Şekil 4.25 U-Mo korelasyonu	162
Şekil 4.26 U-Th, U-Ba, U-K, U-Al, U-Ti, U-Zr, U-Fe ve U-Si korelasyonları.....	163
Şekil 4.27 U-Mg ve U-Ca korelasyonları	164
Şekil 4.28 Mo (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu	165
Şekil 4.29 Mo ve U çökeliminde redoks değişimi	166
Şekil 4.30 Mo-Fe ve Mo-S korelasyonları.....	166
Şekil 4.31 Mo-Mn korelasyonu	167
Şekil 4.32 Mo'nun Cu, Co, V, U ve Ni ile korelasyonları	167
Şekil 4.33 Mo-Ti, Mo-Si, Mo-Cr, Mo-Al, Mo-Ba, Mo-Zr ve Mo-K korelasyonları....	168
Şekil 4.34 Mg-S, Mg-P, P-S ve Fe-S korelasyonları	172
Şekil 4.35 Mg, P, S ve Fe (ppm) dağılımları	173
Şekil 4.36 Al-Mg, Al-Ca, Mg-Ca, Mg-Ti, Mg-Si ve Mg-Fe korelasyonları	175
Şekil 4.37 Ca ve Mg dağılımları	176
Şekil 4.38 Ana oksitler ile eser elementlerin sedimanlara taşınması türleri	177
Şekil 4.39 TOC'ye göre RDE'lerin davranışları.....	179

Şekil 4.40 TOC-Mn ve TOC-Fe korelasyonu	180
Şekil 4.41 Fe-Al, Fe/Al-S/Al ve Fe-Cr korelasyonu.....	182
Şekil 4.42 TOC-S-Fe ilişkileri	183
Şekil 4.43 TOC (%) ve S (%) redoks dağılımı	183
Şekil 4.44 İncelenen örneklerin Fe-TOC-S üçgen diyagramındaki konumu	184
Şekil 4.45 Mn-Cu ve Mn-Ni korelasyonu.....	185
Şekil 4.46 S-U ve S-V korelasyonları	186
Şekil 4.47 Al-Si, Al-Ti, Al-K, Al-Zr, Al-Th ve Al-Cr korelasyonları.....	188
Şekil 4.48 Al-Rb korelasyonu	189
Şekil 4.49 K-Si, K-Zr, K-Ti, K-Th, K-Fe ve K-Mn korelasyonları.....	190
Şekil 4.50 K-Mg, K-Rb, K-Pb ve K-Sr korelasyonları	191
Şekil 4.51 Ti-Si, Ti-Zr, Ti-Th ve Ti-Fe korelasyonları.....	192
Şekil 4.52 Zr-Si ve Zr-Th korelasyonları.....	195
Şekil 4.53 Zr/K, Zr/Al ve Si/Al oranlarının dağılımları	196
Şekil 4.54 Ti/Al ve Zr/Al oranları ile Sr dağılımları.....	197
Şekil 4.55 Si-Th korelasyonu.....	198
Şekil 4.56 %TOC ve RDE'lerin cluster ilişkisi	200
Şekil 4.57 Detritik elementler ve RDE'lerin cluster ilişkisi	201
Şekil 4.58 Örneklerdeki RDE'lerin PAAS, UCC, Ort. Şeyle göre zenginleşmeleri....	206
Şekil 4.59 Örneklerdeki RDE'lerin diğer referans birimlere göre zenginleşmeleri.....	206
Şekil 4.60 Cd-TOC, Se-TOC ve Ba-TOC korelasyonları.....	208
Şekil 4.61 Cd-Fe, Cd-S, Se-Fe, Se-S, Ba-Fe ve Ba-S korelasyonları	208
Şekil 4.62 Cd-Se korelasyonu	210
Şekil 4.63 Ba-Mn, Ba-Cr ve Ba-Ti korelasyonları	211
Şekil 4.64 Ti/Al ve Na/K oranlarının dağılımı ve korelasyonu	212
Şekil 4.65 P (ppm) ve S (ppm) dağılımı ve Sr/Ca oranı.	213
Şekil 4.66 Cu, Ni ve TOC dağılımları	214
Şekil 4.67 Ni/Al ve Cu/Al dağılımı ve korelasyonu	215
Şekil 4.68 Si/Zr ve P dağılımı ve korelasyonu.....	215
Şekil 4.69 P ve Si dağılımı ve korelasyonu	216
Şekil 4.70 P-Cu, P-Zn ve Zn-Se korelasyonları.....	217
Şekil 4.71 K ₂ O/Na ₂ O dağılımı	217
Şekil 4.72 P, Si/Al, P/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al ve Ba/Al'nin dağılımları.....	220
Şekil 4.73 İncelenen örneklerin Günlenme İndeksindeki dağılımı	225

Şekil 4.74 Kimyasal Alterasyon İndeksi (CIA) dağılımı	227
Şekil 4.75 Kimyasal Günlenme İndeksi (CIW) dağılımı	230
Şekil 4.76 Plajiyoklaz Alterasyon İndeksi (PIA) dağılımı	231
Şekil 4.77 Parker Günlenme İndeksi (WIP) dağılımı	232
Şekil 4.78 Vogt Rezidüel İndeksi (V) dağılımı	232
Şekil 4.79 Sr/Cu oranına göre iklim koşulları	234
Şekil 4.80 Rb/Sr oranları dağılımı	235
Şekil 4.81 Fe/Mn oranları dağılımı	237
Şekil 4.82 Th/U oranları dağılımı	238
Şekil 4.83 Sr/Ba oranına göre plaeotuzluluk	239
Şekil 4.84 BK-1 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	243
Şekil 4.85 BK-2 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	243
Şekil 4.86 BK-3 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	243
Şekil 4.87 BK-4 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	244
Şekil 4.88 BK-5 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	244
Şekil 4.89 BK-6 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	244
Şekil 4.90 BK-7 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	245
Şekil 4.91 BK-8 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	245
Şekil 4.92 BK-9 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	245
Şekil 4.93 BK-10 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	246
Şekil 4.94 BK-11 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	246
Şekil 4.95 BK-12 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	246
Şekil 4.96 BK-13 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	247
Şekil 4.97 BK-14 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	247
Şekil 4.98 BK-15 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	247
Şekil 4.99 BK-16 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	248
Şekil 4.100 BK-17 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	248
Şekil 4.101 BK-18 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	248
Şekil 4.102 BK-19 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	249
Şekil 4.103 BK-20 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	249
Şekil 4.104 BK-21 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü.	249
Şekil 4.105 BK-1 yukarından aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları	250
Şekil 4.106 BK-16 yukarından aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları	251
Şekil 4.107 BK-17 yukarından aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları	252

Şekil 4.108 BK-19 yukarından aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları	253
Şekil 4.109 BK-20 yukarından aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları	254
Şekil 4.110 BK-21 yukarından aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları	255
Şekil 4.111 Tektonik konumu gösteren $K_2O/Na_2O - SiO_2$ diyagramı	256
Şekil 4.112 Tektonik konumu belirleyen $SiO_2/Al_2O_3 - K_2O/Na_2O$ diyagramı	257
Şekil 4.113 Rb - K_2O diyagramı	257
Şekil 4.114 Tektonik düzene işaret eden Ti/Zr - La/Sc diyagramı	258
Şekil 4.115 Th, Sc ve Zr/10 verilerine göre tektonik konum üçgen diyagramı	259
Şekil 4.116 $Al_2O_3 - TiO_2$ diyagramı	259
Şekil 4.117 Sc - Th diyagramı	260
Şekil 4.118 Th/Sc ve Zr/Sc'a göre köken değerlendirmesi	261
Şekil 4.119 Ni-Cr korelasyonu	261
Şekil 4.120 Si/Al ve K/Al dağılımı	262
Şekil 4.121 $Si_2O/Al_2O_3 - Fe_2O_3/K_2O$ diyagramı	262
Şekil 4.122 $SiO_2-Al_2O_3*5-CaO.2$ üçgen diyagramı	263
Şekil 4.123 Ana oksitlerin PAAS, NASC, UCC ve Ort. Şeyle göre zenginleşmeleri ...	264
Şekil 4.124 Cr, P, Ti, K, Na, Ca, Mg, Fe ve Si'nin TOC ile ilişkileri	265
Şekil 4.125 İncelenen örneklerin K/Al - Mg/Al diyagramı	265
Şekil 4.126 Çalışma sahasında litolojilere göre NTE içeriklerinin dağılımı (ppm)	272
Şekil 4.127 Çalışma sahasında litolojilere göre HNTE içeriklerinin dağılımı (ppm) ...	272
Şekil 4.128 Çalışma sahasında litolojilere göre ANTE içeriklerinin dağılımı (ppm) ...	272
Şekil 4.129 Çalışma sahasındaki NTE'nin benzer ortamlara göre zenginleşmeleri	273
Şekil 4.130 Örneklerdeki NTE'nin benzer ortamlara göre zenginleşme katsayıları	274
Şekil 4.131 İncelenen örneklerinin PAAS'a göre NTE anomalileri	280
Şekil 4.132 İncelenen örneklerinin UCC'ye göre NTE anomalileri	281

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Çalışma sahası ÖSK, örnek sayısı ve analiz bilgileri	9
Çizelge 3.1 Rock Eval pirolizi sonuçları	52
Çizelge 3.2 %TOC içeriğine göre petrol potansiyelinin sınıflandırması	53
Çizelge 3.3 %TOC'ye göre kaynak kaya potansiyeli	54
Çizelge 3.4 Mikroskop altında kerojen tipleri	56
Çizelge 3.5 Kerojen tcinslerinin özellikleri ile kökenleri	58
Çizelge 3.6 HI içeriğine göre kerojen ve HC türleri	59
Çizelge 3.7 HI verilerine göre kerojen tipleri-HC türleri.....	60
Çizelge 3.8 S ₂ /S ₃ oranlarına göre OM tipi	66
Çizelge 3.9 İncelenen örneklerin S ₂ /S ₃ dağılımına göre kerojen tipi.....	66
Çizelge 3.10 Gravite ve yoğunluk verilerine göre ham petrolün kategorizasyonu.....	67
Çizelge 3.11 T _{max} (°C)-Kerojen tipine göre olgunlaşma kategorizasyonu.....	72
Çizelge 3.12 İncelenen örneklerin T _{max} (°C)-olgunlaşma dereceleri.	73
Çizelge 3.13 PI'lere göre olgunluk kategorizasyonu	74
Çizelge 3.14 PI verilerine göre olgunlaşma sınıflandırması	74
Çizelge 3.15 S ₂ /S ₃ - OM'nin katajenez fazında olgunluk durumu-HC türü	75
Çizelge 3.16 İncelenen örneklerin S ₂ /S ₃ -olgunlaşma-HC türü	76
Çizelge 3.17 TOC, S ₁ ve S ₂ - OM'nin petrol potansiyeli kategorizasyonu.....	78
Çizelge 3.18 İncelenen örneklerin S ₁ - petrol potansiyeli dağılımı	79
Çizelge 3.19 S ₁ /TOC - kaynak kayadan petrol atım ilişkileri.....	80
Çizelge 3.20 S ₂ -petrol potansiyeli dağılımı	82
Çizelge 3.21 S ₂ /S ₃ oranlarına göre HC tipleri.....	83
Çizelge 3.22 S ₂ /S ₃ göre HC türleri.....	84
Çizelge 3.23 PY ile kaynak kaya potansiyel sınıflandırması	85
Çizelge 3.24 İncelenen örneklerin PY-kaynak kaya potansiyeli dağılımı	86
Çizelge 3.25 İncelenen örneklerdeki FRP analiz sonuçları dağılımı	89
Çizelge 3.26 FRP petrol verimine (%) göre ekonomik değerlendirme limitleri.....	89
Çizelge 3.27 İncelenen örneklerde FRP verimine göre ekonomik değerlendirme	90
Çizelge 3.28 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) -TOC (%) ilişkisi.....	90
Çizelge 3.29 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) -S ₁ ilişkisi	91
Çizelge 3.30 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) -S ₂ ilişkisi	92

Çizelge 3.31 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) - HI ilişkisi.....	93
Çizelge 3.32 Çökelme ortamı yorumlanmasında halkasız biyomarkerler	96
Çizelge 3.33 Pr / Ph, CPI ve Pr / nC ₁₇ – Ph / nC ₁₈ verileri	106
Çizelge 3.34 Çökelim ortamı belirteci halkalı biyomarkerler.....	108
Çizelge 3.35 Biyomarker-çökelim ortam sınıflandırması.....	109
Çizelge 3.36 Biyomarker-karbonat ve şeyl köken sınıflandırması	109
Çizelge 3.37 m/z 191 GC-MS triterpan pik tanımları.....	110
Çizelge 3.38 m/z 217 GC-MS steran pik tanımları.....	111
Çizelge 3.39 GC-MS hesaplanmış biyomarkerler	112
Çizelge 3.40 GC-MS çökelim ortamı değerlendirmeleri	117
Çizelge 3.41 Organik petrografik-fasiyes ve HI-I-TOC verilerinin ilişkileri.....	127
Çizelge 3.42 İncelenen numunelerin organik fasiyes türleri	129
Çizelge 3.43 Organik fasiyes - çökelim ortamı ilişkileri.....	129
Çizelge 4.1 Korelasyon katsayı aralıkları ve dereceleri	132
Çizelge 4.2 İncelenen örneklerin ana-esas oksit (majör oksit) içerikleri (%)	134
Çizelge 4.3 İncelenen örneklerin TOC (%) ve iz elementler (ppm) verileri.....	135
Çizelge 4.4 İz elementlerin (ppm) ve TOC'nin (%) korelasyonları.....	136
Çizelge 4.5 Çökelim ortamı redoks koşulları sınıflandırması.....	137
Çizelge 4.6 RDE'lerin özellikleri ve sınıflandırılması.....	139
Çizelge 4.7 Ni/Co, V/Cr, V/(V+Ni) oranları ile paleoredoks eşik değerleri	169
Çizelge 4.8 Örneklerdeki Ni/Co, V/Cr, V/(V+Ni) oranları-paleoredoks koşulları.....	170
Çizelge 4.9 İncelenen örneklerin Th/U göre paleoredoks şartları.....	171
Çizelge 4.10 Detritik, karbonat ve besin (fosfat) göstergeleri-element listesi.....	187
Çizelge 4.11 İncelenen örneklerin Ti/Al dağılımı.....	193
Çizelge 4.12 Çalışma sahasında ve farklı bölgelerdeki RDE bollukları.....	204
Çizelge 4.13 Çalışma sahasında ve farklı bölgelerdeki RDE (ppm) / Al oranları (%)	204
Çizelge 4.14 Çalışma sahasında ve farklı bölgelerdeki RDE zenginleşmeleri	205
Çizelge 4.15 P, Si/Al, P/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al ve Ba/Al korelasyonları.....	219
Çizelge 4.16 Fe/Ti ve (Fe+Mn)/Ti oranlarına bağlı hidrotermal sıvı etkisi.....	221
Çizelge 4.17 Zr/Rb oranına göre paleo-hidrokinamik kuvvet	222
Çizelge 4.18 CIA değerlerine göre iklim koşulları	226
Çizelge 4.19 İncelenen örneklerin CIA değerlerine göre iklim koşulları	227
Çizelge 4.20 ICV oranlarına göre kil içeriği ve ortam enerjisi değerlendirmesi	229
Çizelge 4.21 Sr/Cu değerlerine göre iklim koşulları.....	233

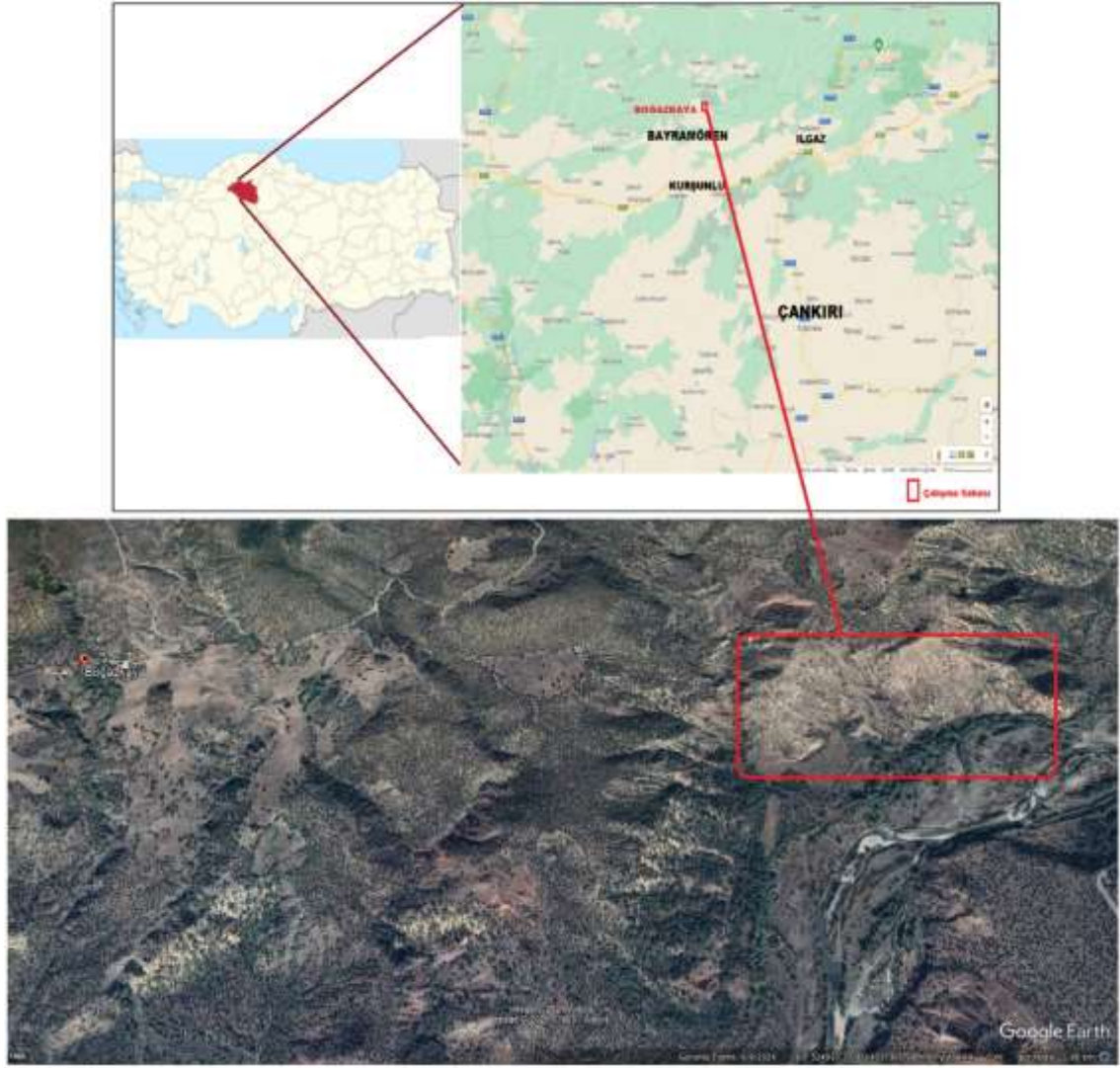
Çizelge 4.22 Sr/Ba oranına göre sudaki tuzluluğun değişimi	239
Çizelge 4.23 XRD tüm kayaç ve kil fraksiyon sonuçları.....	242
Çizelge 4.24 Çalışma sahasındaki NTE içerikleri ve hesaplamaları (ppm).....	271
Çizelge 4.25 Çalışma sahasındaki NTE içeriklerinin benzer ortamlara göre kıyası.....	274
Çizelge 4.26 B. şeyllerin majör oksit- NTE-TOT/C-TOT/S ve TOC korelasyonları...	278
Çizelge 4.27 B. marnların majör oksit-NTE-TOT/C-TOT/S ve TOC korelasyonları ..	278

1. GİRİŞ

Bu çalışmayla, “*Çankırı Havzası’ndaki (Bayramören KD’su) Orta Eosen Yaşlı Ilıca Formasyonu’nun Biyo-Jeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (İç Anadolu, Türkiye)*” doktora tezi kapsamında; organik madde (OM) türünü-miktarını, OM’nin gömülme ve olgunlaşma süreçlerini, kaynak kaya karakteristiklerini ve çökelim ortamını değerlendirerek hidrokarbon (HC) potansiyelinin belirlenmesi; inorganik jeokimyasal yönden ana oksitler ve iz elementler ile Nadir Toprak Elementleri (NTE) zenginleşmelerinin ortaya konulması, OM-element ve NTE birlikteliklerinin ve aralarındaki muhtemel genetik ilişkilerin araştırılarak kil mineralleri ile ana oksitler ve iz elementler ve NTE’nin OM’yle olan ilişkileri, detritik ve redoksa duyarlı elementlerin (RDE), hidrotermal ve/veya magmatik-volkanik etkilerin, karbonat (Ca, Mg, Sr vb.) minerali yapıcı element özelliklerinin, biyofil/organofil elementlerin (V, Mo, Cu, Ni vb.) değerlendirilmesi ile havza çökelim modelinin ortaya konulması planlanmıştır.

1.1 Çalışma Alanının Konumu

Bu tez kapsamında 1/25.000 ölçekli G30-b1 pafta alanındaki çalışma sahası, Çankırı ili Bayramören ilçesinin kuzeydoğusundaki Boğazkaya köyünün yaklaşık 2 km doğusunda bulunan Orta Eosen yaşlı Ilıca Formasyonu’na ait OM’ce zengin bitümlü şeyl-marn ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçların yüzeylendiği Yanarkaya Tepesi civarında yer almaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Çalışma sahasını gösterir harita (ölçeksiz)

Çalışma sahasını içeren Bayramören ilçesi arazisi engebeli ve dik olup ilçenin içerisinden Melan Çayı geçmektedir. Deniz seviyesinden yüksekliği 800-850 metre arasında olan Bayramören hem Karadeniz hem İç Anadolu özelliklerini taşıyan bir geçiş iklimine sahiptir.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu tez kapsamında, Çankırı Havzası'ndaki (Bayramören KD'su) Boğazkaya köyünün doğusundaki Yanarkaya Tepesinde yer alan Orta Eosen Yaşlı Ilıca Formasyonu'na ait organik maddece (OM)'ce zengin baskın olarak bitümlü şeyl içeren şeyl-marn

ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçların biyo-jeokimyasal özellikleri çalışılmıştır. Bu kapsamda OM’ce zengin istifin depolanma ortamlarının belirlenmesi için organik-inorganik jeokimyasal açıdan analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Organik jeokimya açısından alternatif yerli enerji kaynağı olması nedeniyle HC potansiyelinin ortaya konulabilmesi için OM türünün-miktarının, olgunlaşma süreçlerinin ve depolanma ortamları belirlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, inorganik jeokimyasal açıdan ise havza çökelim modeline yönelik değerlendirmelerde bulunabilmek için ana oksitler ve iz elementler ile NTE zenginleşmelerinin, bu elementlerin OM ile aralarındaki genetik ilişkilerin, detritik ve RDE’lerin, hidrotermal ve/veya magmatik-volkanik etkilerin, karbonat minerali yapıcı element özelliklerinin, biyofil/organofil elementlerin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Önceki Çalışmalar

Çankırı ilinde, genellikle kömür (linyit) ve tuz madenleri olması nedeniyle genel-ekonomik jeoloji ile bölgenin Kuzey Anadolu Fayı (KAF) zonu etkisi altında olması nedeniyle tektonik-paleocoğrafya amaçlı araştırmalar yapılmıştır. Teze ilişkin olarak özellikle Çankırı Havzası ve civarında gerçekleştirilen akademik çalışmalara aşağıda kronolojik olarak değinilmiştir.

Ortynski ve Tromp (1942), Kastamonu ilindeki Boyabat ve Ekinviran bölgeleri ve civarındaki saha gözlemlerine ilişkin genel ve yapısal jeolojiye değinmişlerdir. Ayrıca, Lütesiyen yaşlı Ilıca Formasyonu’nun yanı sıra bu formasyon ile yanal ve dikey yönde geçişli olduğu değerlendirilen alkali bazaltik bir volkanizma ürünü olan Akyörük volkanitlerine yönelik detaylı çalışma yapmışlardır.

Ketin (1962), Sinop Paftası olarak isimlendirilen 1/500.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritası izahnamesinde Çankırı-Çorum havzasının paleocoğrafya ve tektonik hususlarının yanı sıra Lütesiyen yaşlı Ilıca Formasyonu ile deneştirilen Eosen kalker fasiyesine değinmiştir.

Gedik ve Korkmaz (1984), Sinop havzasının jeolojisi ve petrol olanaklarını araştırmış olup Lütésiyen yaşı Ilıca Formasyonu ile denestirilen Ilıca Kireçtaşı Formasyonuna değinmişlerdir.

Yılmaz ve Tüysüz (1984), Kastamonu-Boyabat-Vezirköprü-Tosya arasındaki bölgenin jeolojisini çalışmış olup Lütésiyen yaşı Ilıca Formasyonu ile denestirilen Taşköprü-Boyabat Havzasının güneyindeki istif içindeki Paleosen-Eosen yaşı kireçtaşlarının üst düzeylerinde yer alan Örencik Formasyonunu detaylı bir şekilde çalışmışlardır.

Pehlivan vd. (1987), Ilgaz Kuzeydoğusu-Boyalı-Kurşunlu dolayının jeolojisini çalışmış olup bu tez kapsamındaki Lütésiyen yaşı Ilıca Formasyonu ile denestirilen Çankırı Bayramören ilçesinin kuzeyinde Uzunoğlu mahallesinin batısından geçen Melan Çayı civarında kahvemsı-sarımsı laminealı yapraksı formda bulunan bitümlü şeyl içeren Uzunoğlu Formasyonu'na değinmişlerdir. Bu birimin çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı, bitümlü şeyl, kireçtaşı (sınırlı bir alanda), kumlu kireçtaşı ve volkanitlerin ardalanmasından oluştuğunu, bitümlü şeyllerin sarımsı kahverengi renkli, laminealı olduğunu ve Orta-Üst Lütésiyen yaşı formasyonun karasal ve kıyı çökellerinin ardalanmasından meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Tüysüz ve Dellaloğlu (1992), Çankırı Havzası'ndaki tektonizma ve jeolojik evrim üzerinde gerçekleştirdikleri araştırmada, havzanın kuzey ve batı kımındaki ofiyolit melanj, güneyinde ise Kırşehir Masifiyle çevrelendiğini ifade etmişlerdir. Çankırı Orta Anadolu Havzası'da, Anatolid Tektonik Birliğinin içinde yer almakta olup, batıda Elmadağ-Eldivan Dağı, doğuda Köse Dağı ve kuzeyde Ilgaz Dağları ile sınırlanan bir bölgede yer almaktadır. Bu havza, Üst Paleosen ve Alt Eosen'de Kırşehir ile Sakarya kıtaları çarpışmasıyla, İAE Sütür Zonundaki bu çarpışmanın etkisiyle oluşmuş yapıdır. Çankırı-Çorum Havzası'nda yer alan Tersiyer birimler, Eosen ile Oligosen sürecinde transgresif ile regresif etkisiyle çökelen kırıntılı kayaçlar ile volkanik kayaçlardan oluşan İskilip Birliği ve Neojen yaşı kırıntılı kayaçlar ile evaporitlerden meydana gelen Çankırı Birliği olarak iki ana birimde toplanmıştır.

Sütçü vd. (1994), Boyabat-Vezirköprü arasının jeolojisini belirleme çalışmasında Lütesiyen yaşlı Ilıca Formasyonu ile deneştirilen Ilıca kireçtaşına değinmişler ve birimdeki Nummulites sp., Assilina sp., Operculina sp., Discocyclina sp., Anomalina sp., Mississippina sp., Globigerina sp., Lithothamnium sp., Ditrupa sp., Globorotalia sp., Nummulites cf. beaumonti d'Archiac ve Haime, Sphaerogypsina globulus Reuss, Eponides sp., Distichoplax sp., Rotaliidae, Miliolidae fosillerine istinaden Orta?-Üst Lütesiyen yaşını vermişlerdir.

Ocakoğlu (1997), Çankırı-Çorum Havzasında bulunan Lütesiyen çökellerinin sistemlerine yönelik evrim çalışması kapsamında havzanın kuzey kesiminde Lütesiyen'de çökelmiş kaba taneli ve kalınlığı yer yer 1 km'ye ulaşan bir sedimanın batıda Hacıhalil'den kuzeyde Osmancık'a ve güneydoğuda Çorum'a kadar olan geniş bir alanda çökeldiği ortamların paleocoğrafyasına yönelik değerlendirmelerde bulunmuştur.

Karadenizli (1999), Çankırı ve Çorum Havzası'nda on kilometrenin üzerinde bir kalınlıkta Paleosen-Pliyosen sürecini kapsayan tortu dolgusunun yer aldığı belirtmiştir.

Karadenizli ve Kazancı (2000), Çankırı ve Çorum Havzası'nda özellikle kuzeyi ve güneyindeki Üst Eosen ile Alt Miyosen yaşlı çökellerin farklılıklarına değinmişlerdir.

Kaymakçı (2000) tarafından çalışma sahasının yer aldığı Çankırı Havzası'nın batı kenarını saatin tersi yönünde ve doğu kenarını saat yönünde döndürerek bu günkü Ω şeklini almasına neden olduğu ortaya konulmuştur.

Karadenizli vd. (2004), çalışma alanından elde edilen Peridyromys sp., Anomalomys sp. ve Eumyarion gibi türlere ait memeli fosillerine dayanarak birime Alt-Üst Miyosen yaş aralığı vermiştir. Araştırmacılar, Hançili Gölü çevresindeki kıyı alanların, linyit ve bitümlü şeyl birikimine elverişli bataklık ve gölsel ortamlar oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, bölgedeki Miyosen çökellerinin genişlemeye bağlı bir tektonik rejim altında biriktiği, ardından Üst Pliyosen'de batı kenarının normal faylarla, doğu

kenarının ise bindirme faylarıyla yapılandığı, bu süreçlerin Miyosen çökellerini deforme ederek parçalanmalarına ve süreksizliklerin oluşmasına neden olduğu ortaya konmuştur.

Toprak (2004), Türkiye'nin tektonik birliklerinden Pontid Tektonik Kuşağı olarak isimlendirilen Karadeniz Bölgesinin stratigrafisini araştırarak temel-örtü ayırdımının varlığına değinmiştir. Çakıltası, kumtaşı, şeyl, çamurtaşı, kumlu kireçtaşıdan oluşan Lütesiyen yaşlı Uzunoğlu Formasyonu'nun ise, Ovacık Formasyonu'nun üzerinde açılı uyumsuzlukla bulunduğu, birimin Çankırı Ilgaz yöresinin Üst Titoniyen-Alt Valanginiyen birimlerine yönelik yapılan değerlendirmede ise, birimin tavanının kuzey sınırı boyunca, Ulumelen köyü yöresinde ve Çankırı G30-b2 paftası boyunca Ahlat Ofiyolitli Karışığı tarafından üzerlendiğine, batıda ise Uzunoğlu Formasyonu tarafından uyumsuz olarak örtülen bu birimin üzerine, Dodaş Mahallesi ve Sarıalan Köyü yöresinde, Beylerbeyi Üyesi uyumlu geçişli olarak geldiğine, yapılan paleontolojik çalışmalarda Lütesiyen yaşlı Uzunoğlu Formasyonu'nda Alveoline stercusmaris Mayer-Eymer, Nurdanella boluensis Özgen, Asteerigerina rotula Kaufman, Alveolina sp., Actinocyclus sp., Nummulites sp., Assilina sp., Pyrgo sp., Miliolidae, Ostracoda, Paleocypod kavkı kırıklarına ve Ekinid dikenlerinin gözlemlendiğine değinilmiştir.

Şengüler (2007), ülkemizdeki bitümlü şeyle yönelik ılısılık (Çankırı), Boyalı (Kastamonu), Aspiras (Kastamonu) bölgelerinde prospeksiyon çalışmaları yapıldığını vurgulamıştır.

MTA (2010), Çankırı ili maden ve enerji kaynaklarına yönelik yapılan çalışmalara ve rezerv bilgilerine yer vermiştir.

Kaymakçı vd. (2010), Çankırı Baseni'nin genel olarak üç farklı evrede oluştuğunu; Alt Tersiyer döneminde ilk yani en eski evre bindirme faylarıyla, ikinci evre Alt Miyosen sonu ile Orta Miyosen döneminde normal faylanma ile ilişkili genişleme tektoniğiyle, üçüncü ve son evre Üst Miyosen'de başlayıp ve 2'nci periyotta gelişen normal fayların terslenmesi ile ortaya çıkan sıkıştırımlı deformasyonla biçimlendiğini belirtmişlerdir.

Sevin ve Uğuz (2011) tarafından tez kapsamındaki çalışma sahasını içeren jeolojik birime yönelik daha önce Pehlivan vd. (1987) tarafından tanımlanan Uzunoğlu Formasyonu yerine, MTA 1/100.000 ölçekli G30 paftası jeoloji haritasında ve ilgili raporlarında Ilıca Formasyonu olarak isimlendirilmiş ve bu formasyondaki çamurtaşına yönelik bilgiler verilmiştir.

Aslan vd. (2013) tarafından Çankırı-Çorum Baseninde üst Kretase ve Pliyosen yaş aralığında yaklaşık 6.000 metreyi bulan sediman kalınlığı olduğu, Çankırı Baseninde günümüze kadar genel jeoloji ve petrol jeolojisi saha çalışmalarının, sismik veri toplama faaliyetlerinin gerçekleştirildiği ve 3 adet petrol sondajı yapıldığı, 1991, 1997 ve 2019 yıllarında 3.500-3750 metre derinliğinde Topuzsaray-1, Sağpazar-1 ve Kızılırmak-1 kuyularının açıldığı, kuru ve petrol-gaz emareli olarak sonuçlandığı, jeokimyasal çalışmalar sonucunda Üst Eosen yaşlı İncik Formasyonu içerisindeki yapraklı şeyl ve çamurtaşı ara seviyeleri ile Alt Eosen yaşlı Yoncalı Formasyonu içerisindeki koyu gri renkli şeyl ve marnlı seviyeler ana kaya olduğu ancak kaynak kaya potansiyelinin yeterli olmadığı, Yoncalı Formasyonu kaynak kayasının Tip III kerojen olduğu için gaz türetme eğiliminde olduğu ancak olgunlaşmamış olması nedeniyle bu kaynak kayadan türüm gerçekleştirilemediği, Yoncalı Formasyonu TOC değerleri ortalama %0,11 ile %3,9 arasında değişmekte olup kaynak potansiyeli iyi gibi görüldüğü ancak S_1 , S_2 ve HI değerleri çok düşük olması nedeniyle petrol türetme ihtimalinin çok düşük olduğu, Tmax 435 °C değerinin düşük olması ve düşük vitrinit Ro %0,33-0,49 aralığı ve ortalama PI değerlerinin 0,02 (<0,1) olması nedeniyle olgunlaşmamış zonda olduğu değerlendirilmiştir.

Attar (2015), Çorum Dodurga bölgesindeki bitümlü kayaçların NTE içeriklerini değerlendirerek çökelim modelini ortaya koymuştur.

Bu bilimsel çalışmaların yanı sıra, MTA (2010) verilerine göre Çankırı ili genelinde Orta Havzası'nda linyit, diatomit, perlit, feldispat ve andezit (blok), Merkez ilçesinde kaya tuzu-halit, bentonit ve kalker (mıcır), Çerkeş ilçesinde bentonit ve kalker-bazalt (mıcır), Eldivan ilçesinde bentonit, Ilgaz ilçesinde tuğla-kiremit kili ve kalker (mıcır), Korgun ilçesinde linyit, kil ve kalker (mıcır), Kurşunlu ilçesinde bentonit ve kaolen ve Şabanözü

ilçesinde bentonit, manyezit, kalker-andezit (mıcır) ve krom madenlerinin üretilmesi nedeniyle çeşitli jeolojik çalışmalara konu olsa da çalışma sahası olan Çankırı Havzası'nda (Bayramören KD'su) Boğazkaya köyü civarında, gerek kalker (mıcır) dışında maden potansiyeli olmaması gerekse herhangi bir HC ve/veya jeotermal potansiyeli olmaması nedeniyle günümüze kadar detaylı jeoloji çalışması gerçekleştirilmemiştir.

Bu tez kapsamında çalışma sahasına yönelik yapılan literatür çalışmalarında birkaç kaynakta bitümlü kayaçlara değinildiği görülmüştür. Şöyle ki, MTA tarafından hazırlanan "İlgaz Kuzeydoğusu Boyalı-Kurşunlu Dolayının Jeolojisi" raporunda Çankırı Bayramören ilçesinin kuzeyinde Uzunoğlu mahallesinin batısından geçen Melan Çayı civarında kahvemsî-sarımsî lamine yapraklı formda bulunan bitümlü şeyl içeren Uzunoğlu Formasyonu'na değinilmiştir (Pehlivan vd.). Ayrıca, MTA tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, tez çalışma sahasına yakın olan Boyalı (Kastamonu) civarındaki bitümlü kayaçlarda sadece prospeksiyon çalışmaları yapılmış ancak sondaj yapılmadığı için rezerv hesaplanamamıştır (Şengüler 2007). Bunun yanı sıra, çalışma sahasını içeren jeolojik birime yönelik daha önce Pehlivan vd. (1987) tarafından tanımlanan Uzunoğlu Formasyonu yerine, MTA'nın hazırladığı 1/100.000 ölçekli G30 paftası jeoloji haritasında ve ilgili raporlarında Ilıca Formasyonu olarak isimlendirilmiş ve bu formasyondaki çamurtaşına yönelik bilgiyi içermekte olup bitümlü kayaçlara yönelik bilgi verilmemiştir (Sevin ve Uğuz 2011). Bölgede gerek kamu gerekse özel sektör tarafından herhangi bir sondaj çalışması verisine ve ilgili raporlara ulaşamadığından bitümlü kayaç rezervlerine yönelik herhangi bir kayıt bulunamamıştır.

Yukarıdaki çalışmalardan görüldüğü üzere; genel olarak Çankırı Havzası yapısal jeolojisine (Ortynski ve Tromp 1942, Ketin 1962, Yılmaz ve Tüysüz 1984, Tüysüz ve Dellaloğlu 1992, Sütçü vd. 1994, Ocakoğlu 1997, Karadenizli 1999, Karadenizli ve Kazancı 2000, Kaymakçı 2000, Karadenizli vd. 2004, Kaymakçı vd. 2010), stratigrafisine (Pehlivan vd. 1987, Sevin ve Uğuz 2011) ve petrol jeolojisine (Aslan vd., 2013) yönelik araştırmalarda bulunulmuştur. Bununla birlikte, Ilıca Formasyonu içerisinde bulunan bitümlü marn-şeyl seviyelerine ait biyo-jeokimyasal çalışmalar bulunmamaktadır. Pehlivan vd. (1987)'nin çalışmasında görüldüğü üzere Uzunoğlu Formasyonu olarak

adlandırılan Ilıca Formasyonu'nun alttaki karasal fasiyesi yukarı doğru denizel istiflere geçmektedir. Bu nedenle, buradaki organik maddece zengin bitümlü şeyl-marn istiflerinin denizel ortamda depolandığını söyleyebiliriz. Bu tez çalışması ile bölgede ilk defa Eosen'de depolanmış denizel kökenli bitümlü şeyl-marn istifine ait organik ve inorganik jeokimyasal veriler ortaya konulacaktır.

1.4 Uygulanan Yöntemler

Bu tezde, çalışma sahasındaki OM, majör oksit-iz-NTE element içeriklerini inceleyerek bunların birbiri ile olan ilişkilerini değerlendirmek ve çökelim ortam koşulları ile HC potansiyelini ortaya koymak amaçlanmıştır. Bu doğrultuda büro, arazi ve laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1 Çalışma sahası ÖSK, örnek sayısı ve analiz bilgileri

Tez Kapsamında Yapılan Çalışmalar				
↓		↓		
Arazi Çalışması		Laboratuvar Çalışması		
Ilıca Formasyonu ÖSK	49,30 m ölçüm	Yapılan Analizler		
Numune Alımı	21 adet	Organik Jeokimya	Adet	Örnek No
		Rock Eval Piroliz Analizi	21	Tümü (BK-1 - BK-21)
		Moleküler Elek Analizi	4	BK-1,6,15,19
		Asfaltin Giderme ve Miktar Tayini	4	BK-1,6,15,19
		Hızlandırılmış Çözücü	4	BK-1,6,15,19
		Özütleme Analizi (ASE)	4	BK-1,6,15,19
		Toplam Özüt Gaz Kromatografi (GC) Analizi	4	BK-1,6,15,19
		Doymuş Biyomarker GC-MS Analizi	4	BK-1,6,15,19
		Kolon Kromatografi Analizi	4	BK-1,6,15,19
		Palinoloji/Kerojen Slaytı Hazırlama	3	BK-1,15,19
		Kerojen Tipi Analizleri (SCI ve Floresan)	3	BK-1,15,19
		Fischer Retortunda Piroliz (FRP) Analizi	5	BK-3,10,14,15,18
		Inorganik Jeokimya	Adet	Örnek No
		XRD Tüm Kaya	21	Tümü (BK-1 - BK-21)
		XRD Kil Fraksiyonu	6	BK-1,16,17,19,20,21
		Majör ve İz Element Analizi	21	
		Paleontoloji Analizi	Adet	Örnek No
		Bentik Foraminifer, Ostrakod ve Nannofosil incelemeleri	13	BK-1,2,3,4,5,6,10,11,12,14,15,17,19
				Kurum
				TPAO
				TPAO
				TPAO
				TPAO
				TPAO
				TPAO
				TPAO
				TPAO
				MTA
				MTA
				MTA
				MTA

1.4.1 Büro çalışmaları

Bu tez konusuna ilişkin ulusal ve uluslararası yayımlanmış veya yayımlanmamış bilimsel çalışmaların literatür taramasının yapılması, incelenmesi ve değerlendirilmesi, arazide ölçülü stratigrafik kesit (ÖSK) alınması, araziden alınan numunelerin TPAO, MTA ve Ankara Üniversitesi YEBİM laboratuvarlarında analiz ettirilmesi, analiz sonuçlarından elde edilen verilerin incelenmesi, çizelgeler ve diyagramlar ile yorumlanması ve tezin raporlama süreci ise büro faaliyetlerini içerir.

1.4.2 Arazi çalışmaları

Teze konu arazi faaliyetlerinde, Ilıca Formasyonu'na ait zengin OM içeren bitümlü şeyl-marn ile OM'ce zayıf kiltası ardalanmasından oluşan kayaçlardan OM'ce zengin bitümlü şeyl ve bitümlü marnlara yoğunlaşmıştır. Bu kayaçların mostradaki yayılımını, diğer çökel birimler ile dokanak ilişkilerini ortaya koymak amacıyla Ölçülü Stratigrafik Kesit (ÖSK) alınmıştır. ÖSK boyunca litolojiler tanımlanmış ve numune alınan birimin fotoğrafları çekilmiştir. ÖSK boyunca OM'ce zengin hem bitümlü şeyl hem de bitümlü marn seviyelerinden 21 adet bitümlü kayaç örneği, mostrada ayrışmanın olmadığı yerden, yaklaşık 15-30 cm aralıktaki aralıklardan taze yüzeyden temin edilmeye çalışılmıştır.

1.4.3 Laboratuvar çalışmaları

Oksidasyon ve dışsal kirlenmelerden muhafaza etmek için alınan tüm örnekler plastik poşetlere konulmuş, inorganik ve organik jeokimyasal analizlerin gerçekleştirilebilmesi için örnekler laboratuvarda kurutularak öğütülmüş ve homojenize edilmiştir. Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) laboratuvarlarında; Piroliz ve TOC Analizi (Rock-Eval VI-21 adet), Moleküler Elek Analizi (4 adet), Asfalten Giderme ve Miktar Tayini (4 adet), Hızlandırılmış Çözücü Özütleme Analizi (ASE) (Kantitatif) (4 adet), Toplam Özüt Gaz Kromatografi (GC) Analizi (4 adet), Doymuş Biyomarker Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometrisi (GC/MS) Analizi (4 adet), Kolon Kromatografi Analizi (Preparatif) (4 adet), Palinoloji/Kerojen Slaytı Hazırlama (3 adet) ve Kerojen Tipi Analizleri (SCI ve

Floresan) (3 adet), Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğünün (MTA) laboratuvar birimlerinde ise; bitümlü kayalardaki petrol verimliliğini ortaya koyan Fischer Retortunda Piroliz Analizi (5 adet) ve mikropaleontoloji (bentik foraminifer, nannofosil ve ostrakod) (13 adet), XRD (21 adet tüm kayaç ve 6 adet kil fraksiyonu), inorganik ana oksit-iz-NTE elementleri analizleri (21 adet) gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizlerin metodolojilerine aşağıda değinilmiştir (Çizelge 1.1).

1.4.3.1 Kayaçtaki analizler

Kayaç numunlerinde gerçekleştirilen incelemeleri, organik (piroliz, fischer ve özütleme) ve inorganik (XRD, ana oksit -iz-NTE, paleontoloji) analizler olarak ayırabiliriz.

Piroliz analizleri: Çalışma sahasından alınan 21 adet bitümlü kayaç örneğinde, Rock Eval VI cihazında IFP 160000 standardına göre piroliz analizi gerçekleştirilerek Toplam Organik Karbon (TOC), OM tipi, hidrokarbon potansiyeli ve olgunlaşma parametreleri elde edilmiştir.

Bu analiz ile TOC, S₁, S₂, S₃, S₄, T_{max}, RC ve PC verilerine ulaşılmıştır. Söz konusu veriler kullanılarak HI, OI, PI, S₂/S₃, PY= S₁+S₂ ve S₁/TOC parametreleri hesaplanmıştır.

Analiz aşamasında öğütülmüş yaklaşık 100 mg kayaç numunesi 300 °C Helyum basıncında 3 dakika süre ile oksijensiz ortamda ısıtılır. Sonrasında ortam sıcaklığı 600 °C'ye varıncaya kadar her dakikada 25 °C artış ile numune ısıtılmaya devam eder. Sıcaklık artışına bağlı olarak numunedeki ısınma boyunca ortaya çıkan prosesler ve ürünler şekil 1.2'de gösterilmiştir (Philp ve Galvez-Sinibaldi 1991 ve Bordenave 1993). Şöyle ki;

- OM'deki serbest HC'ler 300 °C'de buharlaşır ve 3 dakika içinde gerçekleşen bu buharlaşma S₁ (mg HC/g kayaç) pikini verir ve bu ortamdaki bitüme işaret eder.

- Numunede 300-600 °C arasındaki ısınmayla kerojenin parçalanması süresince petrol ve gazla birlikte resin, asfalten vb. ağır ekstrakt edilen HC'lerin tümü S₂ (mg HC/g kayaç) pikine işaret eder.
- 300-390 °C arasında gerçekleşen ısınmayla numunedeki O₂'li bileşikler ayrışır ve ortaya çıkan CO₂ gazı ise S₃ (mg CO₂/g kayaç) pikini belirtir. Kayaçlarda yer alan karbonat içeriği S₃ pikini yükseltebilir.
- Kerojene bağlı bir olgunlaşma parametresi olarak değerlendirilen T_{max}, kerojenin ısısal parçalanmasındaki maksimum sıcaklığı aynı zamanda S₂ pik değerinin en yüksek olduğu sıcaklığı gösterir.
- S₂ pikinin (C_R) oluştuktan sonra numunede artakalan organik karbon, 600 °C hava/O₂ atmosferinin etkisi altında oksidasyonla ölçüm işlemi gerçekleşir ve açığa çıkan CO₂, S₄ (mg CO₂/g kayaç) pikini gösterir.
- Peters ve Moldowan (1993), kerojenin hidrojen içeriğine ve HC potansiyeline ilişkin HI (Hidrojen İndeksi) parametresini hesaplanmıştır.

$$HI = (S_2 / TOC) \times 100$$

- Kerojenin oksijence zenginliğini ifade eden OI (Oksijen İndeksi) parametresi hesaplanmıştır. Tissot ve Welte (1984) ve Peters (1986)'ya göre, OI'nın HI ile birlikte değerlendirilmesiyle kerojen tipi ve olgunlaşmaya ilişkin yorumlama yapılabilmektedir. Karbonat içeriği yoğun olan kaynak kayalarda OI yorumlanırken, her zaman güvenilir olmadığından başka verilerle teyit edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

$$OI = (S_3 / TOC) \times 100$$

- Öncelikli ısısal parçalanma ile açığa çıkan serbest bitümün, potansiyel HC'lere oranı yani PI (Üretim İndeksi) parametresi hesaplanmıştır. PI <0,1 ise kaynak kayanın olgunlaşmadığına, PI >0,1 ise kaynak kayanın olgunluk aşamalarına veya ortamdaki kontaminasyona işaret eder.

$$PI = S_1 / (S_1 + S_2)$$

- S₂ / S₃ (Hidrokarbon Tip İndeksi), S₂ ve S₃ HC oranlarından hesaplanmış olup bu indeks ile kerojen tipi ve HC içeriği ortaya konur (Peters ve Cassa 1994).

$$\text{Hidrokarbon Tip İndeksi} = S_2 / S_3$$

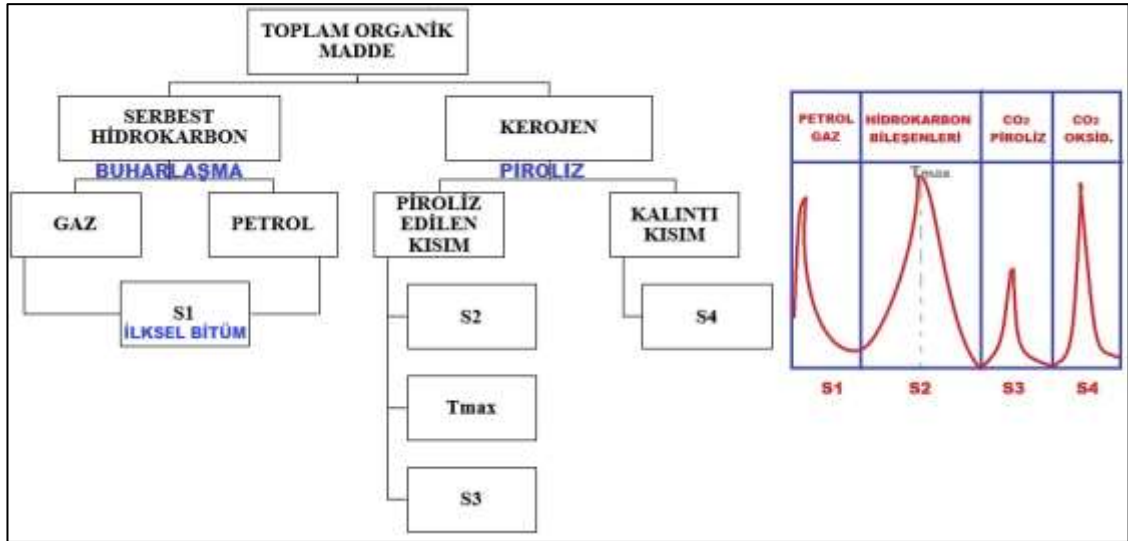
- S_1 ile S_2 verilerinin toplamından Jenetik Potansiyel veya Potansiyel Ürün (PY) hesaplanmış olup kaynak kayaktan HC türümü değerlendirilir (Tissot ve Welte 1984).

$$PY = S_1 + S_2 \text{ (ppm veya mg HC/g kayaç)}$$

- Göç indeksi veya bitümen indeksi (S_1/TOC) hesaplanarak HC'nin kaynak kayada türümünün başlangıcında veya kaynak kayadan dışarı atılmaya başladığı derinliğe yönelik yorum yapılabilir. $S_1/TOC > 0,1$ ise petrolün kaynak kayadan atım sürecinde olduğu belirtilmiştir (Hunt 1996).

$$\text{Göç İndeksi / Bitümen İndeksi} = S_1/TOC$$

- Johannes vd. (2006)'ya göre piroliz işleminde CO ve CO₂'den ortaya çıkan toplam ve sıcaklığa bağlı pirolizle parçalanamayan artakalan organik karbon, Rezidüel Karbondur (RC).
- Numunede pirolizle parçalanabilen toplam organik karbon ise Piroliz Edlibilen Karbondur (PC).



Şekil 1.2 Rock Eval pirolizi analiz süreçleri (Bordenave 1993)

Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi: İncelenen 5 adet örnekte petrol, gaz ve su içeriklerinin retortlama analizi ile belirlenebilmesi için TS 729 ISO 647 standardına göre Fischer Retortunda Piroliz (FRP) yöntemi ile MTA laboratuvarlarında analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.3 ve 1.4).

FRP cihazına ilişkin MTA'dan temin edilen bilgilere göre, 20 °C - 520 °C arasındaki sıcaklıklarda damıtılması için 80 dakika ve 310 °C - 520 °C arasındaki sıcaklıklarda distilasyonu için 60 dakika etkin süreler neticesinde katran, su, gaz ve kok verimi elde etmek amacıyla çalışma sahasından alınan 5 adet bitümlü kayaç örneğinde Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi gerçekleştirilmiştir. En az %90'ı 1 mm açıklıklı elekten geçecek, ancak 0,2 mm açıklıklı elekten geçen miktarı %50'yi aşmayacak şekilde öğütülerek hazırlanan yaklaşık 50 gram numune, bir alüminyum imbikte, 520 °C'ye kadar, 80 dakika süre ile ısıtılır. Bozunma ürünleri su soğutmalı bir hazneden geçirilir. Gaz ürünler atmosfere bırakılırken, katran ve su yoğunlaştırılır. İmbikte kalan kok kalıntısı tartılır. Hazne ve muhtevası da tartılır ve içindeki suyun kütlesi, toluen ve ksilen ile tutularak tayin edilir. Katranın kütlesi tartım farkı ile bulunur. Haznedeki toplam su, kayacın bozunmasından ortaya çıkan suyu ve kayaçtaki rutubeti de içerir. Bozunma suyunun hesaplanabilmesi için kayaçtaki rutubet, toluen ve ksilenle çekilerek ayrıca tayin edilir. Kok kalıntısı, katran ve bozunma suyunun yüzdeleri toplamı, 100'den çıkarılarak gaz yüzdesi (%) (+ hatalar) bulunur. Sonuçlar “analiz edildiği haliyle” veya “kuru” bazda rapor edilir.



Şekil 1.3 Fischer Retortunda Piroliz (FRP) cihazı



Şekil 1.4 FRP analizinde bitümlü şeyllerin kayaçtan-sentetik petrole retortlama aşamaları

Özütleme analizi: İncelenen 4 adet bitümlü kayaç numunesinin içeriğindeki sıvı HC'yi damıtılabilmek için TPAO laboratuvarlarında diklorometan çözücüsü kullanılarak ASE 300 (Accelerated Solvent Extraction) sisteminde özütleme analizi gerçekleştirilmiştir. Bu cihazın ekstraksiyon düzeneklerinin alt kısmı diklorometan içeren balondan, üst kısmı ise soğutucuya bağlı bir soksilet sisteminden oluşur. Öğütülmüş numuneler, krozeler üzerine eklenerek ekstraksiyon soksileti içerisine yerleştirilir. Balona ısı verilerek diklorometanın buharlaşması sağlanır, bu buhar 40 saat süren proseste serbest HC'lerin çözücü ile çözünmesini ve balona dolmasını sağlar. Analiz sonunda çözücü, azot gazı ile uzaklaştırılarak OM'de bulunan serbest bitüm elde edilir. Bu sıvı bitüm, sonraki aşamalarda GC ve GC-MS analizleri için elde edilmiştir.

Kara Gülbay (2004)' e göre özütleme analizi, kayaçtaki sıvı bitümü damıtmak için yapılır. Rock-Eval analizinde elde edilen S_1 değeri referans olarak, özütleme analizi için gereken örnek miktarını belirlemede kullanılır. Özütleme analizinde kullanılacak örnek miktarı, bitümlü kayacın sahip olduğu TOC (%) içeriğine bağlı olarak değişkenlik gösterir. S_1 miktarı ise kaynak kayadan yaklaşık ekstrakt edilebilecek serbest bitüm miktarına işaret eder. Örneğin, bitümlü kayaç numunesinden 40 mg sıvı bitüm damıtmak için S_1 : 4 (mg HC/gr kayaç) olan numuneden 10 gr numune kullanılarak özütleme analizinde ekstrakt edilmesi gerekir.

Ana oksit-iz-NTE içeriği analizleri: MTA laboratuvarlarında PlasmaQuant MS cihazı kullanılarak Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) metodu ile incelenen tüm örnekler, inorganik jeokimyasal açıdan incelenmek amacıyla agat havanı

ile öğütülerek 20 gramlık numuneler halinde hazırlanmış ve ana oksit ve iz-NTE elementleri ile TOT/C ve TOT/S parametrelerine ulaşılmıştır.

XRD analizi: XRD Standart Çekimi kapsamında toz haline getirilmiş kayaç örneklerinin XRD çekimi, 2°-70° arasında yapılmış olup elde edilen difraktogramlar elektronik ortamda verilmiştir. Detay Kil XRD Difraktogram Çekimi kapsamında kil örneklerinin standart (2°-70° arası), normal (2°-30° arası), etilen glikol (2°-30° arası), 300 °C ısı (2°-30° arası) ve 550 °C ısı (2°-30° arası) işlem çekimleri yapılmıştır.

Paleontoloji İncelemeleri

Bentik Foraminifer: Paleozoyik-Tersiyer aralığında sığ denizel birimlerin yaşlandırılmasında yaygın olarak kullanılan bir fosil grubudur. Arazide kireçtaşı seviyelerinden yaklaşık 500-1.000 gr kadar örnek alınır. Alınan bu kayaç örnekleri ince kesit laboratuvarlarında taş kesme makinesinde kayacın herhangi bir yönünden kesici çarklar aracılığı ile kesilir ve genellikle 50x30x10 mm boyutlarında yaklaşık bir kibrit kutusuna yakın bir boyutta dikdörtgen prizma şeklinde bir plaka haline getirilir. Bu plakanın cama yapıştırılacak yüzeyi 220'lik aşındırma tozu ile diskte parlatılır. Bu yüzey diskte parlatıldıktan sonra 800'lük aşındırma tozu ile bir kez daha cam yüzey üzerinde pürüz kalmayacak şekilde iyice aşındırılır. Daha sonra fırında kurutulan plaka 60x45x3 mm boyutlarında bir yüzü diskte aşındırılarak buğulu hale getirilmiş cam üzerine dikkatli bir şekilde hava kabarcığı kalmayacak şekilde araldit ile camın buğulu yüzeyine yapıştırılır. Araldit ile cama yapıştırılan kesit kuruyana kadar tekrar fırında tutulur. Fırından çıkan kesit kalınlığını düşürmek için kesme bıçağı ile inceltir daha sonra kaba kısmı diskte 200'lük aşındırma tozu yardımı ile giderilir. Kesit 800'lük aşındırma tozu ile cama sürtülür ve mikroskop altında kalınlığı kontrol edilir. Bu inceltme işlemi kesit ideal kalınlığa ulaşıncaya kadar devam eder. Böylece ince kesit yapımı tamamlanmış olur. Hazırlanan ince kesitler Nikon marka trinoküler alttan aydınlatmalı mikroskop altında incelenir.

Ostrakod: Karasal ve denizel birimlerde yaş ve ortam yorumlanmasında kullanılan önemli bir fosil grubudur. Ostrakod örnekleri şeyl, marn, kil ve killi kireçtaşı gibi ince

taneli kayaçlardan 500 gr kadar alınır. Araziden alınan örnekler laboratuvar ortamında olabildiğince küçük parçalara ayrılarak, cam veya plastik beherlerde %10-15'lik hidrojen peroksitte ortalama 8 saat tepkimeye girmesini beklenir. Sonrasında bu örnekler üçlü elek takımından (125, 250, 600) µm'lik kullanılarak, hafif tazyikli su ile yıkama işlemi gerçekleştirilir. Her elektteki örnek numaralandırılarak cam kaplara konur ve etüvde kurutulur. Kuruyan örneklerdeki numune tüplerine alınıp analize hazır hale getirilir. Leica S8APO marka stereo trinoküler üstten aydınlatmalı mikroskop kullanılarak delikli tabla ve fırça kullanılarak fosiller ayrıştırılarak fosillerin cins-tür bazında tanımlamaları yapılır.

Nannofosil: Nanno fosil denizel birimlerde yaş verilemeyen kıltaşı, silttaşı, killi kireçtaşı seviyelerinde Üst Triyas-Güncel yaş aralığında kat bazında yaş veren önemli bir fosil grubudur. Nanno örnekleri kıltaşı, silttaşı, marn, killi kireçtaşı gibi ince taneli kayaçlardan 200-500 gr kadar alınır alınır. Araziden alınan örnekler laboratuvarında steril bir ortamda pirinç havanlarda dövülerek toz haline getirilir, her örnekten sonra kullanılan ekipmanların temizliği yapılır. Toz haline getirilen numune saf su içerisinde santrifüj tüplerine koyulur, sonrasında santrifüj cihazına yerleştirilen tüpler karışım haline getirilir. Bu karışım santrifüjde 350 rpm'de işleme tabi tutulur, işlem numune tüpündeki su berraklaşana kadar devam eder. Daha sonra santrifüj tüpündeki dibe çöken malzeme lam üzerine yayılır ve bir iki saat etüvde kurumaya bırakılır. Kuruyan lamın üzerine araldit kullanılarak lamel yapıştırılır ve preparatın temizliği yapılarak incelemeye hazır hale getirilir. Nannofosil preparatlarının incelenmesi Leica marka Trinoküler polarizen alttan aydınlatmalı mikroskop kullanılarak yapılır.

1.4.3.2 Petrol ve bitüm analizleri

Gaz kromatografi analizi (GC): İncelenen 4 örnek, OM tipinin karakterizasyonu, HC bileşiklerinin dağılımı, biyojenik bozunma derecesi, termal olgunluk seviyesi ve depolanma ortamının belirlenmesi amacıyla öncelikle Accelerated Solvent Extraction (ASE) yöntemiyle ekstrakte edilmiş, açığa çıkan ekstraktlar karbon disülfür (CS₂) içerisinde yeniden çözülerek Agilent 6850 tipi gaz kromatografi (GC) cihazında ASTM D5307-97 standardı doğrultusunda diklorometan (DCM) ile uygun şekilde seyreltilerek analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum (He) kullanılmış, dedeksiyon sistemi olarak

gerekli yanıcı gazlar olarak hidrojen (H₂) ve sentetik kuru hava kullanılan alev iyonizasyon detektörü (FID) tercih edilmiştir (Sarı 2008).

n-alkanlar ve izoalkan doymuş HC pik değerleri, GC analizinde değerlendirilir. Genellikle GC’de baskın pik değerleri, normal alkanlardır (n-alkan). İsooprenoid (İ-alkanlar) ise n-alkanlara yan yanadır. Sikloalkan bileşikler GC analizlerinde doğrudan tespit edilememektedir. n-alkanlar ve izo-alkanlara (i-alkanlar) ait pik dağılımları-yükseklikleri GC kromatogramlarında incelenerek petrol ve bitüm örnekleri arasında kıyas çalışmaları yapılabilmektedir (Merrill 1991, Peters ve Moldowan 1993).

GC analiz sonuçları ile Pristan/Fitan (Pr/Ph) oranı, Karbon Tercih İndeksi (CPI) ve izoprenoidler/n-alkanlar oranı hesaplanmakta olup yine n-alkan dağılımları incelenerek depolanma ortamı hakkında yorumlama yapılabilmektedir. Bu tezde, aşağıdaki CPI formülü kullanılmıştır (Bray ve Evans 1961).

$$CPI_{(16-24)} = (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + nC_{21} + nC_{23}) / (nC_{16} + nC_{18} + nC_{20} + nC_{22} + nC_{24})$$

Gaz kromatografi-kütle spektrometrisi analizi (GC-MS): İncelenen 4 örnek, biyomarkerlerin ayrılması ve moleküler bileşiklerin jeokimyasal karakterizasyonu amacıyla, kaynak kayanın litolojik özellikleri, çökelim ortamı, biyolojik bozunma derecesi ve olgunluk seviyesinin belirlenmesi için Agilent 7890A GC ve kütle spektrometre (MS) Agilent 5975C cihazları kullanılarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, Norveç Petrol Standartları doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Bu metotla, doymuş triterpan ve steran gruplarına ait moleküller, m/z 191 ve m/z 217 oranları kullanılarak, Seçici İyon İzleme (SIM) tarama modunda detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

Özakar (2012)’ye göre GC-MS fragmentogramlarındaki her bir pik, belirli bir molekülün iyonizasyonunu temsil eder. Bu piklerin dağılımı ve yoğunluğu, moleküler bileşiklerin yapısal özelliklerini yansıtır. Triterpanların analizi, m/z 191 kütle iyonlarıyla gerçekleştirilirken, steranlar için ise m/z 217 kütle iyonları kullanılmıştır.

1.4.3.3 Organik fasiyes araştırmaları

İncelenen 3 örnekte, OM tipi ve içeriğinin tespiti için Palinoloji/Kerojen Slaytı Hazırlama ve Kerojen Tipi analizleri yapılarak amorf OM (AOM), spor ve polen karasal palinomorfları, tatlı su algi, otsu-odunsu fitoklastlar incelenerek depolanma ortamları yorumlanmaya çalışılmıştır. Bu palinofasiyes araştırmasının yanı sıra, örneklerin tümü için gerçekleştirilen piroliz analizinden temin edilen HI, OI, TOC verileri ile OM tipine göre çökelim ortamının organik fasiyes değerlendirmesi yapılmıştır. Jones ve Demaison (1982) ve Jones (1984, 1987)'e göre OM'nin içeriğı-tipi, TOC, OI, HI, H/C ve O/C verileri gibi parametreler değerlendirilerek çökelim ortamına yönelik yapılan A, B, AB, C, BC, CD ile D gibi 7 farklı organik fasiyese göre çalışma sahası verileri incelenerek çökelim ortamı yorumlanmıştır (Şekil 1.5). Öncelikle bu fasiyesler aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

A Organik Fasiyesi: Bu fasiyes nadir olarak gözlemlenmekte olup genellikle oksijenin bulunmadığı ortam koşullarında çökelmiştir. Yüksek oranda OM içermektedir ve belirgin laminalı sedimanların içerisinde yer alır. Karasal kaynaklı OM miktarı oldukça düşüktür, hatta ihmal edilebilecek seviyededir.

AB Organik Fasiyesi: A fasiyesine kıyasla daha yaygın bir birim olup, indirgen redoks şartlarında karasal kökenli OM içeriğı daha yüksektir. Genellikle petrol potansiyeli taşıyan bu fasiyes, karbonatlı ve şeyl karakterli tortullardan meydana gelmiştir.

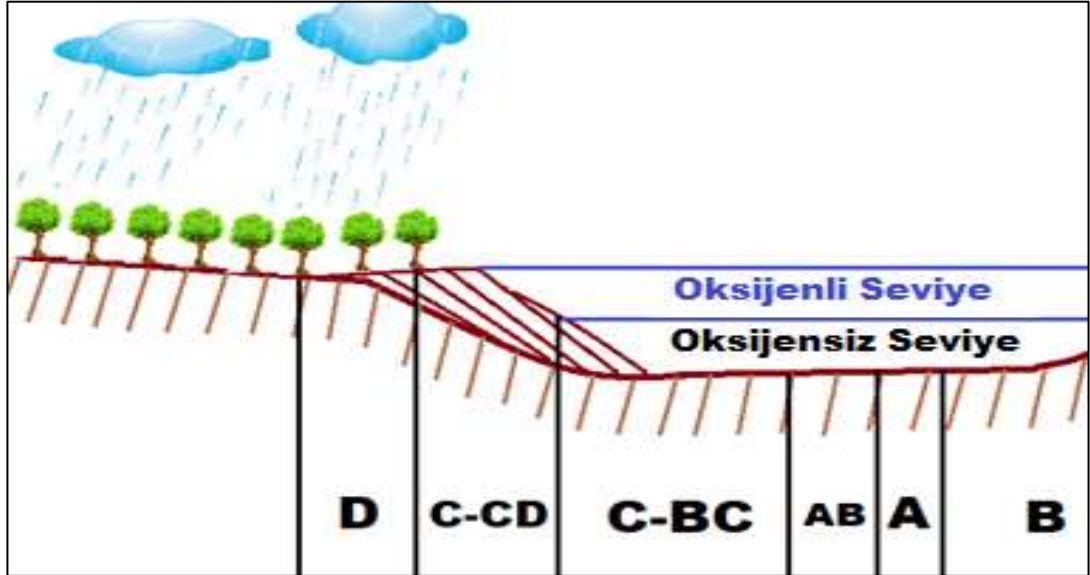
B Organik Fasiyesi: Kaynak kaya özelliğı taşıyan ve petrol türetme potansiyeli yüksek birimler arasında yer alır. Bu sedimanlar da anoksik (oksijensiz) koşullar altında çökelmiştir.

BC Organik Fasiyesi: Hem petrol hem de doğal gaz üretimi açısından potansiyele sahip olan bu fasiyes, algal kökenli ve biyolojik bozunmaya (biyodegradasyon) uğramış organik materyallerin birleşiminden oluşur. Pro-delta çökelleri bu fasiyes içerisinde sınıflandırılmaktadır.

C Organik Fasiyesi: Gaz üretimine elverişli OM içeriğine sahip olan bu fasiyes, esas olarak karasal kökenli materyallerle karakterize edilir. Çökeller genellikle bataklık ortamlarda birikmiştir.

CD Organik Fasiyesi: Bu fasiyes, oksidasyona uğramış ve kalıntı hâline gelmiş karasal OM'leri içermektedir. Sınırlı miktarda gaz üretme potansiyeline sahiptir.

D Organik Fasiyesi: Bu fasiyeste bulunan OM büyük ölçüde oksidasyona maruz kalmıştır. Genellikle yüksek oksijenli ortam koşullarında gelişmiş tüm çökelme alanlarında gözlemlenebilir.



Şekil 1.5 Depolanma ortamının organik fasiyes dağılımı (Jones ve Demaison 1982, Jones 1984, 1987, Altunsoy ve Özçelik 1993'ten değiştirilerek)

Ayrıca, çalışma sahasında incelenen numunelerin Jones ve Demaison (1982) ve Jones (1984, 1987)'nin organik fasiyes karakteristikleri; kerojen içeriğine-tipine, redoks koşullarına, organik jeokimyasal verilerine, distal-proksimal eğilimine, sedimentasyon hızına ve yapısına ve maseral tiplerine göre yorumlanmaya çalışılmıştır.

2. BÖLGESEL JEOLojİ

2.1 Tektonizma ve Paleocoğrafya

Bu tez kapsamındaki çalışma sahasının yer aldığı Çankırı Havzası (Bayramören KD'su), Orta Anadolu'nun kuzey kısmında Kızılırmak nehri ile Karadeniz'in batısındaki havzalar arasında bulunmakta olup İç Anadolu'nun Tersiyer'deki en büyük havzalarından biridir (MTA 2010).

Neotektonik dönemde gelişmiş olan Çankırı Havzası, Orta Anadolu'da, batıda Elmadag–Eldivan Masifi, doğuda Köse Dağı, kuzeyde Ilgaz Dağları ile sınırlanan bir iç havzadır. Anatolid Tektonik Birliği içerisinde bulunan Tersiyer Çankırı ve Çorum Havzası'nın kuzeyinde ve batısında ofiyolitik melanjlara, güneyinde ise Kırşehir Masifi ile tektonik olarak sınırlandırılmıştır. Bu havza, Üst Paleosen ve Alt Eosen arasındaki dönemde Kırşehir Kıtası ve Sakarya Kıtası'nın tektonik çarpışmasıyla, İAE Sütür Zonunda (İAESZ) meydana gelen çarpışma sonrası tektonik rejim altında oluşmuştur (Tüysüz ve Dellaloğlu 1992). Söz konusu çarpışmanın ardından, havza tabanını oluşturan temel birimler; Sakarya ve Kırşehir Kıtası ile İAESZ'den oluşur. Bu temel litolojilerin üzerine uyumsuz olarak gelen Tersiyer yaşlı Çankırı–Çorum Havzası çökelleri, bölgesel tektonik evrim ve havza dolgu karakteri açısından önemli bir stratigrafik kayıt sunar.

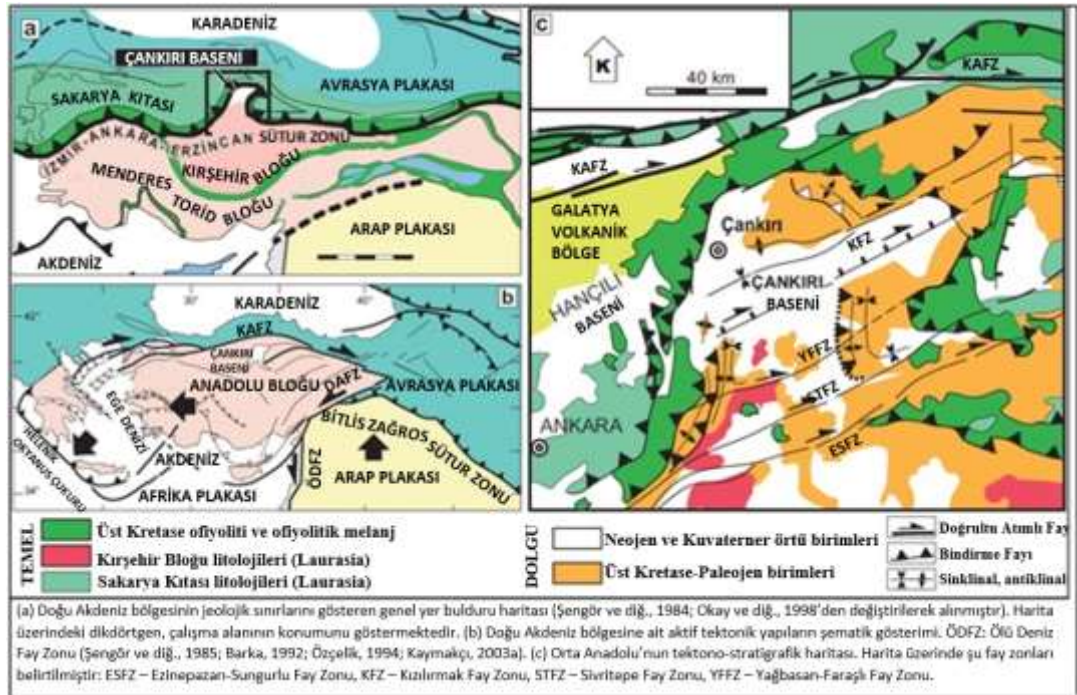
Çalışma sahasını kapsayan 1/100.000 ölçekli G30 paftası alanında, İAEKK boyunca meydana gelen, Sakarya ve Kırşehir kıtalarının çarpışmasının izleri ve bölgede Sakarya Kıtası ile İAE ofiyolitleri yan yana geldiği görülür. Şengör ve Yılmaz (1981)'e göre Neotetis olduğu değerlendirilen ve güneyde bulunan Mesozoyik okyanusal litosfer, kuzeye doğru Sakarya Kıtası altında Kretase döneminde tüketilmiştir. Bölgede Sakarya Kıtası'nın tabanında, yer yer metamorfik Triyas yaşlı kırıntılı, karbonatlı, volkanikli kayalar ve Karbonifer-Permiyen yaşlı olistolitli kayaları içeren Karakaya Formasyonu bulunur. Triyas'da gerilme kuvvetlerinin neden olduğu derinleşen türbiditik çökellere, volkanizma da eşlik etmiştir. Gerilme kuvvetleri nedeniyle ortaya çıkan tektonizma, havzada düşey hareketlerle kıta şevinden Karbonifer-Permiyen yaşlı kırıntılıların ve karbonatların havza içine olistolitler halinde gelmesini sağlamıştır. Üst Triyas'da

çökelen neritik karbonatlar, havza içerisini büyük oranda doldurmuş ve Liyas öncesi orojenik hareketlerden dolayı Triyas havzası kapanmış ve karmaşık bir yapıyı meydana getirmiştir. Sakarya Kıtası'nda, Liyas'ta gerçekleşen transgresyon ile bölgedeki bu temel üzerinde ise, Üst Jura-Alt Kretase yaşlı derin pelajik karbonatları içeren Soğukçam Formasyonu ve yamaç fasiyesindeki türbiditik Susuz Formasyonu ve Yaylacık Formasyonu ile devam etmektedir. Üst Kretase'den itibaren sıkışma rejimine maruz kalan bölgede, ilk olarak Senomaniyen-Turoniyen yaşlı volkanikli ve kırıntılı Göbene Formasyonu, Turoniyen sonrası ise yine şiddetli sıkışma kuvvetleri etkisinde kalan bölge, güneyde Hakyemez vd. (1986) tarafından Ahlat ofiyolitli melanji olarak tanımlanan ofiyolitlerde melanjlaşmaya sebep olmuş, Sakarya Kıtası üzerinde karasallaşma, sonra da Kampaniyen-Paleosen yaşlı giderek sığlaşan kırıntılı ve volkaniklerden oluşan Ödemiş Formasyonu ile onlarla girik Maastrihtiyen yaşlı sığ karbonatlardan oluşan Başovacık Formasyonu çökelmiştir. Tüm bu olaylar, Sakarya Kıtası üzerinde gerçekleşirken güneyde yer alan ve varlığını Mesozoyik süresince devam ettiren, Kretase boyunca kuzeyde Sakarya Kıtası altında İzmir-Ankara-Erzincan ofiyolitleri dalıp, tüketilmiş ve oluşan yığışım prizması ve melanjlar üzerinde genellikle uyumsuzlukla pelajik çökelişini yansıtan Üst Kretase dönemindeki Senomaniyen-Turoniyen yaşlı pelajik karbonatlardan ve kırıntılılardan oluşan Karadağ Formasyonu çökelmiştir (Sevin ve Uğuz 2011).

Bölgede, Yılmaz ve Tüysüz (1984)'e göre güneyde Paleosen-Alt Eosen sürecinde biriken aşırı sıkışma, ofiyolitlerin yükselerek, kuzeyde Sakarya Kıtası temeli üzerine Lütesiye öncesi retroşariye olmasına sebep olmuştur. Bu süreç, kuzeydeki Sakarya Kıtası ile Güneydeki Kırşehir masifinin çarpışması ve İzmir-Ankara-Erzincan okyanusunun kapanması olarak da yorumlanmıştır. Bu çarpışma sonrası, tez kapsamında organik ve inorganik jeokimya açısından incelenen bitümlü kayaçları içeren ***sığ denizel çökellerle temsil edilen Orta Eosen (Lütesiye) yaşlı kırıntılı ve karbonatlardan oluşan Ilıca Formasyonu kendinden yaşlı birimleri uyumsuzlukla üzerlemiş ve bu formasyonun bölgedeki yatay hareketlerden etkilenmediği*** şeklinde yorumlanmıştır. Oligosen'den itibaren bölge tamamen yükselmiş ve karasal koşullar baskın olmuştur. Miyosen'den itibaren ise bölgedeki bu karasal alanlar üzerinde yer yer volkanizmanın da eşlik ettiği alüvyon yelpazesi ve göl fasiyesi çökelişleri gelişmiştir. Bu volkanikleri, Türkecan vd.

(1991b), Miyosen'deki Neotetis okyanusunun kapanmasını takiben orojenik kalkalkalen volkanizma olarak belirtmiştir. Bölge, post tektonik dönemin başında orojenik açıdan neredeyse bugünkü konumu gibidir. Bölgede Üst Pliyosen döneminde akarsu ve taşkın ova çökellerinden oluşan Ilgaz Formasyonu ile Pliyo-Kuvaterner bazik volkanikler ile, Pleyistosen süresince eski akarsu çökelleri, Holosen döneminde ise alüvyon yelpazesi, yamaç molozu ile günceli de kapsayacak şekilde akarsu çökelleri olarak temsil edilir (Sevin ve Uğuz 2011).

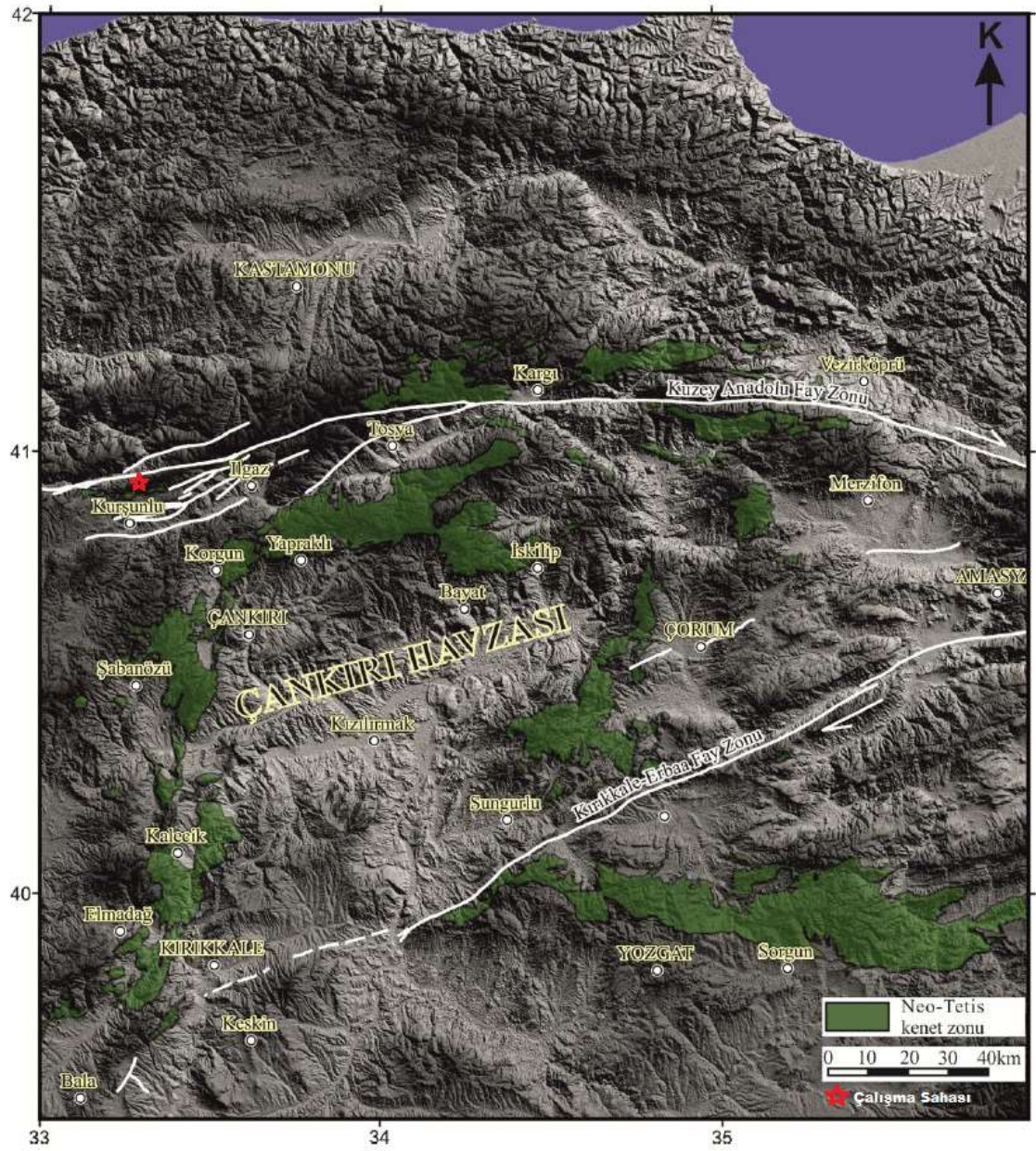
Kaymakçı vd. (2010), Çankırı Havzası'nın tektonik evrimini üç ana deformasyonel evrede sınıflandırmıştır. Birinci evre, Alt Tersiyer (Paleosen–Eosen) döneminde başlangıç deformasyonu tanımlayan bindirme fayları ile karakterize edilmiştir. İkinci evre, Alt Miyosen sonu ile Orta Miyosen zaman aralığında etkin olmuş ve bu dönemde normal faylanma ile ilişkili genişlemeli (ekstensiyonel) tektonik rejim baskın hale gelmiştir. Üçüncü evre, Üst Miyosen'den itibaren aktif hale gelen ve ikinci evrede gelişen normal fayların terslenmesi (inversiyon) ile başlayan sıkıştırımlı (kompresyonel) deformasyon rejimini ifade etmektedir. Bu evrede, ters faylar ve kıvrımlanma yapıları havzanın geç tektonik yapısını belirlemiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Çankırı Havzası'nın tektonizma evrimi (Kaymakçı vd. 2010)

Şekil 2.2’de görüleceği üzere, Çankırı Havzası batıdan, kuzeyden ve doğudan Neo-Tetis Kenet Zonuna ait kayaçlar tarafından çevrelenmiştir (Parlak 2015). Şengör (1980), KB Orta Anadolu’daki neotektonik süreci Ova Rejimi olarak tanımlamış, doğuda sıkışma ile batıda genişleme bölgeleri arasında yer alan geçiş zonunu ise Orta Anadolu şeklinde nitelendirilmiştir. Koçyiğit vd. (1995), Ankara Orojenik Fazının-Orta Anadolu’da bulunan kıtalararası yakınlaşmanın Pliyosen’e kadar sürdüğünü ancak Üst Pliyosen’den sonra bu sıkışmanın değişerek farklı bir tektonizma rejimine dönüştüğünü vurgulamıştır. Bu sıkışma tektonizması rejimini Alt Miyosen-Burdigaliyen’e kadar devam ettiğini, Üst Miyosen, Burdigaliyen, Tortoniyen döneminde ise genişleme rejiminin hakim olduğunu ve Üst Miyosen-Tortoniyen’den bu yana doğrultu atım tektonik-rejimin etkisi altında olduğu ileri sürülmüştür (Kaymakçı 2000, Kaymakçı vd. 2001). Seyitoğlu vd. (2000, 2009), bölgede Üst Pliyosen’den itibaren aktif olduğu değerlendirilen ve Ankara-Çankırı arasındaki bölgenin batı sınırı KKD yönelimli normal faylar ile, doğu sınırı ise bindirmeler ile çevrelenen “Eldivan ve Elmadağ Kısıtlanmış Tektonik Kaması (EKTk)” olarak tanımlanan neotektonik rejimi belirtmişlerdir. Kırıkkale ve Erbaa Fay Zonu (KEFZ) ve KAFZ arasında kalan bölgedeki KB-GD sıkışmasıyla, bölgenin batı sınırındaki Neo-Tetis Kenet Zonundaki (NTKZ) kayaçların tektonik kama şeklinde reaktif olarak Neojen çökellerinde deformasyon yarattığı ifade edilmiştir (Seyitoğlu vd. 1997, 2000, 2009, Esat 2004, Önal vd. 2006 ve İleri 2007).

KAFZ-Çankırı Havzası arasındaki Ilgaz Havzası ve Tosya Havzasını etkileyen tektonizma hakkında yorum farklılıkları yer almaktadır. Şöyle ki, bu havzalardaki Neojen-Kuvaterner depozitlerinin mezoskobik kırık yöntemine dayanarak Messiniyen’de KAFZ’ın terslenerek sol yanal hareket sergilediğini öne sürmüşlerdir (Hancock ve Barka 1980, 1981, 1983, Barka 1984, Barka ve Hancock 1984 ve Över vd. 1997) fakat bu sol yanal hareket tezine karşı, makaslama yönünde yer alan terslenme hareketlerinin yalnızca yerel çek-ayır basen içindeki doğrultu atım faylarında gözlemlenebileceğini ve bu durumun da ana fay zonunun yön değiştirmesine yol açmadığını ileri sürmüşlerdir (Şengör vd. 1983). Bunun yanı sıra, bölgedeki diğer Kurşunlu-Ilgaz-Çerkeş-Tosya havzalarının güneyi ve kuzeyini çevreleyen fayların tiplerine ve havzaların oluşumuna yönelik mutabık kalamamışlardır (Barka 1984, Andrieux vd. 1995, Över vd. 1997, Dhont vd. 1998, Özaksoy 2000, Hubert-Ferrari vd. 2002).



Şekil 2.2 Çankırı Havzası ve civarında Neo-Tetis kenet zonunun kayaçları dağılımı (Parlak 2015)

Yaklaşık KB-GD doğrultulu bir sıkışmanın etkisinde kalan bölgede, KD-GB doğrultulu fay, bindirme ve kıvrımlar gibi yapılar ortaya çıkmıştır. Arabistan levhasının Miyosen'de Anadolu'yu kuzey yönlü sıkıştırması nedeniyle Anadolu'nun batıya doğru hareketi yaklaşık doğu-batı doğrultulu doğrultu atımlı fayların gelişmesine sebep olmuştur. 1/100.000 ölçekli G30 paftasının ve bölgenin en önemli fayı, Anadolu'yu doğudan-batıya gidişyle Anadolu'nun kuzey hattı boyunca sık aralıklarla yıkıcı depremler üreten

doğrultu atımlı sağ yönlü aktif bir fay olan Kuzey Anadolu Fayı (KAF)'dır (Sevin ve Uğuz 2011).

Araştırmalara göre kronolojik olarak; Kuzey Anadolu Fayı'na Nowack (1928) "Paflagonya Yarığı", Salomon-Calvi (1940) "Tonale Hattı" ve Pamir (1944) ilk kez "Kuzey Anadolu Fayı" olarak ifade etmiş, Taşman (1944) fayın güneyindeki bloğun batıya kaydığını belirtmiş, Ketin (1948) Ege kıyılarından Van Gölü'ne kadar Karadeniz kıyılarına paralel uzanan bir "deprem kavisi" boyunca orta ve batı Anadolu'nun çevresine göre yükseldiğini ve batıya doğru kaydığını ileri sürmüştür. Herece ve Akay (2003) KAF'ın tamamının 1/100.000 ölçekli haritalarını hazırlamış olup Tortoniyen'den günümüze kadar etkili olan KAF'ın oluşum yaşı için Havza-Ladik bölgesinde Barka (1981), Barka vd. (1985) ile Barka ve Hancock (1984) Tortoniyen sonrası, batıda Gerede-İsmetpaşa yöresinde de Koçyiğit (1990) Alt Pliyosen ve Şaroğlu vd. (1995)'de Üst Pliyosen olarak vurgulamışlardır.

1/100.000 ölçekli G30 paftasında çalışma sahası bölgesinde, KAF batıya doğru Sarıalan köyü, Belenli köyü, Dalkoz köyü ve Bayramören Nahiyesinden geçer. Bölgede etkili olan kuzey-güney ve KB-GD yönlü sıkışma, Çankırı Havzası batısında yer alan G30 paftasının güneyinde kuzey-güney, kuzeyinde ise doğu-batı ve KB-GD yönlü yapısal gidişlere sebep olmuştur (Sevin ve Uğuz 2011).

2.2 Genel Jeoloji

Çalışma sahası, Çankırı Havzası'nda (Bayramören KD'su) 1/100.000 ölçekli G30 paftası içerisinde 1/25.000 ölçekli G30-b1 paftasında bitümlü kayaçları içeren Orta Eosen yaşlı Ilıca Formasyonu'nun yüzlek verdiği Boğazkaya köyünün doğusunda yer almaktadır (Şekil 2.3).

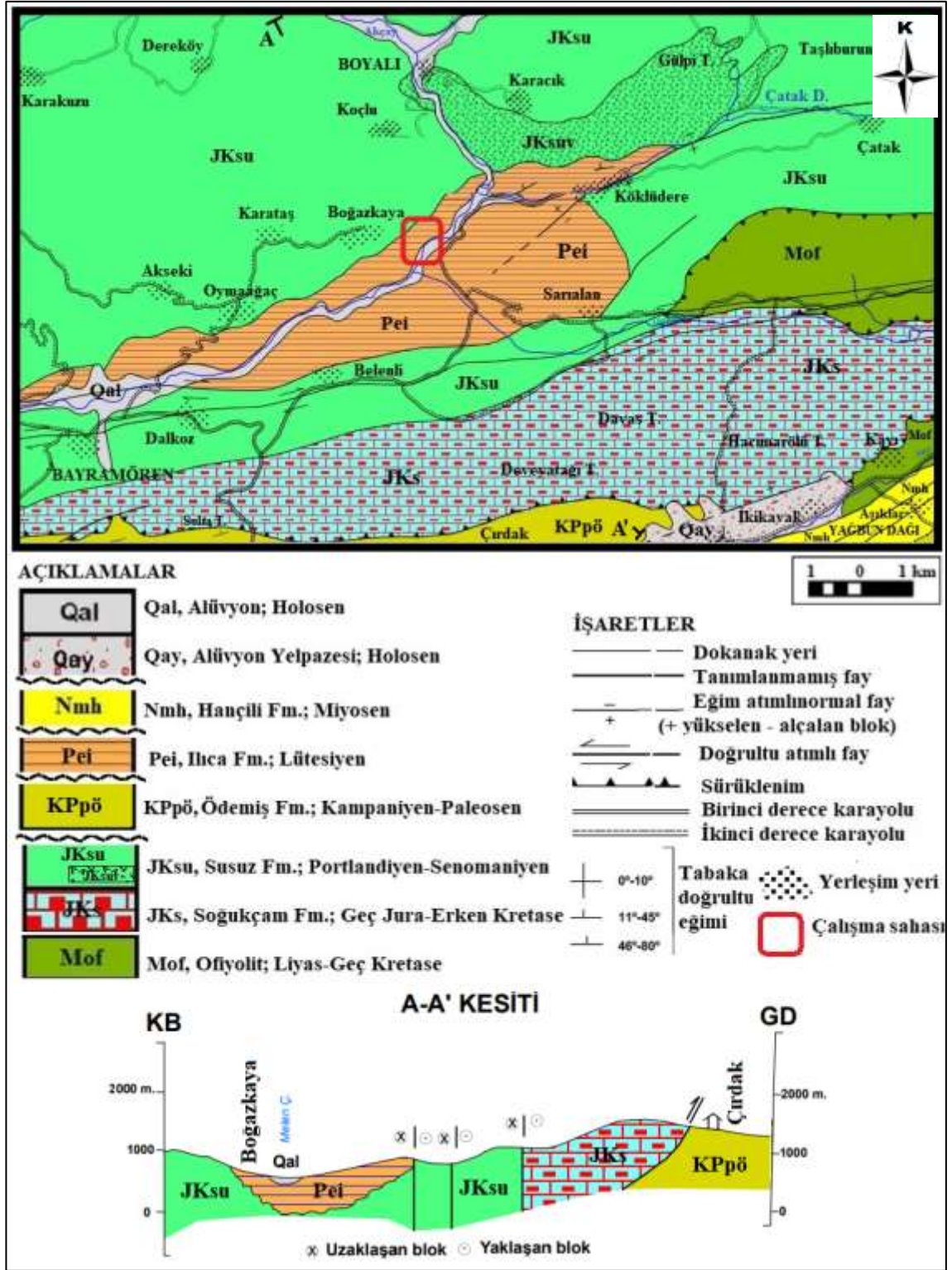
Bu tez kapsamında, çalışma sahasında yüzeylenen bitümlü kayaçların ilk defa organik ve inorganik jeokimya verileri çalışıldığından, teze konu sahada detaylı bir saha jeolojisi çalışması yapılmamış olup Çankırı Havzası'nda (Bayramören KD'su) Boğazkaya

köyünün doğusundaki Yanarkaya Tepesinde yer alan Orta Eosen (Lütesiye) yaşı Ilıca Formasyonu'na ait bitümlü kayaların çökelim ortamı, çökelim yaşı ve stratigrafisi açısından MTA'nın gerçekleştirdiği 1/100.000 ölçekli G30 paftası jeoloji haritası güncellemeleri kapsamında Sevin ve Uğuz (2011)'in çalışması dikkate alınmıştır (Şekil 2.3).

2.2.1 Stratigrafi

Şekil 2.3'te yer alan tez çalışma sahasını içeren 1/100.000 ölçekli G30 paftası alanı, İzmir-Ankara Okyanusu ve Sakarya Kıtasının yan yana bulunduğu yani bu iki tektonik birliğin karşılaştığı ve sınırlandığı tektonik temas zonunu yansıtmaktadır. İzmir-Ankara-Erzincan Zonu Mesozoyik yaşı ofiyolit, serpantin, gabro, diyabaz, plajiyogranit, volkanit ve radyolarit-çamurtaşı-çörtlü kireçtaşı içerir. Sakarya Kıtası'na ait olan temel olarak; Üst Jura- Alt Kretase yaşı Soğukçam ve Susuz Formasyonlarına, Kampaniyen-Paleosen yaşı Ödemiş Formasyonu'na, ve Lütesiye yaşı Ilıca Formasyonu'na, Örtü kaya olarak; Hançili Formasyonu'na, Kuvaterner olarak ise; alüvyon ve alüvyon yelpazesine değinilmiştir (Sevin ve Uğuz 2011).

Sevin ve Uğuz (2011) tarafından çalışılan Çankırı Havzası (Bayramören KD'su) Boğazkaya köyünü de içrisine alan bölgenin jeoloji haritasında adı geçen formasyonların yayılımı ve genelleştirilmiş stratigrafiler verilmiştir (Şekil 2.3 - 2.6).



Şekil 2.3 Tez sahasını içeren 1/100.000 ölçekli G30 paftası jeoloji haritası ve kesiti (Sevin ve Uğuz 2011)

2.2.1.1 İzmir-Ankara-Erzincan Zonu

Mesozoyik: Çalışma sahasında, İzmir-Ankara-Erzincan zonu çökellerini yansıtan Liyas-Üst Kretase yaşlı Ofiyolit (Mof) yüzeylendiği için sadece bu formasyona değinilmiştir (Şekil 2.4).

Ofiyolit (Mof): Birim, okyanusal çökelleri, volkanit ve derinlik kayalarını içerir. Birim kendi içinde dilimlenmiş olup serpantinitle, serpantinleşmiş ultramafitler, gabro, diyabaz, plajiyogranit, spilit, radyolarit, çamurtaşı ve pelajik kireçtaşlarından oluşur. Tektonizma ile birime ait farklı litolojiler yan yana gelmiş olup ofiyolitli melanj olarak da tanımlanmıştır. Radyometrik ve paleontolojik veriler ile birimde, Liyas'tan Üst Kretase'ye kadar yaşlar elde edilmiştir. Yeşilimsi renkli ofiyolitler üstten uyumsuzlukla Senomaniyen-Turoniyen yaşlı Karadağ Formasyonu ile üzerlenir ancak Karadağ Formasyonu çalışma sahasında yüzeylenmemiştir (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.4).

ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	KAT	FORMASYON	ÜYE	SİMGE	KAYA TÜRÜ	AÇIKLAMALAR
MESOZOYİK	KRETASE	ÜST	SENOMANIYEN	KAMPANIYEN	KARADAĞ	Kk		Killi-kumlu kireçtaşı, çamurtaşı, kumtaşı
	JURA	ALT	MALM	OFİYOLIT		Mof		UYUMSUZLUK Kızıl renkli çörtlü kireçtaşı, splitik bazalt, radyolarit, çamurtaşı
								Açık renkli plajiyogranit, gabro, diyabaz
								Serpantinleşmiş dunit, peridotit, piroksenit

Şekil 2.4 İzmir-Ankara-Erzincan Zonu Jura-Kretase yaşlı kayaçlarının genelleştirilmiş stratigrafik kesiti (Sevin ve Uğuz 2011)

2.2.1.2 Sakarya Kıtası

Çalışma sahasında, Sakarya Kıtası çökellerini yansıtan Triyas yaşlı Karakaya Fm., Alt Kretase Yaylacık Fm., Üst Kretase Göbene ve Başovacık Fm.ları yüzeylemediğinden bu formasyonlara ilişkin detaylı bilgi verilmemiştir (Şekil 2.5).

M E S O Z O Y I K										SENZOYİK	ÜST SİSTEM						
T R İ Y A S	JURA	K R E T A S E					TERSİ YER PALEOJEN	SİSTEM									
	M A L M	A L T	S O Ğ U K Ç A M	S U S U Z	Y A Y L A C I K	S E N O M I	T U R O N	K A M P A N İ Y E N	Ü S T	P A L E O	E O S E N	L Ü T E S İ Y E N	İ L I C A	F O R M A S Y O N	S İ M G E	KAYA TÜRÜ	AÇIKLAMALAR
G Ö B E N E																	
KARAKAYA																	

Şekil 2.5 Sakarya Kıtası Triyas-Eosen yaşlı çökellerinin genelleştirilmiş stratigrafik kesit (Sevin ve Uğuz 2011'den değiştirilerek)

Temel kayalar

Üst Jura-Alt Kretase

Soğukçam Formasyonu (JKs): Çoğunlukla pelajik kireçtaşlarını içeren birim, Tuna (1974) tarafından adlandırılmıştır. Sevin ve Uğuz (2011) tarafından birimin, Bayramören ilçesinin doğusunda kalan Dalkoz, Belenli ve Sarıalan köylerinin güneyinde, KAF'a paralel doğu-batı doğrultulu bir yayılımı ve beyaz, krem ve pembemsi renkte ve ince-orta tabakalı olduğu, birimin tabanının marn-silttaşı-killi kireçtaşı ardalanması ile başladığı, orta kısmının türbiditler ve breşoid kireçtaşı-çamurtaşı ardalanmalı olarak devam ederken birimin tavanına doğru ise çört-ara katkılı mikritik kireçtaşlarından ve killi kireçtaşı ile marn ardalanmasından meydana geldiği ve birimde zengin bryoz, krinoid, foraminifer, blemnit ve planklonit radyolaryla fosillerinin bulunduğu belirtilmiştir.

Altın vd. (1991)'e göre yamaç-havza çökelim ortamında yer alan birimdeki, *Belemnopsis aff. subhastus informis* (Riegraf), *Belemnopsis depressa* (Quenstent), *Protopeneroplis trochoangulata* Septfontaine, *Globochaete alpina* Lombard, *Earlandia?* *Haplophragmoides joukowskyi* Charollais, *conradi* Arnaud-Vanneau, Bronnimann, Zaninetti, *T. elongata* (Leupold), *Trocholina alpina* (Leupold), *Neotrocholina infragranulata* (Noth), *Meandrospira favrei* (Charrolais, Bronnimann and Zaninetti), *Koskinobullina socialis* Cherhici ve Schroeder, *H. dbergella sigali* Moullade, *Globuligerina hoterivica* (Subbotina), *Hidelrioensis* (Carsey), *Tubiphytes morroensis* Crescenti, *Globigerinelloides algerianus* Cushman and Ten Dam, *Crassicollaria brevis* (Ramane), *Calpionella alpina* Lorenz, *C. elliptica* Cadisch, *C. intermedira* (Durand and Delga), *Tintinopsella carpathica*, *Remaniella cadischiana* (Colom), *T. longa*, *Calpionellopsis simplex*, *Calpionellites darderi* fosil bulgularına göre Kalloviyen-Apsiyen yaşı verilmiş olsa da Sakarya Zonu üzerindeki birçok alanda çoğunlukla Üst Jura ile Alt Kretase arasındaki süreçle yaşlandırılmıştır (Şekil 2.5).

Susuz Formasyonu (JKsu): Kırıntılı ve karbonatlardan oluşan formasyon, Pehlivan vd. (1987) tarafından isimlendirilmiştir. Birim; Karakuzu, Dereköy, Akseki, Karataş,

Boğazkaya, Koçlu, Köklüdere, Çatak ve Dalkoz köyleri civarında geniş bir alanda yüzeylenmektedir.

Formasyon türbiditik bir istif olup tabanında Soğukçam Formasyonu'na ait olistolit ve olistostromlar da görülür. Birimde, baskın olarak sarımsı yeşil, boz renkli, ince-orta katmanlı ince-kaba taneli kumtaşları ve silttaşı yer alırken, nispeten daha az miktarlarda kumlu kireçtaşı, kıltaşı, killi kireçtaşı, radyolarit, çamurtaşı çakıltaşı ve volkanit bulunur. Silttaşı-kıltaşı ve killi-kumlu kireçtaşları sarı, yeşil, boz renkli ince katmanlı, yer yer laminalıdır. Radyolarit ve çamurtaşları kırmızı, bordo renkli, laminalı olup kalsitürbiditlerle birlikte birim içinde merceksel geometrilidir. Polijenik karakterli çakıltaşları, iyi tutturulmuş, iyi boylanmış ve yuvarlaklaşmış olup orta-kalın katmanlıdır. Merceksel geometrili çakıltaşları, kanal dolguları biçimindedir. Formasyonun üst seviyelerinde volkanik ara katkılar olarak diyorit, andezit, diyabaz ve tüf gibi volkanik kayalar gözlenir (Sevin ve Uğuz 2011).

Formasyonun alt dokanağı net görülmez. Soğukçam Formasyonu ile olan dokanağı ise faylıdır. Formasyon, Lütésiyeen yaşlı Ilıca Formasyonu ile uyumsuzlukla üzerlenir. Ancak Pehlivan vd. (1987) birimin tabanda Üst Jura-Alt Kretase yaşlı birimlerle, üstte ise Senomaniyeen-Turoniyen yaşlı birimlerle geçişli olabileceğini düşünmüşler ve yaklaşık 1.500 metre kalınlık ölçmüşlerdir. Susuz Formasyonu içinden *Calpionella alpina*, *Calpionella elliptica*, *Protopeneroplis* sp., *Neotrocholina* sp., *Ophthalmidium* sp., *Textularia* sp., *Nautiloculina* sp., *Nodosaria* sp., *Trocholina* sp., *Pseudocyclammina* sp., *Radiolaria*, *Reophax* sp., *Cuneolina?* sp., *Orbitolina* sp., *Coscinolina* sp., *Miliolidae* mikrofaunayı bulmuş ve bu fosil topluluğuna göre birimin yaşını Portlandiyen-Senomaniyeen olarak saptamışlardır.

Susuz Formasyonu'nun tabanında karbonatların daha sonra kırıntılıların yer alması transgresyona bağlı olarak derinleşen bir havzaya işaret etmekte olup olistolit, olistostrom ve kanal dolgularının varlığının yanı sıra ortamda volkanik etkinliğin de artması, ortamda var olan gerilme rejiminin sıkışma rejimine dönüştüğünü gösterir (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.5).

Volkanit Üyesi (JKsuv): Genellikle volkanik kayaları içeren birim Pehlivan vd. (1987) tarafından adlanmıştır. Birim Boyalı, Karacık, Köklüdere köyleri dolayısı ile Çatak Köyü batısında yüzeylenmektedir. Susuz Fm. içinde ara seviyelerde yer alan Volkanit Üyesi, baskın olarak volkanik kayalardan oluşurken kırıntılılar ise daha azdır. Kahve, yeşil, boz renkli, kırıklı ve eklemli özellikler gösteren formasyondaki baskın kayalar andezit, bazalt, diyabaz, dasit, spilit, tuf ve bunları kesen granodiyorit, diyorit, dasit, diyabaz dayklardır. Yanalda Susuz Formasyonu ile girik olan volkanit üyesinin yaşı stratigrafik konumuna göre Alt Kretase-Turoniyen olarak yorumlanmıştır. Birim, Alt Kretase sonlarında kapanmaya başlayan havzada dalma batmaya bağlı olarak gelişen bir yaydır (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.5).

Kampaniyen-Paleosen

Ödemiş Formasyonu (KPPö): Birim, Hakyemez vd. (1986) tarafından tanımlanmış olup karbonat, kırıntılı ve volkanik kayaları içerir. Volkanitlerin yoğunlaştığı kesimler “Volkanit üyesi” olarak ayırtlanmıştır. Birim, Çırdak köyü dolayında yüzeylenir. Birim baskın olarak kireçtaşı, koyu gri renkli bol miktarda makro fosilli marn, sarı renkli fosil kırıntılı kumtaşı ve silttaşından oluşurken daha az oranda kahvemsî-yeşilimsî renkte bazaltik-andezitik tuf ve lavları içerir.

Birim, bölgede alttan ve üstten tektonik olup Çankırı Havzası içinde Alt Kretase yaşlı birimlerle uyumsuzdur. Başovacık Formasyonu ile ilişkisi yanalda ve düşeyde giriktir. 1.000 metre kalınlık ölçülen birimdeki mikro ve makro faunadan; Siderolites cf. heraclea, Omphalocyclus sp., Loftusia sp., Marssonella sp., Orbitoides sp., Rotalia sp., Cuneolina sp., Textularia sp., Globotruncana sp., Nautiloculina sp., Laffiteina sp., Planorbulina sp., Valvulammina sp., Missisippina cf. binkhorsti (Reuss), Missisippina sp., Globorotalia (Acarinina) sp., Globigerina sp., Dicycocyclus sp., Miscellaneous sp., Rotaliidae, Miliolidae, Lithothamnium sp., Bryozoa sp., Rudist, Gryphea resicularis, Exogyra overwegi, Kampaniyen-Paleosen yaşına işaret eder.

Ödemiş Formasyonu, üzerinde yer yer resiflerin geliştiği, zaman zaman sıkışma, derinleşme ve volkanizmanın da etkin olduğu karbonat platformunda çökelmiştir (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.5).

Lütesiyen

Ilıca Formasyonu (Pei): Ortynski ve Tromp (1942) tarafından, ismini Boyabat'ın 10 km kadar KB'sında bulunan Ilıca köyünden alan birimin baskın olarak çakıltaşları, kumtaşları, kumlu kireçtaşları, kireçtaşları ve volkanitleri içerdiği belirtilmiştir.

Susuz Formasyonu'na diskordanslı üzerlenen Ilıca Formasyonu, üstten aşınmalıdır (Sevin ve Uğuz 2011).

OM'ce zengin koyu kahve renkli yer yer laminalı bitümlü şeyl ve bitümlü marn ile OM içeriği düşük olan sarımsı açık kahve renkli kıltaşı aralanmasının tabanda kırmızı renkli kumtaşı-çamurtaşı ile tavanda nummulitli kireçtaşları arasında yüzeylendiği görülmüştür (Şekil 2.6-2.7).



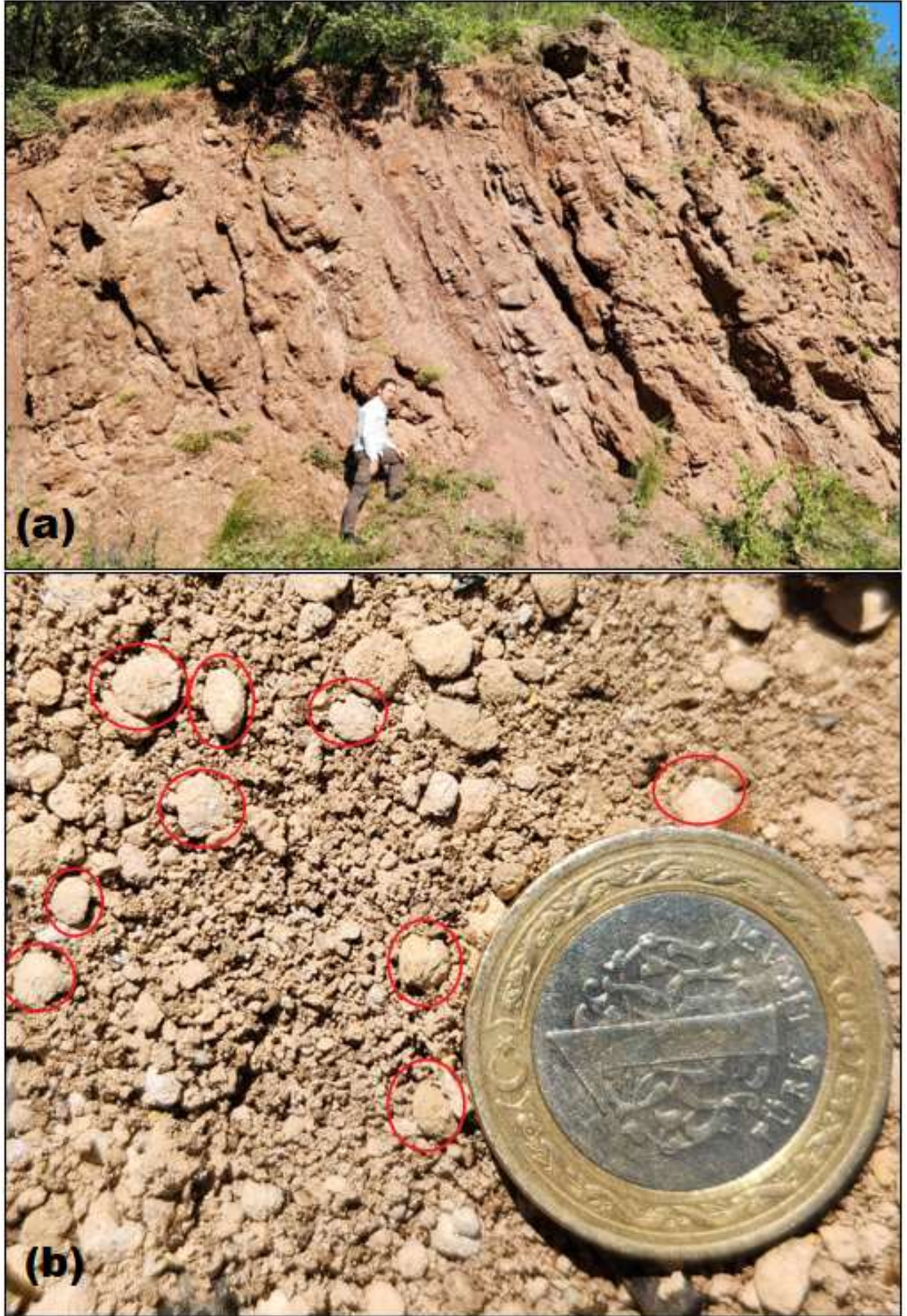
Şekil 2.6 Ilıca Formasyonu'ndaki bitümlü kayalarda ÖSK gerçekleştirilen ve numune alınan çalışma sahasından genel görünüm (Yanarkaya Tepesi'nden KD'ya bakış)



Şekil 2.7 ÖSK gerçekleştirilen ve numune alınan çalışma sahasından genel görünüm (Yanarkaya Tepesi'nden GB'ya bakış)

Birim; tabanda kırmızı renkli kumtaşı, çamurtaşı ardalanmasından oluşur. Tavana doğru çakıllı kumtaşı, kumlu kireçtaşı, kireçtaşı ardalanması şeklinde devam eder. Kumtaşları; tabanda sarımsı boz renkli, orta-kalın tabakalı, çapraz tabakalanmalı, bol makrofosil kavkı kırıntılı olup çakıltaşları ile ardalanmalı olarak başlar ve çakıllı kumtaşı seviyeleri üzerinde sarımsı-beyazımsı renkli, orta tabakalı, bol makro ve mikro fosilli, karbonatlı kumtaşları yer alır. Birim tavana doğru giderek yoğunlaşan orta-kalın tabakalı, sarımsı beyaz-beyaz renkli, bol makro ve mikro fosilli kireçtaşlarını içerir (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.8).

Pehlivan vd. (1987) tarafından yapılan çalışmada ise Uzunoğlu Formasyonu olarak tanımlanan birimin; çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı, bitümlü şeyl, kireçtaşı (sınırlı bir alanda), kumlu kireçtaşı ve volkanitlerin ardalanmasından oluştuğunu, bitümlü şeyllerin sarımsı kahverengi renkli ve lamine olduğunu ve Orta-Üst Lütesiyen yaşlı formasyonun karasal ve kıyı çökellerinin ardalanmasından meydana geldiğini belirtmişlerdir (Şekil 2.9-12).



Şekil 2.8 (a) Ilıca Formasyonu tabanındaki tabakalı kırmızı renkli kumtaşı-çakıltaşı ardalanması (b) Bitümlü kayaçları üzerleyen kireçtaşlarının nummulit fosilleri



Şekil 2.9 ÖSK gerçekleştirilen ve numune alınan çalışma sahasından genel görünüm (Yanarkaya Tepesi'nden GB'ya bakış)



Şekil 2.10 ÖSK gerçekleştirilen ve numune alınan çalışma sahasından bitümlü marn-bitümlü şeyl ardalanması (Yanarkaya Tepesi'nden KD'ya bakış)



Şekil 2.11 ÖSK gerçekleştirilen ve numune alınan çalışma sahasından genel görünüm (Yanarkaya Tepesi'ne Güneyden bakış)



Şekil 2.12 Çalışma sahasındaki OM'ce zengin bitümlü marn-bitümlü şeyl

Ilıca Formasyonu ile yanal yönde-sil ve dikey yönde-dayk geçişli olduğu değerlendirilen alkali bazaltik bir volkanizma ürünü olan Akyörük volkanitlerinin yaşı da Ilıca Formasyonu gibi Lütésiyen'dir (Sevin ve Uğuz 2011). Ortynski ve Tromp (1942) tarafından Ilıca kireçtaşının bir bazalt akıntısı ile başladığı ortaya konulmuştur.

Gedik ve Korkmaz (1984) birime, *Nummulites cf. irregularis* (Helveticus), *Nummulites* sp., *Discocyclina* sp., *Globigerina* sp. fosillere göre Orta Eosen yaşını; Sütçü vd. (1994) birimdeki *Nummulites* sp., *Assilina* sp., *Operculina* sp., *Discocyclina* sp., *Anomalina* sp.,

Mississippina sp., Globigerina sp., Lithothamnium sp., Ditrupa sp., Globorotalia sp., Nummulites cf. beaumonti d'Archiac ve Haime, Sphaerogypsina globulus Reuss, Eponides sp., Distichoplax sp., Rotaliidae, Miliolidae fosillerine istinaden Orta?-Üst Lütesiyen yaşını vermişlerdir.

MTA Paleontoloji ve Petrografi Araştırmaları Koordinatörlüğünde gerçekleştirilen mikropaleontoloji incelemeleri kapsamında BK-1, BK-2, BK-3, BK-4, BK-5, BK-6, BK-10, BK-11, BK-12, BK-14, BK-15, BK-17 ve BK-19 numaralı bitümlü marn örnekleri, bentik foraminifer, ostrakod ve nannofosil disiplinleri açısından çalışılmıştır. Örneklerde bentik foraminifer ve ostrakod açısından fosil bulgusuna rastlanılmamış, yaş ve ortam yorumu yapılamamıştır. Sadece BK-11 nolu bitümlü marn örneğinde nannofosil bulgusuna rastlanılmış ve tanımlaması yapılmıştır. Örneğin florası; *Nannotetrina ruda Bown* ve *Newsam*, *Prinsius dimorphosus* (Perch-Nielsen), *Toweius oztunali* Varol, *Coccolithus pelagicus* (Wallich), *Neocrepidolithus dirimosus* (Perch-Nielsen), *Lanternithus* sp., *Nannotetrina* sp. olarak tanımlanmış ve Alt-Orta Eosen (İpresiyen-Lütesiyen) yaşı verilmiştir. Böylece, daha önceki çalışmalara göre Ilıca Formasyonu'nun ilk kez İpresiyen (Alt Eosen) döneminde çökelmeye başladığı belirlenmiştir.

Birim, tabandan tavana sırasıyla alüvyon yelpazesi ile başlayıp yelpaze deltasına, sonra transgresyon ile denizin kıyıya doğru ilerlemesi sonucu sığ su ortamına dönüşen fasiyes değişimlerini sunmaktadır (Sevin ve Uğuz 2011). Bu çalışmada MTA'nın mikropaleontoloji değerlendirmesine göre bitümlü marn seviyesinde tespit edilen *Nannotetrina* sp. türü ele alındığında, bölgede ılıman çok sığ ve geçiş ortamı (lagün ?) olduğu değerlendirilmiştir.

Ilıca Formasyonu; kalker fasiyesinde Eosen (Ketin 1962), Safranbolu Formasyonu (Saner vd. 1980), Kaygunca Formasyonu'nun üst bölümü (Yılmaz 1980), Ilıca Kireçtaşı Formasyonu (Gedik ve Korkmaz 1984), Taşköprü-Boyabat havzasının güneyindeki istif içindeki Paleosen-Eosen yaşlı kireçtaşlarının üst düzeylerinde "Örencik Formasyonu" (Yılmaz ve Tüysüz 1984), Soğanlı Formasyonu (Aydın vd. 1986), Küpler Formasyonu (Koçyiğit 1987), Boyabat Kireçtaşı (Aydın vd. 1987), Soğanlı Formasyonu (Boztuğ

1988), Boyabat Formasyonu olarak kısmen (Şengün vd. 1988), Araç Formasyonu (Barkurt vd. 1990) ve Ilıca Kireçtaşı (Sütçü vd. 1994) ile deneştirilebilir.

2.2.1.3 Örtü kayaları

Çalışma sahasında, İzmir-Ankara-Erzincan zonu örtü kayalarını yansıtan Miyosen yaşlı Kumartaş Formasyonu, Uludere Piroklastikleri, Tekke, Karasivri, Ilıcadere, Deveören ve Bakacaktepe Volkanitleri, Alt Pliyosen yaşlı Özlü Volkaniti, Üst Pliyosen yaşlı Özlü Ilgaz Formasyonu, Pliyo-kuvaterner yaşlı Alpagut Formasyonu, Kuvaterner-Pleyistosen yaşlı eski alüvyon ve Holosen yaşlı Yamaç Molozu yüzeylemediğinden detaylı bilgi verilmemiştir (Şekil 2.13).

Miyosen

Hançili Formasyonu (Nmh): Birim; sarımsı boz renkli, az tutturulmuş belirsiz tabakalanmalı kumtaşı, gri renkli, az tutturulmuş, ince tabakalı ve laminalı silttaşı, beyaz-sarımsı beyaz renkte, ince-orta tabakalı marn ve killi kireçtaşı ile tüfit aralanmasını içerir ve aralıklı olarak bitümlü şeyl-kömür-jips içermekte olup Akyürek vd. (1980) tarafından adlandırılmıştır. Birimin, Orta ilçesi civarında, Kurşunlu ilçesi kuzey ve doğusu ile Eldivan ilçesi batı ve kuzeyinde çok geniş alanlarda yüzeilenmektedir. Birim, tez kapsamındaki çalışma sahasının güneybatısında Yağbun Dağı-Aşıklar köyü civarında yüzeilenmektedir.

Boylanma ve yuvarlaklaşmanın iyi geliştiği kumtaşları polijenik özellikte olup çimentosu karbonat, silis ve kil içerir. Laminallı beyaz renkli kartonumsu şeyller bitümlü olup yaprak fosili, silisleşmiş odun parçaları ve gastropod içerir. Birim, yer yer kömür ve jips seviyelerini içerir (Sevin ve Uğuz 2011).

Kumartaş Formasyonu üzerinde geçişli olarak yer alan Hançili Formasyonu, üstten Özlü bazaltı ile üzerlenir. Yanalda ise Uludere piroklastikleri, Tekke volkaniti ve Alt Miyosen yaşlı asidik- bazik volkanitlerle giriktir. Birimde, Akyürek vd. (1980) tarafından 500 metre kalınlık ölçülmüştür.

Bu birimle girik volkaniklerde, Deleuil (1977) asidik tüflerden ve Ercan vd. (1990) obsidiyenlerden, Alt Miyosen'i işaret eden radyometrik yaş elde etmişlerdir. Galatya masifinde çalışan Türkecan vd. (1991a) birimden; *Eliomys* sp., *Microdyromys* sp., *Democricetodon* sp. (gaillardi türüne yakın), *Megacricetodon* sp., *Lophocricetina* gen. et sp. indet, *Eumyarion* sp. A, *Mirabella* sp., *Eucricetodon* sp., *Sayimys* sp., *Spalacidae* n. gen. et n. sp., *Albertona* sp., *Myxomygale* sp., *Seiuridae* gen. et sp. indet, *Desmanodon* sp., *Soricidae* gen. et sp. indet mikromemeli faunası *Heterosoricidae* gen. et sp. İndet ile Alt Miyosen yaşı saptamışlardır. Akyürek vd. (1980) tarafından kömürlü seviyelerden alınan örneklerdeki polen analizlerine göre Üst Miyosen yaşı verilmiştir. Akyürek vd. (1996), *Candona* (*Candona*) *convexa* Livental, *Candona* sp. *Candona* (*Candona*) *steinheimensis* Sierp fosilleri tespit etmiş ve birime Serravaliyen-Tortoniyen yaşı vermişlerdir. Karadenizli vd. (2004), *Democricetodon* sp., *Peridyromys* sp., *Megacricetodon* cf. *collongensis*, *Cricetodon* sp., *Eumyarion* sp., *Anomalomys* sp., *Eumyarion* memeli fosil bulgularından formasyona Alt-Üst Miyosen yaşı vermişlerdir. Birim; Hırka Formasyonu (Türkecan vd. 1991a), Kızılırmak Formasyonu (Birgili vd. 1975) ve Morandere ve Gölcebedere Formasyonları (Hakyemez vd. 1986) ile deneştirilebilir. Hançili Formasyonu, volkanizmanın da etkin olduğu göl ortamında çökelmiş olup yer yer jipsli, kömürlü, omurgalı fosillerin görülmesi gölün zaman zaman sığlaştığına işaret eder (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.13).

2.2.1.4 Holosen

Alüvyon yelpazesi (Qay): Farklı akarsuların biriktirdiği tutturulmamış, kötü boylanmış çakıl, kum yığılmasından oluşur (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.13).

Alüvyon (Qal): Başlıca menderesli-örgülü nehir ve ova taşkınları çökelleriyle taşınmış olan çakıllı, kumlu, siltli ve çamurlu litolojilerden meydana gelen birimin, akarsu yatakları boyunca yayılım alanları bulunmaktadır (Sevin ve Uğuz 2011) (Şekil 2.13).

Z E R S İ Y E R N E O J E N M İ Y O S E N									
ÜST SİSTEM		SİSTEM		SERİ	KAT	FORMASYON	SİMGE	KAYA TÜRÜ	AÇIKLAMALAR
KUVATERNER	HOLOSEN	ALÜVYON YAMAÇ MOLOZU ALÜVYON TELPAZESİ	Qal Qym Qay	Qeal	pİa	Npİ	Npİö	Nmb Nmd Nmİ Nmka Nmt Nmu Nmku Nmh Nmka	Alüvyon Yamaç molozu Alüvyon yelpazesi
									UYUMSUZLUK
									Eski alüvyon
									UYUMSUZLUK
									Bazalt, andezit
									Çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı
									UYUMSUZLUK
									Bazik lav
									Nmb: Andezitik-dasitik lav, tuf, aglomera
									Nmd: Andezitik-dasitik lav, tuf, aglomera
									Nmİ: Bazaltik-andezitik lav, tuf, aglomera
									Nmka: Dasitik-riyolitik lav, tuf, aglomera
Nmt: Andezit, bazalt, dasit									
Nmu: Bazaltik-andezitik-dasitik tuf, aglomera, lav									
Nmku: Kumtaşı, silttaşı, marn, killi kireçtaşı, tüfit, az kömür									
Nmh: Kumtaşı, silttaşı, marn, killi kireçtaşı, tüfit, az kömür									
Nmka: Çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı, marn, tuf, killi kireçtaşı									
UYUMSUZLUK									
TEMEL									

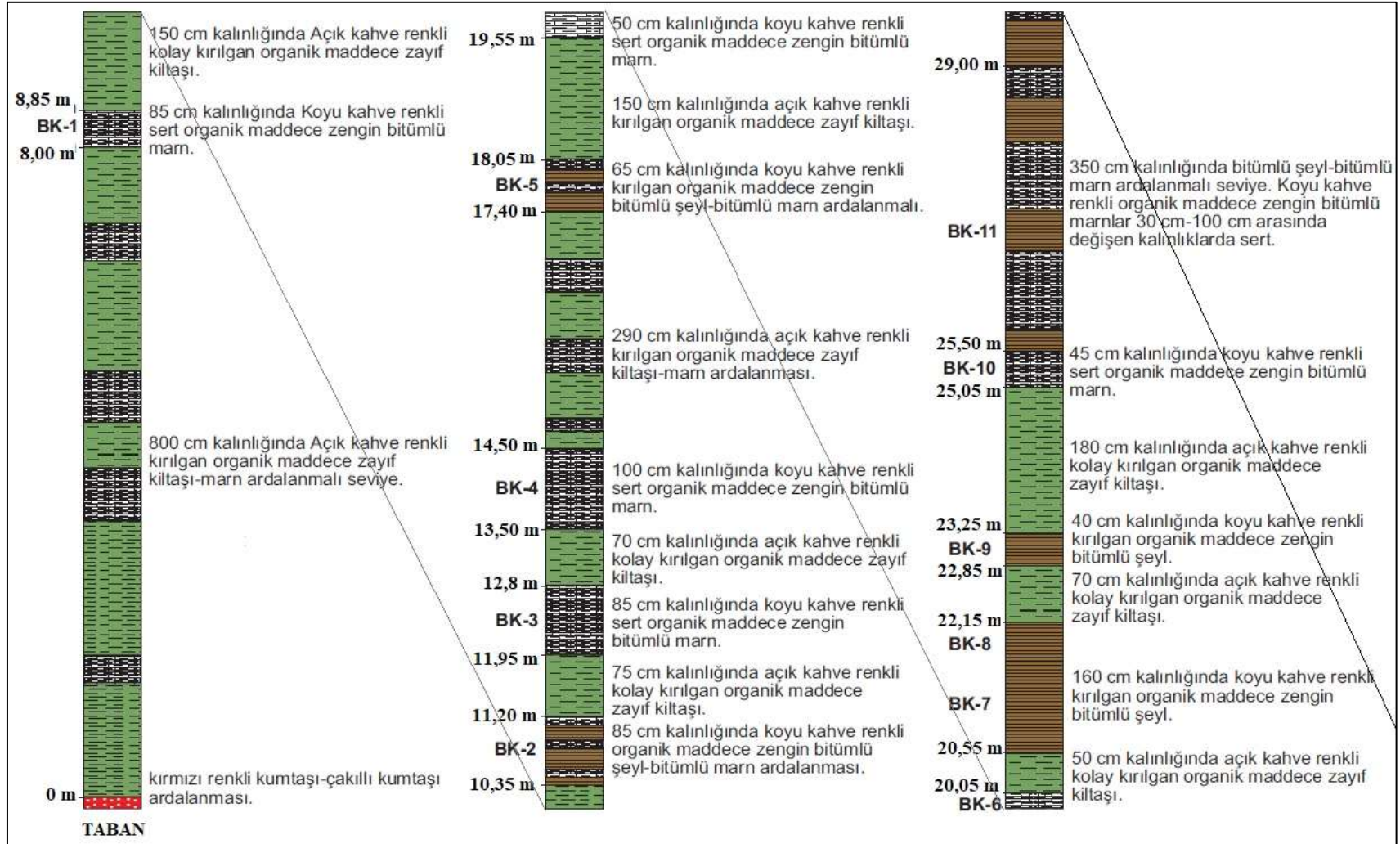
Şekil 2.13 Örtü kayaların genelleştirilmiş stratigrafik kesit (Sevin ve Uğuz 2011'den değiştirilerek)

2.2.2 Çalışma sahasının ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK)

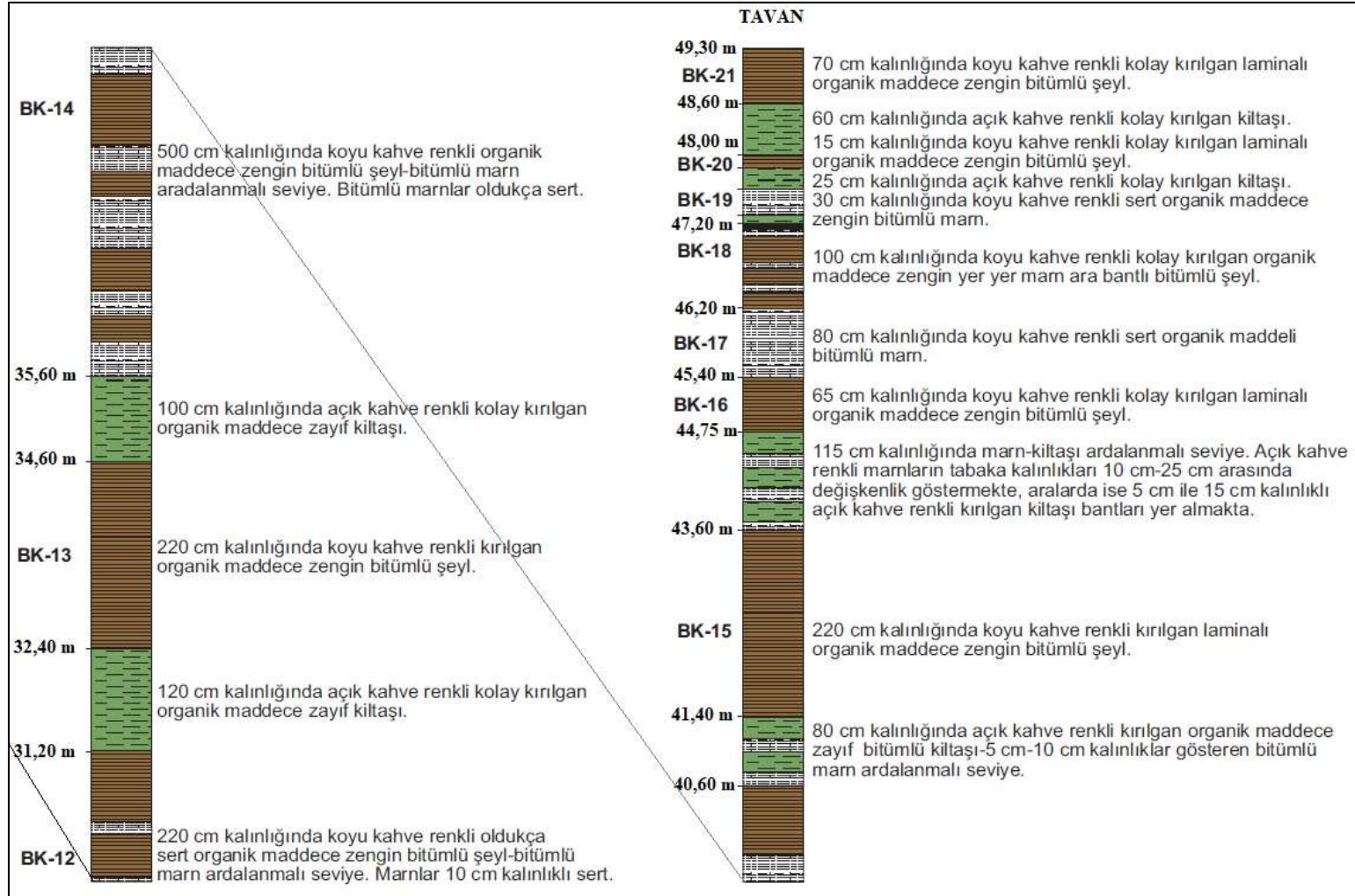
Çalışma sahasındaki Ilıca Formasyonu'na ait OM'ce zengin bitümlü şeyl ve bitümlü marnları ve OM'ce fakir kilttaşları içeren istifin mostradan ölçülü stratigrafik kesiti alınmıştır. Çalışma sahasında bitümlü şeyller yer yer laminalı olup kil miktarı yüksektir, bitümlü marnlar ise kesif ve yüksek oranda karbonat içermektedir. Çalışma sahasındaki birimin istifi tam yansıması amacıyla baskın bitümlü şeyl olmak üzere bitümlü şeyl-bitümlü marn ardalanmalı seviyelerden toplam 49,30 metre kalınlıkta ölçüm yapılmış ve

21 adet numune (bitümlü şeyl litolojiden 13 adet, bitümlü marn litolojiden 8 adet) alınmıştır (Şekil 2.14). Alınan bu numunelerin 21 adedinde Rock-Eval Piroliz analizi, 4 adedinde (BK-1, BK-6 ve BK-19 bitümlü marn; BK-15 bitümlü şeyl) Özütleme, GC ve GC-MS analizi, 3 adedinde (BK-1 ve BK-19 bitümlü marn; BK-15 bitümlü şeyl) organik fasiyes incelemesi (Palinoloji/Kerojen Slaytı Hazırlama ve Kerojen Tipi Analizleri (SCI ve Floresan)) ve 5 adedinde (BK-3 ve BK-10 bitümlü marn; BK-14, BK-15 ve BK-18 bitümlü şeyl) ise Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizleri yaptırılmıştır.

Söz konusu ÖSK tabandan tavana doğru sırasıyla; temelde ölçümü yapılmayan Ilıca Formasyonu kırmızı renkli kumtaşı-çakıltası ardalanmasının üzerinde OM'ce zayıf kıltaşı-marn ardalanması (800 cm), OM'ce zengin bitümlü marn (85 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (150 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl-bitümlü marn ardalanması (85 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (75 cm), OM'ce zengin bitümlü marn (85 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (70), OM'ce zengin bitümlü marn (100 cm), OM'ce zayıf kıltaşı-marn ardalanması (290 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl-bitümlü marn ardalanması (65 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (150 cm), OM'ce zengin bitümlü marn (50 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (50 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl (100 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl (60 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (70 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl (40 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (180 cm), OM'ce zengin bitümlü marn (45 cm), OM'ce zengin bitümlü marn-bitümlü şeyl ardalanması (350 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl -bitümlü marn ardalanması (220 cm), OM'ce zayıf kıltaşı (120 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl (220cm), OM'ce zayıf kıltaşı (100 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl- bitümlü marn ardalanması (500 cm), OM'ce zayıf kıltaşı-marn ardalanması (80 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl (220 cm), OM'ce zayıf marn-kıltaşı ardalanması (115 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl (65 cm), OM'li bitümlü marn (80 cm), OM'ce zengin yer yer marn ara bantlı bitümlü şeyl (100 cm), kıltaşı (10 cm), OM'ce zengin bitümlü marn (30 cm), kıltaşı (25 cm), OM'ce zengin bitümlü şeyl (15 cm), kıltaşı (60 cm) ve OM'ce zengin bitümlü şeyl (70 cm) olmak üzere toplam 49,30 metre ölçüm yapılarak ayırtlanmış ve litolojik detayları verilmiştir. Bitümlü kayalarda gerçekleştirilen ÖSK'da OM'ce zengin 1.590 cm bitümlü şeyl ve 1.485 cm bitümlü marn ile 1.855 cm OM'ce zayıf kıltaşı ardalanması ölçülmüştür. **OM'ce zengin kısım, yaklaşık 31 metre bitümlü şeyl-bitümlü marn ardalanmasından** oluşmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Boğazkaya Köyünün GD'sinde yer alan Yanarkaya Tepesindeki Ilıca Formasyonu'nun ÖSK'sı (tabandan-tavana)



Şekil 2.14 Boğazkaya Köyünün GD'sinde yer alan Yanarkaya Tepesindeki Ilıca Formasyonu'nun ÖSK'sı (tabandan-tavana) (devam)

3. ORGANİK JEOKİMYASAL DEĞERLENDİRME

3.1 Bitümlü Kayaçlar

Gavin (1924), Yen ve Chilingarian (1976), Nadkarni (1983), Tissot ve Welte (1984), Çıtıroğlu (1989), Leventhal (1998), Stow vd. (2001) ve Dyni (2003) gibi araştırmacılar tarafından bilimsel çalışmalarda bitümlü şeyl veya petrolü şeyl veya oil shale, bitümlü şist, bitümlü marn ve bitümlü kilitaşı gibi terminoloji kullanılsa da çalışma sahasında bitümlü şeyl-bitümlü marn aralanması olması nedeniyle genel olarak bitümlü kayaç olarak anılmıştır. Siyah, gri, kahverengi tonlarında ince taneli kırılğan olan bu kayaçlar özellikle bitümlü şeyllerde zaman zaman laminallı olup genellikle petrolden fazla, kömürden az toplam organik karbon (TOC) içerir. Organik çözücülerde organik bileşenleri çözünen bitüm ve çözünmeyen kerojen olmak üzere iki ana organik bileşenden oluşur. Bu kayaçlar, inorganik elementler içeriği oldukça yüksektir. Yerinde veya yüzeyde retortlama ve ekstraksiyon yöntemleriyle, bu kayaçların kerojen tiplerine göre organik bileşenlerinden petrol ve gaz üretilebilmektedir. Dünyada yaygın olarak retortlama prosesi kullanılmaktadır.

Miles (1989)'a göre tortul kayaçlardaki OM, biyogenik kökenli olup yaşayan organizmaların kalıntılarından türer ve kayaç matriksi içerisinde dağınık bir şekilde bulunur. Bu organizmaların yaşam döngülerinin sonlanmasıyla birlikte bünyelerindeki biyomoleküller karbonhidratlar, lipidler, ligninler ve proteinler, çökelim ortamının oksik yükseltgen redoks koşulları nedeniyle ayrışma/parçalanma süreçlerine tabi olurlar. Bu süreçlerde açığa çıkan ara ve son ürünler, ortamdaki diğer organizmalar tarafından metabolize edilerek OM'nin biojeokimyasal döngüsü içerisinde yeniden kullanıma sunulur. Sedimanter ortamlarda OM birikimi/zenginleşmesi/korunumda organik materyalin taşınma dinamikleri (yüksek-düşük enerjili, derin-sığ su ortamları, gömülme hızı yavaş-hızlı vb.), depolanma koşulları ve ortamdaki redoks koşulları (yükseltgen oksik, suboksik, indirgen anoksik veya öksinik) gibi faktörler, OM'nin korunma potansiyeli açısından kritik öneme sahiptir.

Gömölme derinliğinin artmasıyla birlikte jeotermal gradyanın etkisiyle yükselen sıcaklık, sedimanter OM üzerinde yoğunlaşma, bozunma ve ayrışma reaksiyonlarını tetikler. Bu süreçte öncelikle fulvik asit ve hümik asitler oluşur. Artan gömölme basıncı ve sıcaklık koşulları altında, bu asidik ara ürünler zamanla daha yoğun bir HC yapısına sahip olan humine dönüşürler. Bitüm ise, metanol, etanol ve karbon tetraklorür gibi organik çözücülerde çözünme özelliği gösteren bir HC'dir. Daha da artan gömölme derinliği ve buna bağlı olarak yükselen jeotermal gradyan, bu süreçte humin fraksiyonunun baskın hale gelmesine neden olur. Bu koşullar altında, organik çözücülerde ve asidik ortamlarda genellikle çözünmeyen, yüksek moleküler ağırlıklı bir polimerik yapı olan kerojen oluşur. Petrol jeolojisi disiplininde kerojen, kaynak kayaç içerisinde HC oluşumunu ve dolayısıyla havzada oluşabilecek petrol ve gazın ana prekürsörünü teşkil eden temel organik kimyasal bileşiktir.

Sarı (2008), sedimanter ortamlarda OM'nin korunma mekanizmalarında "biyokimyasal sınır" kavramının belirleyici bir rol oynadığını ileri sürmektedir. Bu sınırın altındaki anoksik indirgen koşullarda, tortul substratı tüketen metazoan bentik organizma popülasyonlarında azalma gözlemlenmekte ve bu durum OM'nin degradasyonunun inhibisyonuna yol açmaktadır. Ayrıca, OM'nin korunma potansiyelinin, sedimentasyonun gerçekleştiği anda ve/veya hemen akabinde hızlı bir gömölme olayıyla ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun minimum seviyelere (anoksik-disoksik fasiyeslerde) indirgenmesiyle doğrudan ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Sedimanter kayaçların mineralojik bileşimi incelendiğinde, kütlece %95'in üzerinde bir oranın inorganik kısmı oluşturduğu, bunun da feldspatlı, killi, kuvarslı, mikalı gibi detrital kökenli tanelerden; kalsitli, dolomitli, biyojenik-silikalı ve apatitli gibi kimyasal ve biyolojik çökelme sonucu oluşan minerallerden; ayrıca feldspatlı, killi, baritli ve piritli gibi otojenik ve diyajenetik süreçlerle oluşmuş minerallerden meydana geldiği görülmektedir. Buna karşılık organik kısım ise alg, polen, spor, otsu/odunsu bitki fragmanlarından/kalıntılarından oluşan organik fraksiyon, toplam kaya kütleindeki %5'ten küçük bir hacmi temsil etmektedir (Şekil 3.1). Bu bulgu, petrol ve/veya gazın potansiyel kaynağını oluşturan OM'nin, kayaç kütlelerinin sınırlı (<%5) bir bölümünü teşkil ettiğini göstermektedir. Söz konusu OM'nin %5-%15'lik bir kısmı, bitümlü

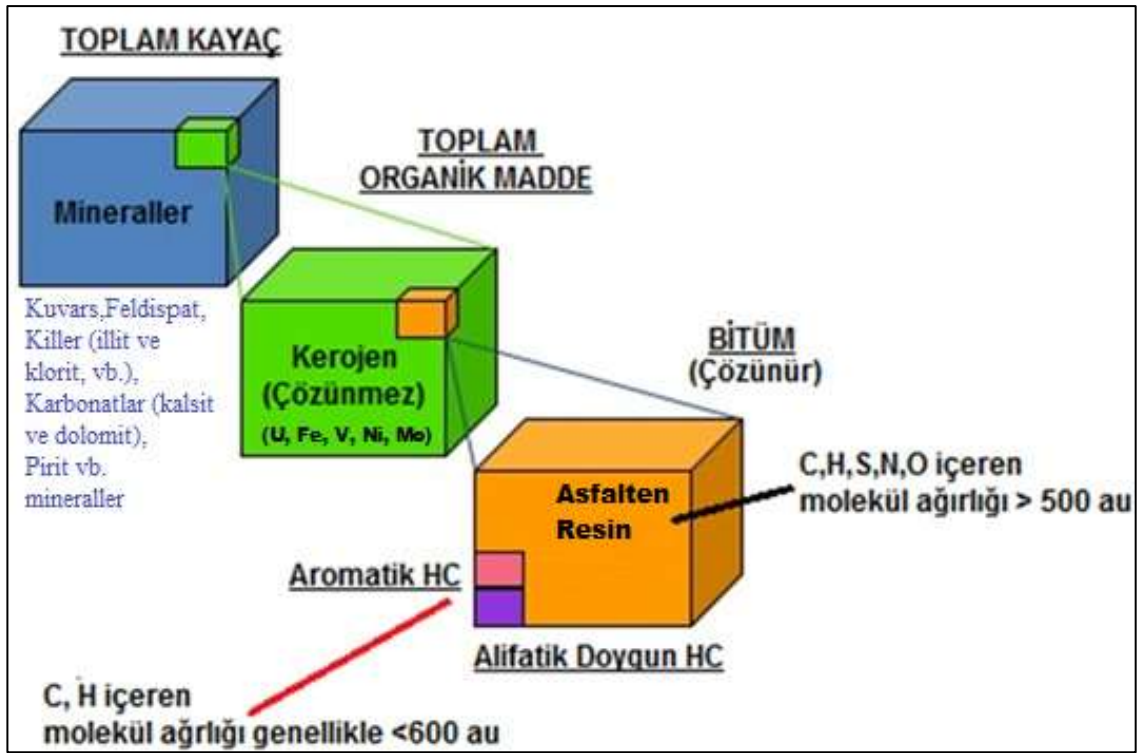
kayaçlarda başlangıç sıcaklıklarında mevcut olan serbest haldeki HC'leri içeren, organik çözücülerde çözünebilir ve ihmal edilebilir buhar basıncına sahip olan bitümden oluşmaktadır. Gömülme derinliğinin artışıyla indüklenen termal olgunlaşma sürecinde, bitümden petrol ve/veya gaz üretimi başlar. Geriye kalan organik materyal ise organik çözücülerde çözünmeyen kerojen formundadır. Kerojenin ve bitümün uçucu olmayan bileşenleri, laboratuvar koşullarında veya doğal jeolojik ortamlarda maruz kalınan maksimum termal etki sonrasında geride kalan karbonca zengin rezidüel materyali oluşturmaktadır (Sarı 2008).

Sedimanter kayaçların baskın bileşenini teşkil eden (%95'in üzerinde) inorganik materyaller, kerojenin fizikokimyasal karakterizasyonunda ve ayrıştırılmasında matris etkileri ve kontaminasyon (empürite) nedeniyle olumsuz etkilere neden olmakta ve aynı zamanda bitümlü kayaçların kalorifik değerini düşürmektedir. Şensöz (1994), kerojenden karbonhidratların ve çözünebilir diğer fraksiyonların uzaklaştırılması amacıyla hidroklorik asit (HCl) uygulandığını, silika (SiO_2) ve silikat minerallerinin giderilmesi için hidroflorik asit (HF) ekstraksiyonunun gerçekleştirildiğini ve pirit (FeS_2) gibi sülfürlü minerallerin uzaklaştırılması için ise nitrik asit (HNO_3) kullanıldığını belirtmiştir. Bu asidik ekstraksiyon prosedürleri, kerojenin organik konsantrasyonunu artırmak ve daha saf bir OM elde etmek için uygulanmaktadır.

Williams (1983) tarafından yapılan çalışmada, bitümlü kayaçların özgül ağırlık değerlerinin 1.6 ile 2.5 g/cm^3 aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. OM'nin özgül ağırlığının ise yaklaşık 1 g/cm^3 olduğu belirlenmiş olup düşük özgül ağırlık değerlerinin yüksek OM içeriği ile pozitif korelasyon gösterdiği sonucuna varılmıştır. Güneyman (1986) ise kerojenin atomik C/H oranının 7 ile 10 arasında değiştiğini ve bu oranın kömürün tipik C/H oranlarından daha düşük, petrolün tipik C/H oranlarından ise daha yüksek bir aralıkta bulunduğunu vurgulamıştır.

Farklı çökelim ortamları, bitümlü şeyllerin OM içeriği ve mineralojik kompozisyonu üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Hutton (1991), bitümlü kayaçları kökenleri ve bileşimleri temelinde üç ana kategoriye ayırmıştır: bitümle emprenyeli kayaçlar, petrollü şeyller (karasal ortamda Cannel kömüründen oluşan petrollü şeyl; laküstrin ortamda

lamosit ve torbanitten oluşan petrolü şeyl ve denizel ortamda kukersit, tasmanit ve mariniten oluşan petrolü şeyl) ve hümik kömürler. Katranlı kumlar ise bu sınıflandırma şemasının dışında bırakılmıştır. Silis ve karbonat yönünden zengin olan bitümlü şeyllerin çökelim ortamları incelendiğinde; göller, bataklıklar ve lagünler gibi kömür oluşumuna katkıda bulunan bataklıklar ve kıtasal şelfler üzerindeki geçiş zonlarını içeren sığ denizel bölgeler tespit edilmektedir.



Şekil 3.1 Sedimanter kayaların organik ve inorganik mineralojisi (Tissot ve Welte 1978'den değiştirilerek)

Bitümlü şeyllerin ekonomik olarak değerlendirilmesi ve üretimi, jeolojik konumlarına bağlı olarak yüzeyde (açık ocak) ya da yerinde (insitu) tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu üretim yöntemlerinin uygulanabilirliği ve ekonomik verimliliği, bitümlü kayaçların yüzeye olan mesafesi (dekapaj oranı), işletme maliyetleri ve çevresel etki değerlendirmeleri gibi faktörler tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir. Ünal (1978), bitümlü şeyllerden elde edilebilecek sentetik petrol veriminin minimum 30-38 litre/ton kapasitede olması ve linyit ile birlikte yakıt şeklinde değerlendirilebilmesi amacıyla minimum 850 kcal/kg kaliteyi sağlaması gerektiğini ifade

etmiştir. Sarı (2008) tarafından ise bitümlü kayaçların verimli bir şekilde açık ocak madenciliği ile ekonomiye kazandırılabilmesi için minimum bitümlü kayaç damar kalınlığının 5 metreden fazla, %TOC içeriğinin %4'ten çok, petrol içeriğinin %4'ten fazla, alt ısı kalorifik değerinin minimum 750 kcal/kg ve dekapaj kazı oranının 2,5'ten az olması gerektiği belirtilmiştir. Bu parametreler, bitümlü kayaç yataklarının ekonomik potansiyelinin belirlenmesinde kritik eşik değerleri temsil etmektedir.

3.2 Organik Jeokimyasal Analizlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi

Global petrol ve doğal gaz arama faaliyetlerinde, potansiyel kaynak kayaların organik jeokimyasal analizleri kritik öneme sahiptir. Bu bağlamda, kaynak kayadaki OM'nin çökelim ortamı, organik içeriğin kökeni ve niceliği, baskın kerojen tipi, HC jenerasyonu için gerekli olan gömülme derinliği ve buna bağlı olarak maruz kalınan termal olgunlaşma seviyesi, üretilen HC'nin türü ve miktarı gibi temel parametrelerin detaylı bir şekilde karakterize edilmesi gerekmektedir. Bu parametrelerin entegre bir şekilde değerlendirilmesi, HC sistemlerinin anlaşılması ve arama stratejilerinin geliştirilmesi açısından hayati bir rol oynamaktadır.

3.2.1 Rock Eval piroliz analizi

İncelenen bitümlü şeyl-marn numunelerinin Rock-Eval VI piroliz verileri detaylı olarak çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Piroliz analiziyle; %TOC, S₁, S₂, S₃, S₄, T_{max}, RC ve PC verilerine ulaşılmış olup $HI = (S_2/TOC) \times 100$, $OI = (S_3/TOC) \times 100$, $PI = S_1/(S_1+S_2)$, Hidrokarbon Tip İndeksi = S_2/S_3 , Bitümen İndeksi: S_1/TOC ve $PY = S_1+S_2$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1 İncelenen örneklerin Rock Eval pirolizi analiz verileri

#	Örnek no	TOC (%)	S ₁ (mg HC/ g kayaç)	S ₂ (mg HC/ g kayaç)	S ₃ (mg CO ₂ / g kayaç)	T _{max} (°C)	HI (100xS ₂)/TOC	OI (100xS ₃)/TOC	PI S ₁ / (S ₁ +S ₂)	HC Tip İndeksi (S ₂ /S ₃)	PY S ₁ +S ₂ (ppm)	Bitümen İndeksi S ₁ /TOC	RC (%)	PC (%)
1	BK-21	11,51	0,74	95,59	2,38	451	830,50	20,68	0,01	40,16	96.330	0,06	3,37	8,14
2	BK-20	13,68	0,68	121,39	1,05	452	887,35	7,68	0,01	115,61	122.070	0,05	3,44	10,24
3	BK-19	12,71	1,47	117,18	0,85	453	921,95	6,69	0,01	137,86	118.650	0,12	2,77	9,94
4	BK-18	16,83	1,30	149,00	1,59	451	885,32	9,45	0,01	93,71	150.300	0,08	4,21	12,62
5	BK-17	3,49	0,36	24,17	0,86	445	692,55	24,64	0,01	28,10	24.530	0,10	1,40	2,09
6	BK-16	15,65	1,12	126,71	4,57	449	809,65	29,20	0,01	27,73	127.830	0,07	4,80	10,85
7	BK-15	16,98	1,49	138,96	3,51	448	818,37	20,67	0,01	39,59	140.450	0,09	5,09	11,89
8	BK-14	10,62	0,80	88,62	2,66	447	834,46	25,05	0,01	33,32	89.420	0,08	3,05	7,57
9	BK-13	12,64	0,79	102,01	2,23	446	807,04	17,64	0,01	45,74	102.800	0,06	3,95	8,69
10	BK-12	6,81	0,52	52,73	1,59	445	774,30	23,35	0,01	33,16	53.250	0,08	2,26	4,55
11	BK-11	7,48	0,98	58,32	1,87	443	779,68	25,00	0,02	31,19	59.300	0,13	2,44	5,04
12	BK-10	11,47	0,60	100,26	1,79	449	874,11	15,61	0,01	56,01	100.860	0,05	2,97	8,50
13	BK-9	7,41	0,60	64,43	1,56	447	869,50	21,05	0,01	41,30	65.030	0,08	1,89	5,52
14	BK-8	6,82	0,52	58,09	1,34	447	851,76	19,65	0,01	43,35	58.610	0,08	1,85	4,97
15	BK-7	6,75	1,14	52,30	1,42	443	774,81	21,04	0,02	36,83	53.440	0,17	2,21	4,54
16	BK-6	12,54	1,33	101,55	3,15	449	809,81	25,12	0,01	32,24	102.880	0,11	3,80	8,74
17	BK-5	11,26	0,85	87,50	3,00	447	777,09	26,64	0,01	29,17	88.350	0,08	3,75	7,51
18	BK-4	5,69	0,51	44,78	1,53	445	786,99	26,89	0,01	29,27	45.290	0,09	1,82	3,87
19	BK-3	16,34	1,00	123,09	4,57	448	753,30	27,97	0,01	26,93	124.090	0,06	5,77	10,57
20	BK-2	13,73	1,33	112,41	3,01	450	818,72	21,92	0,01	37,35	113.740	0,10	4,10	9,63
21	BK-1	11,08	1,41	95,51	1,78	450	862,00	16,06	0,01	53,66	96.920	0,13	2,90	8,18
Ortalama		11,02	0,93	91,17	2,21	448	819,97	20,57	0,01	48,20	92.102	0,09	3,23	7,79

3.2.1.1 Toplam organik karbon miktarı (TOC)

Hunt (1995), %TOC içeriği sedimanter kayalardaki organik fraksiyonu oluşturan bitüm ve kerojen bünyesindeki karbon miktarıyla birlikte termal olgunluk derecelerine göre kerojenin parçalanmasıyla türemiş olan fakat kaya matriksinden henüz atılamayan HC'lerdeki karbonun toplamının ağırlıklı yüzdesi olarak tanımlamıştır. Tissot & Welte (1984)'e göre bitümlü şeyllerin kaynak kaya potansiyeli sergileyebilmesi için %TOC'nin $\geq 0,5$, bitümlü marnlarda (karbonatlı) ise %TOC'nin $\geq 0,3$ olması gerekmektedir. Çizelge 3.2'de sunulduğu üzere, bazı araştırmacılar tarafından OM (%TOC) içeren kaynak kaya potansiyel-kalitelerine göre çeşitli kategorilere ayrılmıştır.

Çizelge 3.2 %TOC içeriğine göre petrol potansiyelinin sınıflandırması

Tissot ve Welte (1984)		Jarvie (1991)		Peters ve Cassa (1994)	
TOC (wt %)	Kaynak Kaya Kalitesi	TOC (wt %)	Kaynak Kaya Kalitesi	TOC (wt %)	Petrol Potansiyeli
0,1 – 0,5	Zayıf	0 – 0,5	Yetersiz	0 – 0,5	Zayıf
0,5 – 1,0	Orta	0,5 – 1,0	Orta	0,5 – 1,0	Orta
1,0 – 2,0	İyi	>1,0	Yeterli	1,0 – 2,0	İyi
2,0 – 10,0	Zengin			2,0 – 4,0	Çok iyi
				>4,0	Mükemmel

Çalışma sahasında incelenen 21 adet bitümlü kayaç numunesinin çizelge 3.2'ye göre TOC değerleri %3,49-16,98 arasında olup (ortalama %11,02) bu değerler birimin çizelge 3.3'te görüldüğü üzere; Tissot ve Welte (1984)'e göre TOC (%) 2'den büyük olduğundan zengin, Jarvie (1991)'e göre TOC (%) 1'den fazla olduğundan yeterli ve Peters ve Cassa (1994)'e göre TOC (%) 4'ten yüksek olduğundan mükemmel kaynak kaya potansiyelini verir.

Şekil 3.2'de görüldüğü üzere kesitteki örnek alma noktası seviyesi (cm) ile TOC (wt %) dağılımı incelendiğinde, ortalama %11,02 (%3,49-%16,98) TOC >%4 değerlerinden dolayı örnekler mükemmel kaynak kayaya işaret eder.

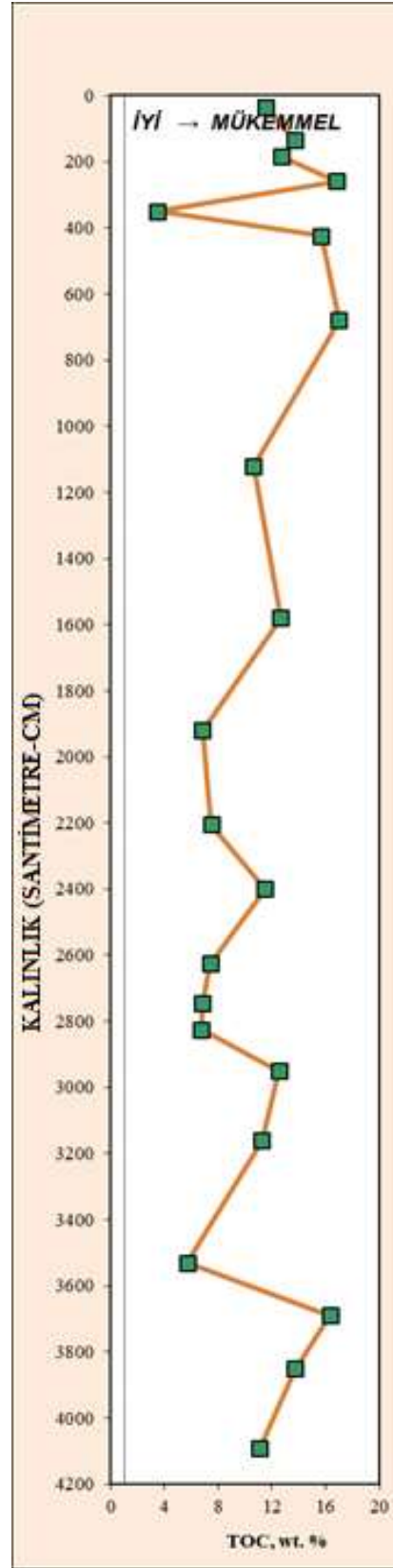
TOC (%) dağılımı ile ÖSK kalınlık seviyeleri (cm) arasında bir ilişki kurulamamış olup bu durumun nedeninin, bölgede Eosen döneminde hüküm süren mevsimsel yağışlı dönemlerde depolanma ortamında çökelen sediman ve OM türü ve miktarı,

sedimentasyon hızı ile OM'nin çökelimi ve korunumu sırasındaki suyun redoks koşullarına bağlı olarak değiştiği söylenebilir.

Çizelge 3.3 İncelenen örneklerin TOC içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli

Örnek No	TOC, wt %	Tissot ve Welte (1984)	Jarvie (1991)	Peters ve Cassa (1994)
BK-21	11,51	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-20	13,68	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-19	12,71	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-18	16,83	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-17	3,49	Zengin	Yeterli	Çok iyi
BK-16	15,65	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-15	16,98	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-14	10,62	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-13	12,64	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-12	6,81	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-11	7,48	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-10	11,47	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-9	7,41	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-8	6,82	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-7	6,75	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-6	12,54	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-5	11,26	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-4	5,69	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-3	16,34	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-2	13,73	Zengin	Yeterli	Mükemmel
BK-1	11,08	Zengin	Yeterli	Mükemmel
Ortalama	11,02	Zengin	Yeterli	Mükemmel

Petrol potansiyeline sahip bir kaynak kayanın değerlendirilmesinde, yalnızca %TOC içeriği üzerinden yapılan yorumlar yetersiz kalabilir. Kerojenin tipi ve termal olgunlaşma seviyesi, kaynak kayadan türeyebilecek HC fazının niteliğini belirleyici faktörlerdir. Örneğin, Tip III kerojen içeren aşırı olgunlaşmış (post-mature) bir kaynak kaya yüksek TOC değerlerine sahip olsa dahi, bu formasyondan türeyebilecek HC ürünü metan (kuru gaz) olacaktır. Dolayısıyla, bu tür bir kaynak kayada sıvı HC (petrol) jenerasyonu gerçekleşmesi kerojen tipi ve termodinamik nedenlerle mümkün değildir. Bu durum, kaynak kaya değerlendirmelerinde TOC analizinin yanı sıra kerojen karakterizasyonu ve olgunlaşma parametrelerinin bütünlük bir şekilde ele alınmasının kritik önemini vurgulamaktadır.

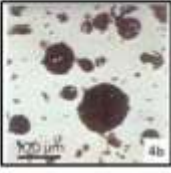


Şekil 3.2 ÖSK’da örnek alma seviyesi (cm)-%TOC dağılımı (Peters ve Cassa 1994)

3.2.1.2 Organik madde tipi

Kaynak kayalardaki HC jenerasyon potansiyeli, bulundukları jeolojik basen içerisindeki gömülme derinliğiyle orantılı olarak artan jeotermal gradyanın etkisi altında termal olgunlaşma süreçlerine bağlıdır. Bu süreçte, kaynak kayadaki OM'nin kerojen tipi, niceliği (%TOC) ve temel kimyasal yapısı, üretilebilecek petrol ve/veya gaz fazındaki HC türlerini ve verimini kontrol eden birincil faktörlerdir. Belirli bir termal olgunlaşma penceresi dahilinde, OM'nin katabolik reaksiyonları sonucu farklı moleküler ağırlıklara sahip HC türleri oluşur ve bu türlerin dağılımı, kaynak kayanın jeokimyasal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir (Çizelge 3.4).

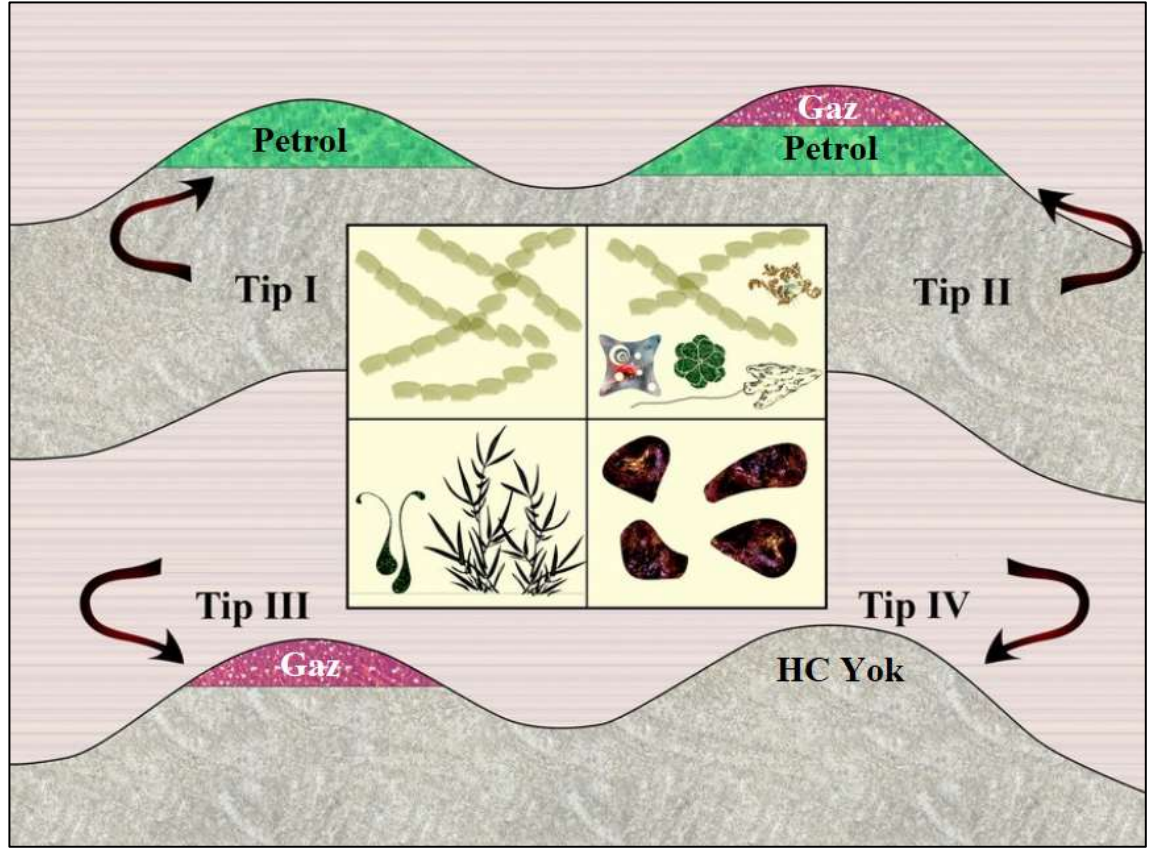
Çizelge 3.4 Mikroskop altında kerojen tipleri (Döner 2012'den değiştirilerek)

TİP I	TİP II	TİP III	TİP IV
			
İskoçya Permiyen çökellerindeki koloni Botryococcus braunii algleri (Durand 1980)	Avustralya Kretase çökellerindeki süngerimsi OM (Durand 1980)	OM'deki Odunsu kalıntı (Durand 1980)	Tip IV inertinit kerojen (Durand 1980)

Mikroskobik incelemeler sonucunda kerojenler morfolojik özelliklerine göre temel olarak iki ana gruba ayrılmaktadır.

- **Amorf Kerojenler:** Bu kerojen türü, esas olarak planktonik alglerin bozunmasıyla oluşan, belirgin bir morfolojik yapı veya şekil sergilemeyen organik bir matriksi temsil eder. İlk oluşum evresinde sarı veya turuncu renk tonlarına sahip olan amorf kerojenler, hidrojen ve lipit içeriği bakımından zengindirler ve bu özellikleri nedeniyle birincil olarak petrol jenerasyon potansiyeline sahiptirler. Tip I ve/veya Tip II kerojen sınıflamalarında baskın bileşen genellikle amorf kerojendir (Çizelge 3.4 ve 3.5).

- **Hümik Kerojenler:** Bu kerojen türü ise, karbonhidratlar, lignin ve selüloz gibi karasal yüksek bitki kaynaklı biyopolimerlerin diyajenezi sonucu oluşur ve belirgin bir hücresel veya dokusal dış yapıya sahiptir. Hümik kerojenler, genellikle gaz jenerasyonu eğilimindedirler ve petrol üretme potansiyelleri amorf kerojenlere kıyasla çok daha düşüktür. Tip III kerojenler, baskın olarak hümik kerojen içeriğine sahiptir (Çizelge 3.4 ve 3.5).



Şekil 3.3 Kerojen tiplerine göre OM kökenleri-türetilen HC'ler (Shahnawaz 2015'den değiştirilerek)

Çizelge 3.5 Kerojen tiplerinin sınıflandırılması (Barker 1979, Tissot ve Welte 1984, Wignall 1994, Potter vd. 2005’den değiştirilerek)

Kerojen Tipleri		
Kerojen Tipi	Kaynak	Karakteristikleri
Tip I (Algal, alginit)	* Tatlı su algleri, * Gölsel / az da olsa denizel kökenli * Botryococcus ve Tasmanites gibi planktonik algler * Sucul	* Hidrojence zengin, oksijence fakirdir. * Petrol üretimi için mükemmel potansiyeldir. * Yoğun alifatik zincirlerden oluşur. * Düşük oranda aromatik bileşikler içerir. * $H/C > 1,5$ ve $O/C < 0,10$ * H/C oranı yüksek uzun zincirli HC’lerin ısısal parçalanması ile doymuş HC’lerce zengindir. * H/C oranı yüksek kısa zincirli HC’lerden oluşan ham petrolü üretir. * Alifatik bağlardan oluşan lipid materyal içerir.
Tip II (Eksinit Liptinik-Lipid)	* Denizel planktonlar, * Eksinit (Spor, polen-karasal), * Katinit (karasal bitki kütükülleri), * Resinit (karasal bitki reçineleri ve hayvansal parçalanma reçinelerinin yağ ve mumsu bileşenleri) * Liptinit (bitki yağları, lipid), * Bunların parçalanması ile oluşan amorf kökenli amorf kerojen (algal kaynağın yapısız/şekilsiz döküntüleri ve planktonik materyal-denizel kaynak) * Sucul ve/veya karasal	* Denizel ve karasal kökenli OM’lerin birlikte bulunduğu yerlerde oluşur. * Hidrojence zengindir. * Aromatik bileşikler Tip I kerojene göre daha fazladır. * Moleküler yapısında Tip I kerojene göre; H/C oranı ($< 1,5$) daha düşük, O/C oranı ($0,03 < O/C < 0,18$) ise daha yüksektir. * Petrol yeteneği Tip I kerojene göre daha azdır. * Daha çok naftanik ve aromatikçe zengin ham petrolleri üretir. * Tip I ve Tip III kerojen karışımından oluşabilir. * Tip II kerojen petrol+doğal gaz (Islak gaz) türetebilir. * Tip II-III kerojen petrol+daha fazla doğal gaz (Islak gaz) türetebilir.
Tip III (Vitrinit-Odunsu-Humik (yapısız/şekilsiz-kolloidal))	* Karasal kökenli bitkiler, ağaçlar, lifli ve odunsu bitkiler, * Karasal bitkilerin sert yapısını oluşturan karbonhidrat polimerleri olan <u>selüloz</u>, * Selüloz liflerini bir arada tutan karbonhidrat polimer grubundan olan <u>lignin</u>, * Bitkilerdeki terpenler ve fenolik bileşikler * Karasal	* Karasal bitkilerin yapısındaki aromatik bileşiklerin hakim ve vitrinit maseralince zengin olması, lignin ve selülozun yüksek oksijen içermesi nedenleriyle yüksek O/C oranına ($0,03 < O/C < 0,30$) ve düşük H/C oranına (< 1) sahiptir. * Gaz üretimi için genellikle mükemmel potansiyele sahip olup az da olsa petrol türetebilir. * Tip I ve Tip II’ye göre daha fazla metan (kuru gaz) türetebilir. * Kömür üretme yetenekleri çok daha fazladır. * Lipidler-yağlar veya mumsu maddelerden yoksundur.
Tip IV (İntertinit)	* Ender bulunan kerojen tipidir. * Polisiklik aromatik HC yapılar içerir, * İntertinit maseralince zengin, * Yanmış kömür, okside olmuş materyaller-tekrar dönüşümlü odunsu döküntüler	* Düşük H/C oranına ($< 0,5$) ve yüksek O/C oranına sahiptir. * HC oluşturma ihtimali yoktur ya da çok düşük olup kuru gaz türetebilir. * Oksidasyona maruziyeti yüksektir. Önceki depolanma ortamından aşınarak yeniden bir araya gelen değişik kökenli OM’lerden oluşabilir. * Organik jeokimyasal değerlendirmelerde dikkate alınmazlar.

İncelenen örneklerin kerojen tipleri; HI verilerine, HI-OI, HI-T_{max} ile S₂-TOC-HI diyagramlarına ve S₂/S₃ oranına göre değerlendirilmiştir.

Kayaçlardaki OM'nin hidrojen içeriğini yansıtan Hidrojen İndeksi (HI), kayaçtan türeyebilecek petrol ve/veya gaz HC'lerin tipini belirlemede önemli bir göstergedir. Kerojen tipleri arasında hidrojen zenginliği farklılık gösterir; algal Tip I kerojenler en yüksek HI değerlerine sahipken, Odunsu-humik Tip III kerojenler minimum HI değerlerini içerir. Yüksek HI değeri, kerojenden fazla petrol oluşturabileceğine işaret eder. Ancak, HC potansiyelini doğru bir şekilde değerlendirebilmek için yalnızca HI indeksine bakmak yeterli değildir. Kerojenin tipi, olgunlaşma derecesi ve %TOC değerleri de eş zamanlı olarak incelenmelidir. Bu çalışma sahasında analiz edilen örneklerin HI (mg HC/g TOC) değerleri, Peters ve Cassa (1994)'ün sınıflandırmasına göre değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.6 HI içeriğine göre kerojen ve HC tipleri (Peters ve Cassa 1994)

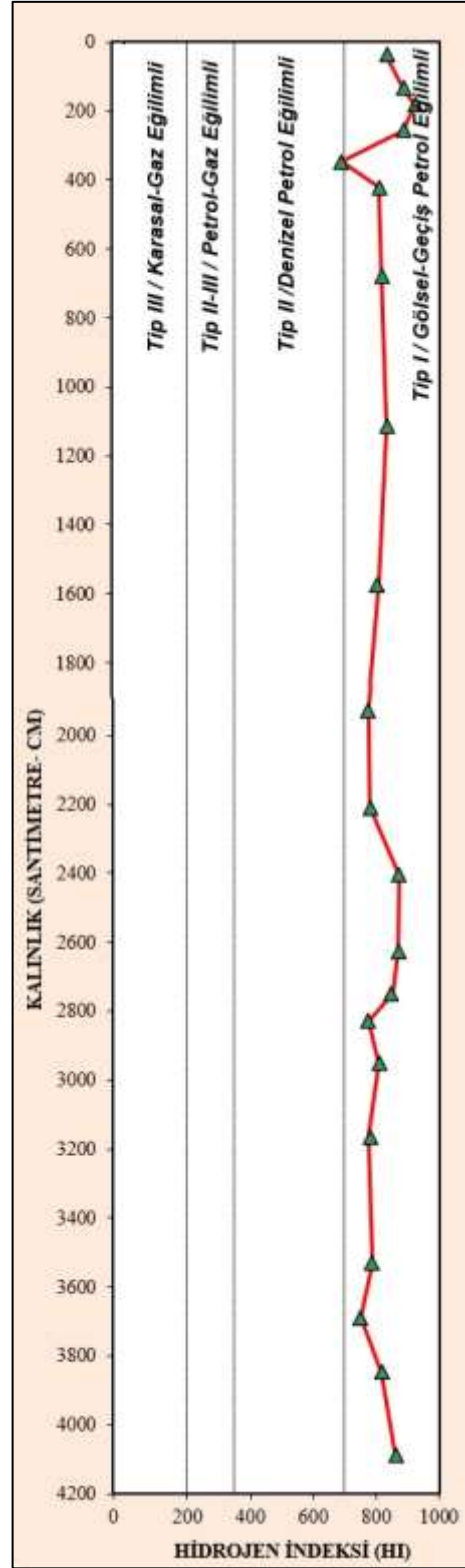
HI (mg HC/g TOC)	Kerojen ve HC tipi
> 600	Tip I, Petrol
300 - 600	Tip II, Petrol
200 - 300	Tip II - Tip III, Petrol – Gaz Karışık
50 - 200	Tip III, Gaz
< 50	Tip IV, Sınırlı Gaz

İncelenen örneklerin HI ortalama değeri 819,97 mg HC/g TOC (692,55 - 921,95 mg HC/g TOC) olup örneklerin tümünün HI>600 mg HC/g TOC olmasından dolayı kerojenin Tip I olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.7).

ÖSK'da örnek alma seviyesine (cm) göre HI (mg HC/ g TOC) içeriği dağılımı baz alındığında bölgedeki kaynak kaya petrol türetme eğilimli Tip I kerojendir (Şekil 3.4).

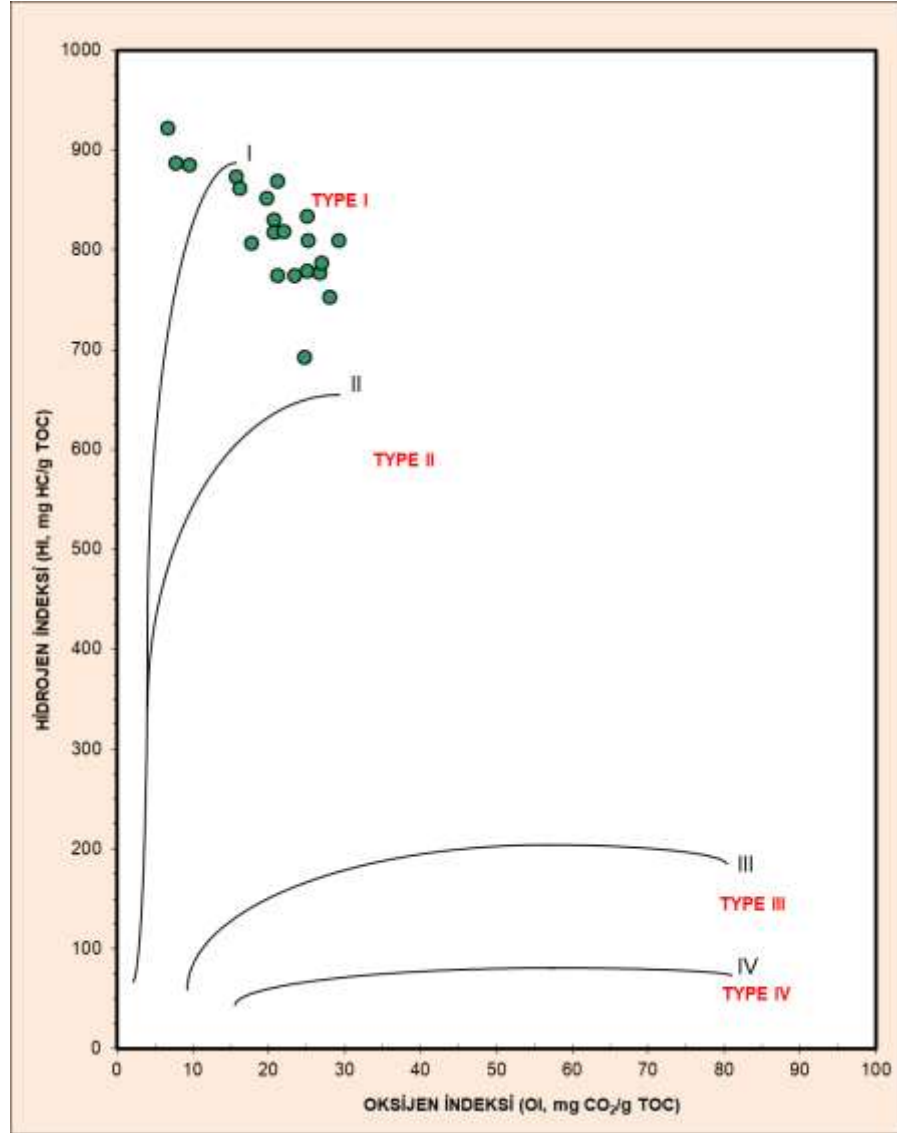
Çizelge 3.7 İncelenen örneklerin HI-kerojen tipi-HC türleri sınıflaması
(Peters ve Cassa 1994)

Örnek No	HI mg HC/g TOC (100xS ₂)/TOC	Kerojen Tipi	HC Tipi
BK-21	830,50	Tip I	Petrol
BK-20	887,35	Tip I	Petrol
BK-19	921,95	Tip I	Petrol
BK-18	885,32	Tip I	Petrol
BK-17	692,55	Tip I	Petrol
BK-16	809,65	Tip I	Petrol
BK-15	818,37	Tip I	Petrol
BK-14	834,46	Tip I	Petrol
BK-13	807,04	Tip I	Petrol
BK-12	774,30	Tip I	Petrol
BK-11	779,68	Tip I	Petrol
BK-10	874,11	Tip I	Petrol
BK-9	869,50	Tip I	Petrol
BK-8	851,76	Tip I	Petrol
BK-7	774,81	Tip I	Petrol
BK-6	809,81	Tip I	Petrol
BK-5	777,09	Tip I	Petrol
BK-4	786,99	Tip I	Petrol
BK-3	753,30	Tip I	Petrol
BK-2	818,72	Tip I	Petrol
BK-1	862,00	Tip I	Petrol
Ortalama	819,97	Tip I	Petrol



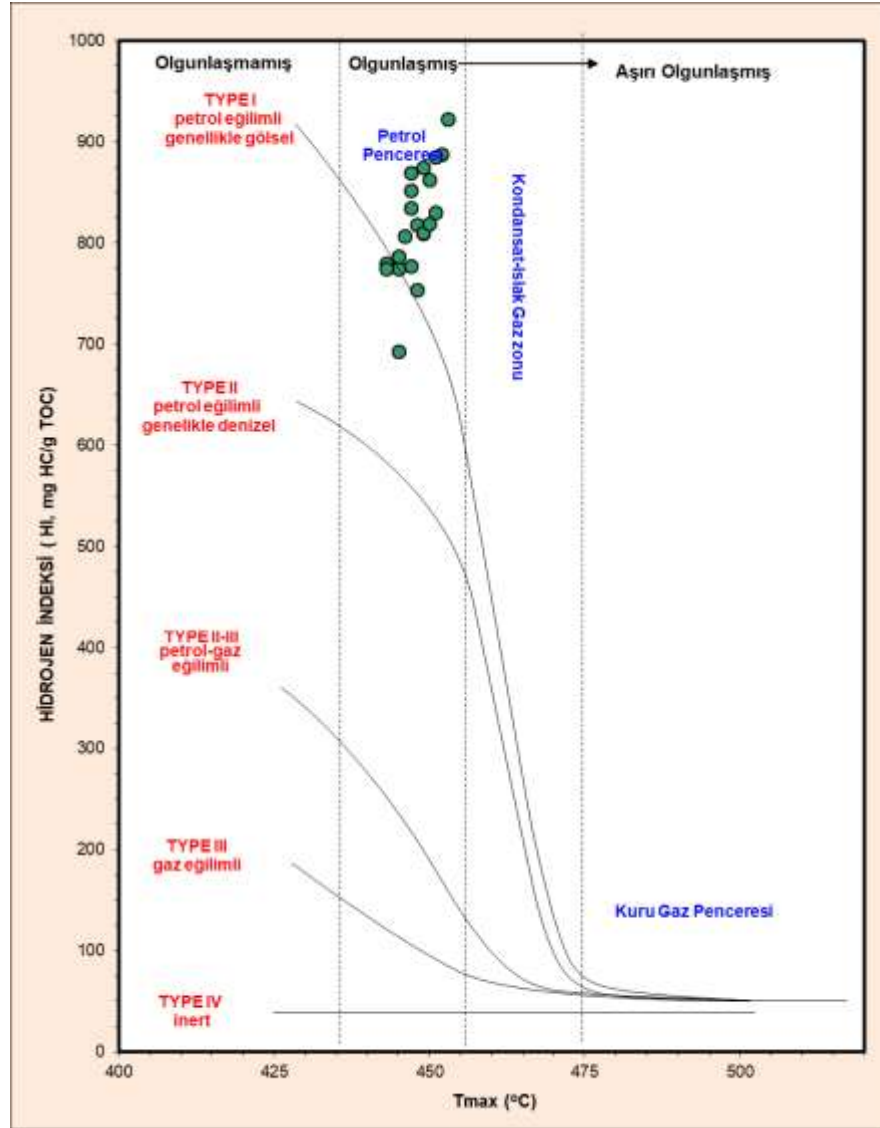
Şekil 3.4 ÖSK’da numune alma seviyesi (cm)-HI (mg HC/ g TOC) dağılımı (Tissot ve Welte 1974, Hatcher vd. 1983, Peters ve Cassa 1994, Jovovic vd. 2020)

Van Krevelen (1993)'ün HI-OI diyagramına göre, incelenen numunelerin petrol türetme eğiliminde olan Tip-I kerojene işaret etmektedir (şekil 3.5).



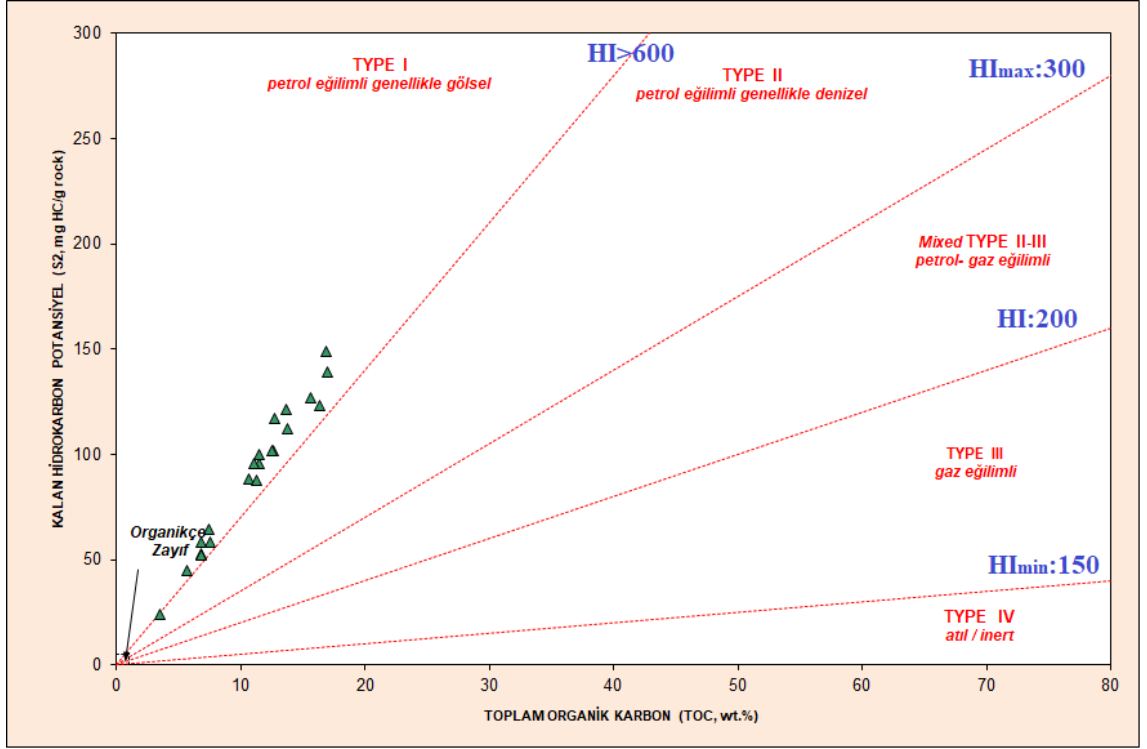
şekil 3.5 İncelenen  rneklerin HI-OI dağılımı (Van Krevelen 1993)

şekil 3.6'daki HI-T_{max} diyagramına göre incelenen örneklerin tamamının, ortalama 448  C T_{max} değerine ve 435<T_{max}<455  C aralığında olması nedeniyle petrol türetme potansiyeline sahip olgunlaşmış zonda Tip I kerejon olduğu tespit edilmiştir (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995).



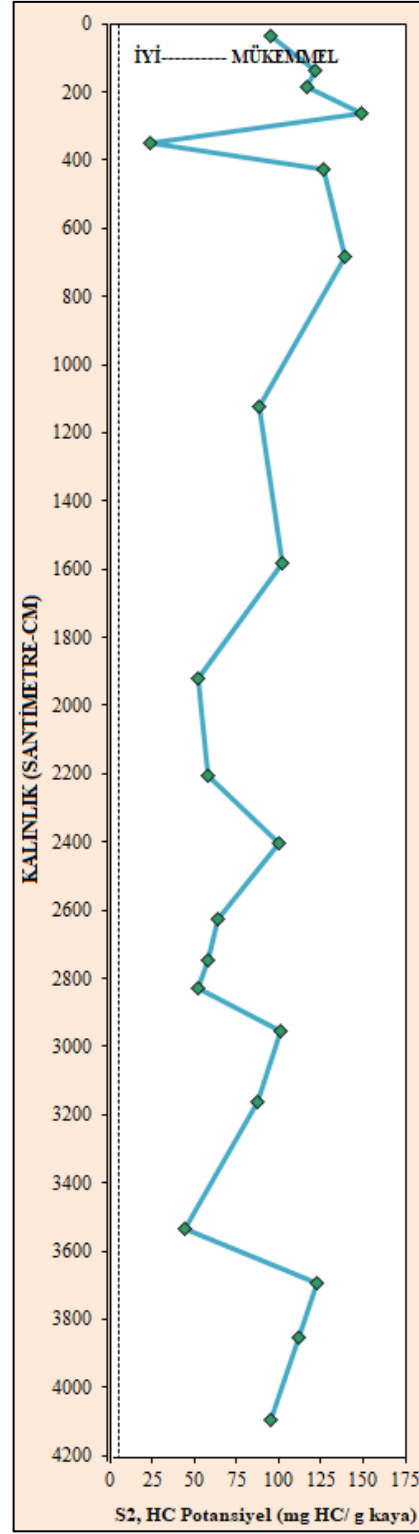
Şekil 3.6 Numunelerin HI-T_{max} dağılımı (Hunt 1995 ve Mukhopadhyay vd. 1995)

Şekil 3.7'deki S₂-TOC ve HI diyagramında incelenen numunelerin hepsinin Tip-I kerojen ve petrol türetme eğiliminde olduğu görülmektedir (Langford ve Blanc-Valleron 1990, Peters ve Cassa 1994).



Şekil 3.7 İncelenen örneklerin S₂-TOC-HI dağılımı (Langford ve Blanc-Valleron 1990, Peters ve Cassa 1994)

Şekil 3.8'deki grafikte incelenen numunelerin ÖSK'daki örnekleme seviyelerine (cm) göre S₂ içeriği (mg HC/g kaya) ve buna bağlı olarak kaynak kayanın HC potansiyeli değerlendirilmektedir. Bu grafiğe göre, kerojenden olgunlaşma süreciyle ortaya çıkan HC miktarının büyük çoğunluğunun S₂ > 5 mg HC/g kaya olduğu belirlenmiş olup incelenen bitümlü kayaların mükemmel HC potansiyele sahip olduğuna işaret eder.



Rock Eval piroliz analizi S_2 ve S_3 HC verilerine göre Hidrokarbon Tip İndeksi: S_2/S_3 oranları değerlendirilmiştir (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8 S_2/S_3 oranlarına göre OM tipi (Peters ve Cassa 1994)

Peters ve Cassa (1994)	
S_2/S_3^*	Kerojen Tipi
> 15	I
10 – 15	II
5 – 10	II/III
1 – 5	III
< 1	IV

* Isısal olarak olgunlaşmamış kaynak kayalarındaki tahmini değerlerdir

Çizelge 3.8'e göre incelenen örneklerin S_2/S_3 oranlarının ortalaması 48,20 (26,93 – 137,86) olup numunelerin tamamının $S_2/S_3 > 15$ sağlaması nedeniyle kerojen Tip I'dir (Çizelge 3.9).

Çizelge 3.9 İncelenen örneklerin S_2/S_3 - kerojen tipi sınıflandırılması (Peters ve Cassa 1994)

Örnek No	S_2/S_3	Kerojen Tipi (Peters ve Cassa 1994)
BK-21	40,16	Tip I
BK-20	115,61	Tip I
BK-19	137,86	Tip I
BK-18	93,71	Tip I
BK-17	28,10	Tip I
BK-16	27,73	Tip I
BK-15	39,59	Tip I
BK-14	33,32	Tip I
BK-13	45,74	Tip I
BK-12	33,16	Tip I
BK-11	31,19	Tip I
BK-10	56,01	Tip I
BK-9	41,30	Tip I
BK-8	43,35	Tip I
BK-7	36,83	Tip I
BK-6	32,24	Tip I
BK-5	29,17	Tip I
BK-4	29,27	Tip I
BK-3	26,93	Tip I
BK-2	37,35	Tip I
BK-1	53,66	Tip I
Ortalama	48,20	Tip I

3.2.1.3 OM'nin ısısal olgunlaşması

Sedimentasyon ile birlikte gömülme derinliğinin artmasıyla ortamda yükselen sıcaklık değerleri, kaynak kayadaki OM'nin petrol ve gaz HC'lerine dönüşüm sürecini tetikler. Bu dönüşüm, diyajenez evresi, katajenez evresi ve metajenez evresi olarak adlandırılan farklı süreçlerde gerçekleşir (Şekil 3.9).

Çizelge 3.10'da ham petrolün Amerikan Petrol Endüstrisi (API) kategorizasyonunda ham petrolde yoğunluk azaldıkça, API gravite artar. Daha yüksek API gravitesi genellikle ham petrolün kalitesinin arttığını gösterir. Ham petrolün içerdiği sülfür miktarı da önemli bir sınıflandırma kriteridir. Sülfür içeriği %0,5'ten küçük ise sweet petrol olarak adlandırılırken, %0,5'in üzerinde olan petrol ise sour olarak tanımlanır. Piyasa değeri genellikle düşük sülfür içerikli ve yüksek API gravitesine sahip petrollerde daha yüksektir. Yüksek basınç ve sıcaklık altında yer altında gaz fazında bulunan bazı HC'ler, üretimle yüzeye çıkarıldıklarında basınç ve sıcaklığın düşmesi sonucu sıvı faza (kondensat) geçerler.

Çizelge 3.10 Gravite ve yoğunluk verilerine göre ham petrolün kategorizasyonu

Tip	Gravite (API)	Yoğunluk (d) (g/m ³)
Kondanse (Condensate)	>55,0°	<0,7
Hafif Petrol (Light)	>31,1°	<0,87
Orta Petrol (Middle)	22,3 ° <API<31,1 °	0,87 <d<0,92
Ağır Petrol (Heavy)	<22,3 °	0,89 <d<1
Ekstra Ağır Petrol (Extra Heavy)	<10,0 °	>1

Özcan (2012), gazları HC içeriklerine ve oluşum koşullarına göre sınıflandırmıştır. HC molekül yapısı serisinin ilk üyesi olan metan (CH₄) gazı, kimyasal formülü C_nH_{2n+2} olan parafin ailesinin bir üyesidir. Metan, biyogenik (bakteriyel), kuru, ıslak ve şeyl gazları gibi farklı doğal gaz türlerinin temel bileşenidir ve genellikle bu gaz karışımlarında yüksek oranda bulunur. Sığ derinliklerde düşük sıcaklıkta anaerobik bakterilerin OM'yi tüketerek ayrıştırmasıyla/bozmasıyla oluşan bakteriyel/biyogenik gazdır. Sedimentasyon ile gömülme derinliğinin artmasıyla ortamda yükselen sıcaklığın etkisiyle OM veya ham petrolün dönüşümüyle meydana gelen termojenik gaz ise metan, etan, propan, bütan ve

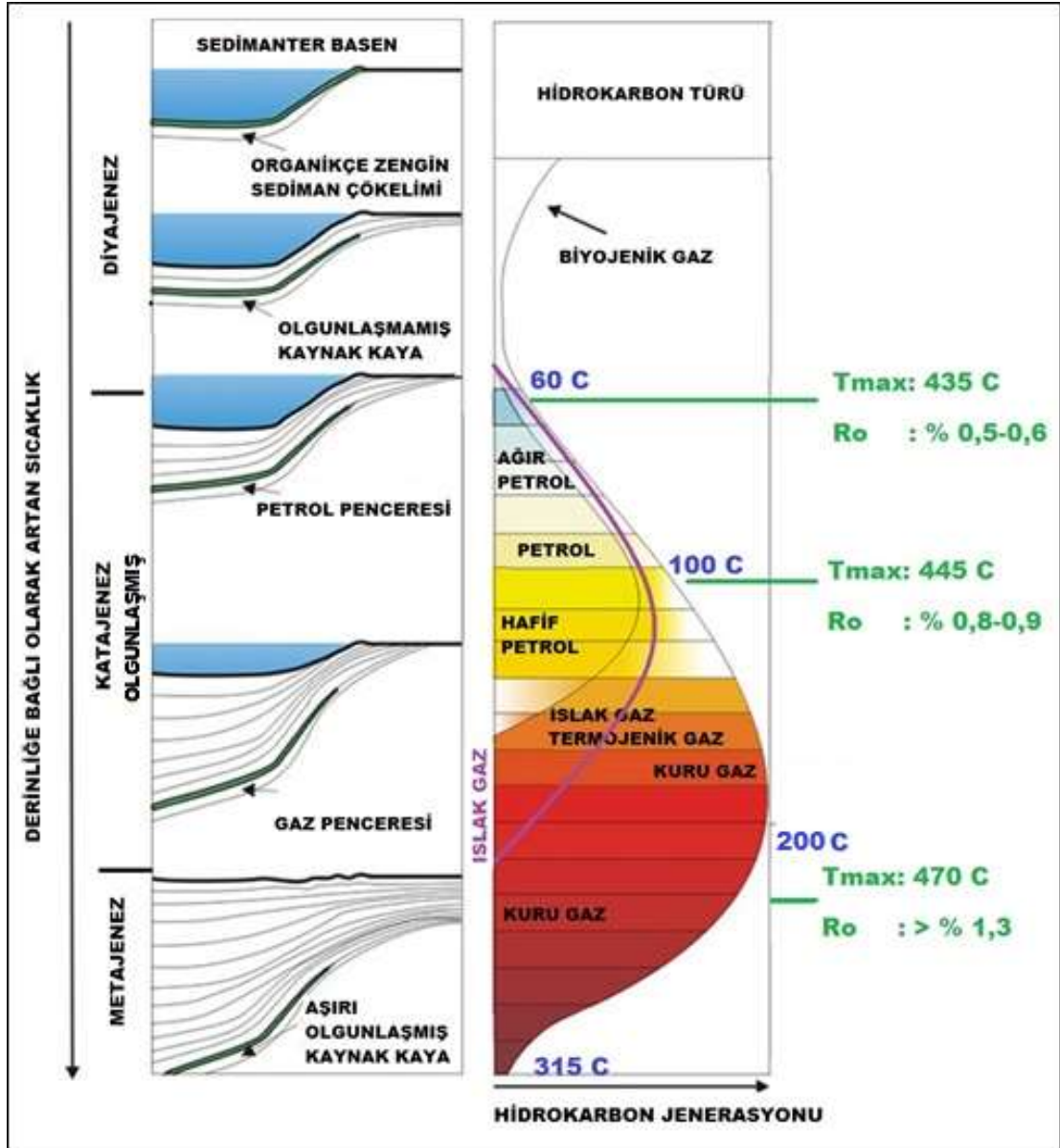
pentan gibi çeşitli HC'leri içerir. Doğal gazın en hafif ve yaygın türü olan ve temel olarak metandan oluşan kuru gaz ile yüksek oranda metanın yanı sıra etan, propan, bütan, pentan ağır HC'leri bulunduran ıslak gaz sınıflandırmada yer alır. Islak gazdaki bu ağır bileşenler, sığ derinlikteki biyogenik gazlardan farklı olarak, OM'nin derinlere gömülmesiyle artan sıcaklığın neden olduğu termal parçalanma sonucu oluşur.

Şekil 3.9'da OM'nin HC'ye dönüşüm evreleri sınıflandırılmış (Karcz 2016) olup bu evrelerden diyajenez, katajenez ve metajenez süreçleri ise detaylı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır (Sarı 2008).

Diyajenez Evresi: Şekil 3.9'da belirtildiği üzere gömülme sürecinin başlamasıyla birlikte diyajenez evresi tetiklenir. Bu evrede, mikroorganizmalar OM'yi oksijensiz (anaerobik) koşullarda parçalamaya başlar veya OM biyogenik olmayan kimyasal reaksiyonlara uğrayarak lipidler, lignin, proteinler ve karbonhidratlar gibi kompleks organik moleküllerden bakteriyel metan (CH_4), CO_2 ve H_2O ortaya çıkar. Geriye ise organik çözücülerde çözünmeyen daha karmaşık bir organik yapı olan kerojen kalır.

Katajenez Evresi: 1.000-4.000 m arasında değişen derinliklere kadar gömülmenin artmasıyla ortamda bulunan OM'deki kerojen 60 ile 160 °C'ye kadar yükselen sıcaklığa maruz kalır. Bu artan sıcaklığın etkisiyle kerojenin yapısındaki atomlar arasındaki kimyasal bağlar kopmaya başlar. Ortamdaki basıncın da etkisiyle bu parçalanma süreci sonucunda kerojen, petrol ve/veya gaz HC'lere dönüşür. Bu evrede, kerojenin yapısında bulunan kükürt (S), azot (N), oksijen (O) ve asfaltik zincirler içeren HC molekülleri ortaya çıkar. İlk oluşanlar genellikle C_{15} - C_{30} aralığındaki karbon sayısına sahip biyogenik kökenli moleküllerdir. Gömülmeye bağlı artan sıcaklık karbon-karbon bağlarının kırılma hızını artırır ve daha hafif HC'lerin oluşumuna yol açar. Katajenezdeki bu dönüşüm süreci, hidrojen içeriği yüksek HC'lerin açığa çıkmasına ve kalıntı kerojenin hidrojen oranının sürekli olarak azalmasına neden olan bir tür orantısız sonlanma reaksiyonu olan disproporsiyonasyon ile benzerlik gösterir. Bu süreçte, şekil 3.9'da görüldüğü üzere gömülme ile ilişkili yükselen sıcaklığın etkisiyle ağır petrol, hafif petrol ve ıslak gaz gibi HC türleri oluşur.

Metajenez Evresi: Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, 180 °C'nin üzerindeki yüksek basınçlı ortamlarda HC'ler çoğunlukla kararsız duruma dönüşür. Bu HC'ler parçalanır ve açığa çıkan temel ürün kuru gaz olan metan (CH_4) olur. Sıcaklığın daha da artmasıyla ortamda karbonca zengin bir kalıntı oluşur yani yüksek derinliklerde grafit oluşumu gözlemlenir.



Şekil 3.9 Gömülme derinliği ve T (°C)'ye göre HC jenerasyon dağılımı (Karcz 2016'dan değiştirilerek)

Diyajenez, katajenez ve metajenez evrelerinde, artan jeotermal gradyanın etkisi ile yükselen sıcaklığın neden olduğu termal bozunma reaksiyonları neticesinde, OM'nin

bünyesindeki yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin katabolik süreçlerle daha düşük molekül ağırlıklı petrol ve doğal gaz HC'lerine dönüşümüne "organik olgunlaşma" adı verilmektedir. Kaynak kayalarda OM'den HC türemesinin gerçekleşebilmesi, öncelikle yeterli TOC içeriğine sahip uygun kerojen tipinin varlığına ve bu kerojenin, türüne özgü HC jenerasyon eşiğini temsil eden optimum termal olgunluk aralığına ulaşmasına bağlıdır.

Bu çalışmada, OM'nin ısısal olgunluk derecelerinin yorumlanmasında; T_{max} (°C)-olgunlaşma sınıflandırması, PI değerleri ve S_2/S_3 ve PI- T_{max} (°C) diyagramı değerlendirilmiştir. Çizelge 3.1'de kaynak kayanın olgunlaşma seviyesini belirlemede Tissot ve Espitalié (1975)'e göre T_{max} (°C) verileri incelenmiştir. S_2 pikinde, ağır serbest HC'lerin bulunduğu ortamda T_{max} (°C) değerleri çok düşükken (<400°C), reworked-yeniden işlenmiş OM'lerde ise T_{max} (°C) değerleri çok yüksektir (>550°C). Bunun yanı sıra Espitalié vd. (1985) tarafından T_{max} (°C) verilerinin, OM'ce zayıf killi sedimanlarda $S_2 < 0,5$ ve $S_2 > 2.0$ olduğu durumlarda kullanılmasının zaman zaman doğru sonuçlar vermeyeceği vurgulanmıştır. Çizelge 3.11'de Peters (1986) ve Espitalié vd. (1985) tarafından ortaya konulduğu üzere, maksimum sıcaklık (T_{max} , °C) değerleri, OM'nin kökenine bağlı olarak HC oluşum kinetiği üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Jarvie ve Lundell (2001), yüksek oranda güçlü C-C bağlarına sahip alifatik zincirlerden meydana gelen Tip I kerojenlerin, en yüksek aktivasyon enerjisine gereksinim duymaları nedeniyle dar bir T_{max} aralığında (petrol penceresi) olgunlaştığını, buna karşın petrol üretimi için zayıf C ve N, C ve S ile C ve O bağlarıyla birbirine bağlanmış yüksek miktarda bileşik içeren Tip II kerojenlerin ise, nispeten daha az bir aktivasyon enerjide gerçekleştiklerini, daha fazla O ve S içerikli kerojenlerin olgunlaşmamış evredeki T_{max} değerleri 390 °C - 410 °C aralığında seyrederken, gömülme sonucu ortam sıcaklığının 425 °C'ye ulaşmasıyla OM'den petrole dönüşümün %50'si tamamlandığını belirtmişlerdir. Bunların yanı sıra, geniş bir aktivasyon enerjisi dağılımı sergileyen Tip III kerojenlerin T_{max} değerleri ise erken olgunluk evresinde yaklaşık 435 °C olduğunda, petrol penceresi zonunun sonuna doğru 465-470 °C'lere ulaşabilmektedir. HC jenerasyonuna ilk olarak Tip II kerojen başlar, sonrasında sırasıyla Tip III kerojen ve Tip I kerojen takip eder.

İncelenen örneklerin T_{max} değerlerinin ortalaması 448 °C (443-453 °C) olarak belirlenmiştir. Bu ortalama T_{max} değeri dikkate alındığında, olgunlaşma parametreleri farklı araştırmacılar tarafından belirlenen standartlara göre şu şekilde değerlendirilmektedir: Éspitalié vd. (1984) tarafından tanımlanan T_{max} limit değerlerine göre örnekler petrol penceresi zonunda yer almaktadır. T_{max} standartlarına göre ise incelenen örneklerde ortalama T_{max} 'ın 448 °C olması nedeniyle ortamdaki kaynak kaya orta - geç olgun fazda bulunmaktadır (Peters ve Cassa 1994). OM'nin Tip I kerojen olduğu varsayıldığında, Éspitalié vd. (1985)'in T_{max} limit değerleri baz alındığında örnekler petrol penceresi içerisinde değerlendirilmektedir. Ilıca Formasyonu bitümlü kayaçlarındaki ortalama T_{max} değerlerinin 448 °C gibi olgunlaşma sıcaklığında olmasının sebebi çökelim ortamının gömülme derinliğinin yanı sıra bölgede görülen Ilıca Formasyonu ile yanal-dikey geçişli alkali bazaltik Lütesiyen yaşlı Akyörük volkanitleri ile ilişkili olabileceği değerlendirilmektedir. İncelenen örnekler Tip I kerojene işaret ettiğinden Éspitalié vd. (1985)'e göre T_{max} (°C) sınır değerlerine göre olgunlaşma derecesinin; toplam 21 numunenin 10 adedinde $T_{max} > 448$ (°C) olması nedeniyle Gaz Penceresinde, 11 adedinde $T_{max} < 448$ (°C) olması nedeniyle Petrol Penceresinde, ortalama T_{max} : 448 °C sıcaklığına göre ise genellikle Petrol-Gaz Penceresinde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.12). Éspitalié vd. (1986) ve Othman (2003)'e göre üretim indeksi (PI), kayaç pirolizi analizinden elde edilen serbest bitümün (S_1), toplam HC potansiyeline ($S_1 + S_2$) oranını temsil etmektedir. Bu parametre, kaynak kayadaki OM'nin bağıl termal olgunlaşma seviyesini yansıtanın yanı sıra, kaynak kayadan göç eden HC türlerinin tanımlanmasında da kullanılmaktadır. Artan gömülme derinliğiyle birlikte yükselen jeotermal gradyanın tetiklediği termal olgunlaşma ilerledikçe, üretim indeksi değerlerinde de pozitif bir korelasyon gözlemlenir. Bu durum, erken olgunluk evresindeki genç kaynak kayaların düşük PI değerlerine karşılık, daha derin ve yaşlı formasyonların daha yüksek PI değerleri sergilemesiyle karakterizedir. Ancak, olgunlaşmamış genç kıltaşı litolojilerinde, OM'nin primer katabolizması sonucu oluşan serbest S_1 bitüm HC'lerinin, montmorillonit ve illit gibi killer tarafından absorbe edilmesi nedeniyle yüksek PI değerlerine neden olabilmekte ve bu durum yanıltıcı olgunlaşma yorumlarına yol açabilmektedir. Söz konusu HC'ler, kayaçtaki birincil jenerasyonun yanı sıra farklı dış kaynaklardan kontaminasyon yoluyla da kayaç matrisine dahil olabilmektedir.

Çizelge 3.11 $T_{\max}$ (°C)-Kerojen tipine göre olgunluk dereceleri (Éspitalié vd. 1984, Éspitalié vd. 1985, Peters ve Cassa 1994)

Éspitalié vd. (1984)		Peters ve Cassa (1994)		$T_{\max}$ (°C), Éspitalié vd. (1985)				
$T_{\max}$ (°C)	Olgunluk Derecesi	$T_{\max}$ (°C)	Olgunluk Derecesi	Tip I	Tip II	Tip II-S	Tip III	Olgunluk Derecesi
< 430 - 435	Olgunlaşmamış	< 435	Olgunlaşmamış	< 440°C	< 430°C	< 425 °C	< 435 °C	Olgunlaşmamış- Erken Olgun
430 - 460	Petrol Penceresi	435 - 445	Erken Olgun	440 – 448 °C	430-460 °C	425–450 °C	435–465 °C	Petrol Penceresi
> 455 - 460	Gaz Penceresi	445 - 450	Orta Olgun-Geç Olgun	> 448 °C	> 460 °C	> 450 °C	> 465 °C	Gaz Penceresi
		> 450	Aşırı Olgun					

Çizelge 3.12 İncelenen örneklerin T_{max} (°C)-olgunluk dereceleri (Éspitalié vd. 1985)

Örnek No / T_{max} -HI Grafiğindeki Kerojen Tipi	T_{max} (°C)	T_{max} (°C) (Éspitalié vd. (1985))
BK-21	451	Gaz Penceresi
BK-20	452	Gaz Penceresi
BK-19	453	Gaz Penceresi
BK-18	451	Gaz Penceresi
BK-17	445	Petrol Penceresi
BK-16	449	Gaz Penceresi
BK-15	448	Petrol Penceresi
BK-14	447	Petrol Penceresi
BK-13	446	Petrol Penceresi
BK-12	445	Petrol Penceresi
BK-11	443	Petrol Penceresi
BK-10	449	Gaz Penceresi
BK-9	447	Petrol Penceresi
BK-8	447	Petrol Penceresi
BK-7	443	Petrol Penceresi
BK-6	449	Gaz Penceresi
BK-5	447	Petrol Penceresi
BK-4	445	Petrol Penceresi
BK-3	448	Petrol Penceresi
BK-2	450	Gaz Penceresi
BK-1	450	Gaz Penceresi
BK-21	451	Gaz Penceresi
Ortalama	448	Petrol Penceresi

Tissot ve Welte (1984)'e göre Üretim İndeksi (PI) verilerinin; OM'nin bileşimi, kerojen tipi, yaşı ve gömülmenin artması ile gelişen sıcaklık değişimlerinin etkisiyle olgunlaşmanın farklı evrelerinde karakteristik aralıklar sergilediğini belirtmişlerdir. Pitman vd. (1987)'e göre olgunlaşmamış evredeki Tip I kerojen ve Tip II kerojen çoğunlukla PI 0,1'den küçük değerlere sahipken katajenez evresinde PI değerleri 0,4 değerine kadar artabilmekte ile metajenez evresinde ise bu değer 0,4'ün üzerine çıkabilmektedir. Durand ve Parette (1983) ile Pitman vd. (1987)'ye göre katajenez esnasında Tip III kerojenlerde ise üretim indeksi değerleri genellikle $0,1 < PI < 0,2$ aralığında gözlenmiştir. Çizelge 3.13-3.14'te incelenen örneklerin ortalama PI 0,01 (0,01-0,02) olup Peters ve Cassa (1994) göre ortaya konan $PI < 0,1$ eşiği dikkate alındığında ortamdaki Tip I kerojen olan OM'nin olgunlaşmamış zonda yer aldığı sonucuna varılmıştır.

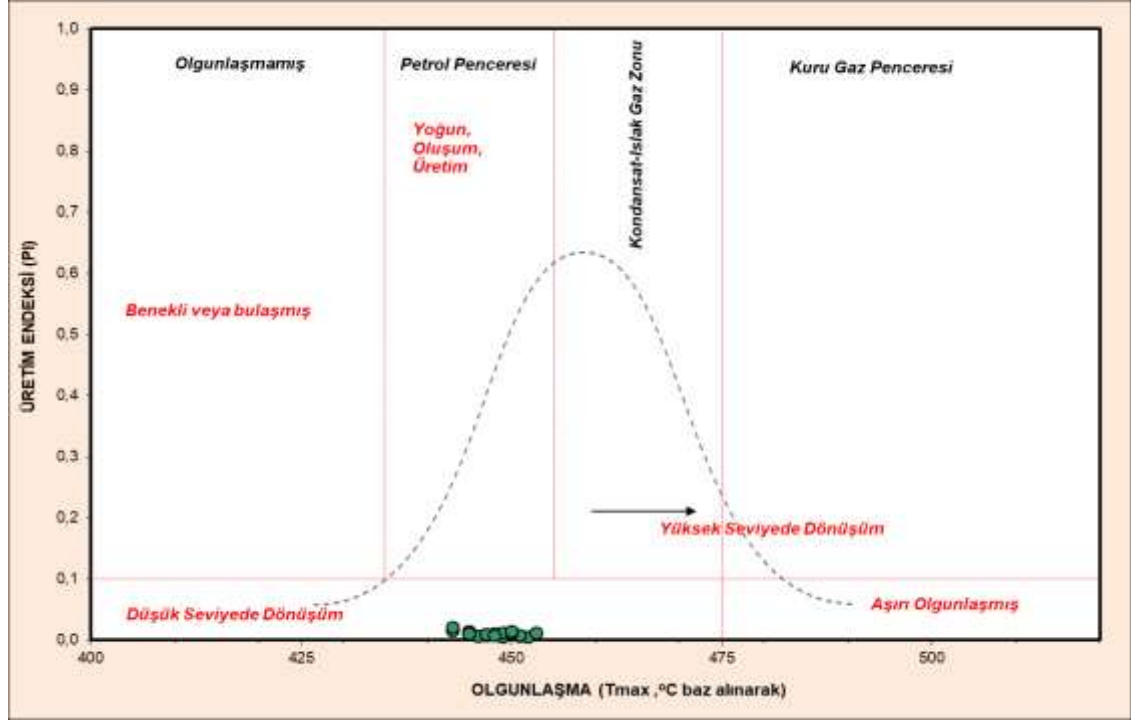
Çizelge 3.13 PI verilerine göre olgunluk kategorizasyonu (Peters ve Cassa 1994)

Peters ve Cassa (1994)	
PI (S_1/S_1+S_2)	Olgunluk Derecesi
< 0,10	Olgunlaşmamış
0,10 – 0,25	Erken olgun
0,25 – 0,40	Olgun
>0,40	Aşırı olgun

Çizelge 3.14 Örneklerin PI - olgunluk sınıflandırması (Peters ve Cassa 1994)

Örnek No	PI	Olgunluk Düzeyi (Peters ve Cassa 1994)
BK-21	0,01	Olgunlaşmamış
BK-20	0,01	Olgunlaşmamış
BK-19	0,01	Olgunlaşmamış
BK-18	0,01	Olgunlaşmamış
BK-17	0,01	Olgunlaşmamış
BK-16	0,01	Olgunlaşmamış
BK-15	0,01	Olgunlaşmamış
BK-14	0,01	Olgunlaşmamış
BK-13	0,01	Olgunlaşmamış
BK-12	0,01	Olgunlaşmamış
BK-11	0,02	Olgunlaşmamış
BK-10	0,01	Olgunlaşmamış
BK-9	0,01	Olgunlaşmamış
BK-8	0,01	Olgunlaşmamış
BK-7	0,02	Olgunlaşmamış
BK-6	0,01	Olgunlaşmamış
BK-5	0,01	Olgunlaşmamış
BK-4	0,01	Olgunlaşmamış
BK-3	0,01	Olgunlaşmamış
BK-2	0,01	Olgunlaşmamış
BK-1	0,01	Olgunlaşmamış
BK-21	0,01	Olgunlaşmamış
Ortalama	0,01	Olgunlaşmamış

Şekil 3.10’da çalışma sahasında incelenen örneklerin PI ve T_{max} olgunluk-kerojen diyagramı değerlendirildiğinde, örneklerde T_{max} ortalaması her ne kadar 448 °C’de olgunlaşma sıcaklığında (*termojenik etkinin yanı sıra bölgede Tmax değerlerini artırıcı ısı kaynağı olarak Ilıca Formasyonu ile eş yaşlı Akyörük volkanitleri dayk ve silleri değerlendirilebilir*) Tip I kerojen petrol penceresi aralığında olsa da, incelenen örneklerin Peters (1986)’ya göre PI <0,1 olmasından dolayı olgunlaşmamış fazda çok düşük dönüşüme maruz kalması nedeniyle HC türetilmeyeceğine işaret eder.



Şekil 3.10 İncelenen örneklerin PI-T_{max} olgunlaşma kategorizasyonu (Peters 1986'dan değiştirilerek)

Çizelge 3.15'te Clementz (1979) ve Peters (1986)'ya göre kerojenin S₂/S₃ oranı ile OM'nin olgunlaşma dereceleri belirlenmiştir. Çizelge 3.16'da incelenen örneklerin S₂/S₃ değerlerinin ortalaması 48,20 (26,93-137,86) olup örneklerin tümünün S₂/S₃ >8,0 olması nedeniyle *petrol türetebilen katajenezin olgun olmayan-erken olgun evresini* yansıtmaktadır.

Çizelge 3.15 S₂/S₃ - OM'nin katajenez fazında olgunlaşma durumu-HC türü (Clementz 1979, Peters 1986)

S ₂ /S ₃	Katajenez Safhasının Evrelerindeki HC Potansiyeli
< 4,0	Katajenezin aşırı olgun evresi, kuru gaz
4,0 – 8,0	Katajenezin olgun evresi, ıslak gaz ve kondanseyt
> 8,0	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol

Çizelge 3.16 İncelenen örneklerin S₂/S₃-olgunlaşma-HC türü (Clementz 1979, Peters 1986)

Örnek No	S ₂ /S ₃	Katajenez Safhasının Evrelerindeki HC Potansiyeli
BK-21	40,16	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-20	115,61	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-19	137,86	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-18	93,71	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-17	28,10	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-16	27,73	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-15	39,59	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-14	33,32	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-13	45,74	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-12	33,16	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-11	31,19	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-10	56,01	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-9	41,30	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-8	43,35	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-7	36,83	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-6	32,24	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-5	29,17	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-4	29,27	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-3	26,93	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-2	37,35	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
BK-1	53,66	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
Ortalama	48,20	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol

3.2.1.4 HC türetme potansiyeli

Organik jeokimyasal analizler, potansiyel HC kaynak kayalarının değerlendirilmesinde temel bir yaklaşım sunmaktadır. Bu bağlamda, kaynak kayalarla ilgili bazı temel kavramların açıklanması önem arz etmektedir. **Kaynak kaya**, tipik olarak yüksek OM içeriğine sahip, ince taneli, koyu renkli ve yer yer pirit mineralizasyonu içeren sedimanter kayalar   tanımlamaktadır. Bir kaynak kayacın **efektif kaynak kaya** olarak nitelendirilebilmesi için, bünyesinde ürettiği petrolü dışarıya atabilme kapasitesine sahip olması gerekmektedir. **Potansiyel kaynak kaya** ise, petrol üretme potansiyeline sahip uygun kerojen tipinde yeterli OM içermesine rağmen, henüz gerekli termal olgunluğa ulaşmamış kayalar   ifade eder. Bu tür kayalar düşük sıcaklıklarda biyojenik bakteriyel gaz üretebilirken, yeterli ısıs l olgunluğa eriştiklerinde **efektif kaynak kaya**  zelliği kazanabilirler. **Aktif kaynak kaya**, Dow (1977)'ye göre HC üretiminin optimum düzeyde gerçekleştiği "petrol penceresi" olarak adlandırılan termal olgunluk aralığında petrol üreten ve bu petrolü dışarı atan kayalardır. Buna karşılık, **inaktif kaynak kaya**, Barker (1979)'a göre potansiyeli olmasına rağmen yetersiz olgunlaşma parametreleri nedeniyle HC  retimi gerçekleştiremeyen kayalardır. Son olarak, **harcanmış (tükenmiş) petrol kaynak kaya**, aşırı olgunlaşma evresine ulaşmış ve içeriğindeki petrolü çok hızlı olarak t rettikten sonra, sıvı petrolün kaynak kayadan migrasyon/g  etmesine fırsat kalmadan kayaç içerisinde ıslak ve kuru gaza dönüştüğü kayalar   tanımlamaktadır.

 ncelenen  rneklerin HC türetme potansiyellerini belirlemek için; S_1 ve S_2 verileri, S_1/TOC ve S_2/S_3 oranları, S_1+S_2 verileri, HI-TOC, S_2 -TOC, PY-TOC ve S_1 -TOC diyagramları kullanılmıştır. Peters ve Cassa (1994)'e göre piroliz analizi sırasında uygulanan kontrollü sıcaklık artışı ile OM'nin termal dönüşümü  ncelenmekte, ilk olarak kayaçta serbest halde bulunan bitüm (S_1) ve ardından kerojenin parçalanmasıyla ortaya çıkan HC'ler (S_2) belirlenerek kaynak kayanın petrol üretme potansiyeli kantitatif olarak değerlendirilmektedir.

Sığ derinliklerde bulunan, termal olarak olgunlaşmamış genç kaynak kayaçlarda, düşük sıcaklıklar (<300 °C) ve eş zamanlı bakteriyel aktiviteler sonucunda açığa çıkan serbest bitüm (S₁), C₁ ile C₃₃ arasında değişen petrol ve doğal gaz HC'lerinden meydana gelir. Rock-Eval pirolizi analizinde saptanan S₁ pikinin yoğunluğu, olgunlaşmamış sedimanlardan solvent ekstraksiyonu ile elde edilen OM miktarından genellikle daha düşüktür. Kerojenin yapısındaki C₃₃-C₄₀ aralığındaki ağır HC'lerin, resinlerin ve asfaltinlerin primer termal parçalanmasıyla ise S₂ piki oluşmaktadır. Gömülme derinliğinin artmasıyla birlikte yükselen sıcaklık etkisiyle, TOC kademeli olarak S₂ HC'lere dönüşür ve bu süreçte TOC içeriği devamlı düşer. Bu nedenle, kaynak kayaların gömülmesi derinleştikçe, HC jenerasyonu nedeniyle TOC değerleri ilk durumdaki konsantrasyonlarına kıyasla belirgin bir düşüş gösterir. Kaynak kayada oluşmuş ve henüz atılmamış olan C₃₃-C₄₀ aralığındaki ağır HC'leri, resinleri ve asfaltinleri içeren S₂ HC'leri, artan gömülme derinliğine bağlı olarak yükselen sıcaklığın etkisiyle termal parçalanmaya devam ederek, C₁ ile C₃₃ arasındaki serbest HC'lere, yani bitüme (S₁) dönüşürler. Çizelge 3.17'de Peters ve Cassa (1994)'e göre TOC, S₁ ve S₂ verilerine göre petrol potansiyel sınıflaması sunulmuştur.

Çizelge 3.17 TOC, S₁ ve S₂ - OM'nin petrol potansiyeli kategorizasyonu (Peters ve Cassa 1994)

Organik Madde			Petrol Potansiyeli
Rock-Eval Piroliz		TOC, wt %	
S ₁ , mg HC/g kaya	S ₂ , mg HC/g kaya		
0 – 0,5	0 – 2,5	0 – 0,5	Zayıf
0,5 – 1,0	2,5 – 5,0	0,5 – 1,0	Orta
1,0 – 2,0	5,0 – 10,0	1,0 – 2,0	İyi
2,0 – 4,0	10,0 – 20,0	2,0 – 4,0	Çok iyi
> 4,0	> 20,0	> 4,0	Mükemmel

Çizelge 3.18’de örneklerin S₁ HC’leri ortalaması 0,93 mg HC/g kaya (0,36-1,49 mg HC/g kaya) olup Peters ve Cassa (1994)’e göre ortamdaki OM’nin baskın orta, orta-iyi aralığında petrol potansiyel içerdiği görülmüştür.

Çizelge 3.18 Örneklerin S₁ - petrol potansiyeli dağılımı (Peters ve Cassa 1994)

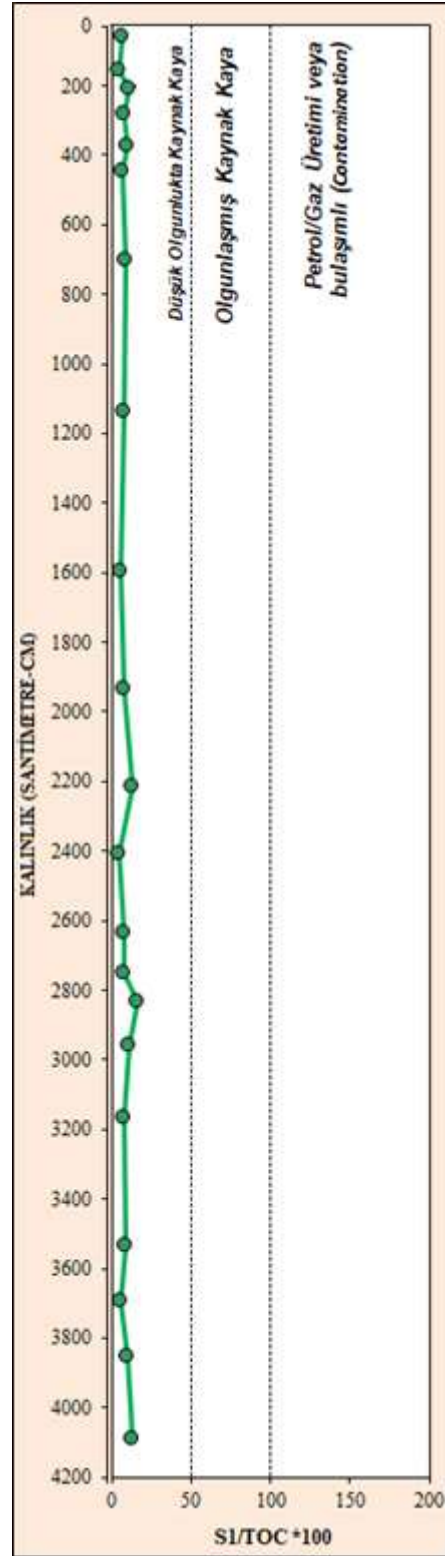
Örnek No	S ₁ , mg HC/g kaya	Petrol Potansiyeli (Peters ve Cassa 1994)
BK-21	0,74	Orta
BK-20	0,68	Orta
BK-19	1,47	İyi
BK-18	1,30	İyi
BK-17	0,36	Zayıf
BK-16	1,12	İyi
BK-15	1,49	İyi
BK-14	0,80	Orta
BK-13	0,79	Orta
BK-12	0,52	Orta
BK-11	0,98	Orta
BK-10	0,60	Orta
BK-9	0,60	Orta
BK-8	0,52	Orta
BK-7	1,14	İyi
BK-6	1,33	İyi
BK-5	0,85	Orta
BK-4	0,51	Orta
BK-3	1,00	İyi
BK-2	1,33	İyi
BK-1	1,41	İyi
Ortalama	0,93	Orta

Hunt (1996), kaynak kayadaki OM’nin petrolü dışarı atmaya başladığı sürecin belirlenmesinde Bitümen İndeksi (S₁/TOC) önemli bir parametre olarak kullanıldığını belirtmiştir. Smith (1994) ve Hunt (1996)’ya göre S₁/TOC oranının 0-0,1 aralığında olması, kaynak kayadan sıvı petrol atımının gerçekleşmediğini gösterirken, 0,1 ile 0,2 arasındaki değerler petrol atımının başladığına işaret etmektedir. S₁/TOC oranının 0,2’nin üzerinde olması ise kaynak kayadan yoğun bir petrol atımının söz konusu olduğunu gösterir. Çizelge 3.19’deki çalışma sahasına ait örneklerin S₁/TOC verileri incelendiğinde, toplam 21 numunenin 7 adedinde kaynak kayadan petrol atımının başlangıç aşamasında olduğu tespit edilmiş, geri kalan 14 örnekte ise herhangi bir petrol atımının gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 3.19 İncelenen örneklerin S₁/TOC - kaynak kayadan petrol atımları süreci (Smith 1994, Hunt 1996)

Örnek No	S ₁ (mg HC/g kaya) / TOC (%)	Kaynak kayadan petrol atım durumu (Smith 1994, Hunt 1996)
BK-21	0,06	Atım yok
BK-20	0,05	Atım yok
BK-19	0,12	Atım başlangıcı
BK-18	0,08	Atım yok
BK-17	0,10	Atım başlangıcı
BK-16	0,07	Atım yok
BK-15	0,09	Atım yok
BK-14	0,08	Atım yok
BK-13	0,06	Atım yok
BK-12	0,08	Atım yok
BK-11	0,13	Atım başlangıcı
BK-10	0,05	Atım yok
BK-9	0,08	Atım yok
BK-8	0,08	Atım yok
BK-7	0,17	Atım başlangıcı
BK-6	0,11	Atım başlangıcı
BK-5	0,08	Atım yok
BK-4	0,09	Atım yok
BK-3	0,06	Atım yok
BK-2	0,10	Atım başlangıcı
BK-1	0,13	Atım başlangıcı
Ortalama	0,09	Atım yok

Şekil 3.11’de örneklerin (S₁/TOC)*100 diyagramında, örneklerin “düşük olgunlukta kaynak kaya” olduğu belirlenmiştir. Böylece, incelenen bitümlü kayaçların S₁ verilerine göre orta-iyi derecede ve S₂ verilerine göre mükemmel petrol türetme potansiyeli olsa da düşük olgunlukta dönüşüm sürecinde olması nedeniyle kısmi petrol türetse de çizelge 3.19’a göre çoğunlukla atımın olmadığı yer yer atım başlangıcında olduğu değerlendirilmiştir.



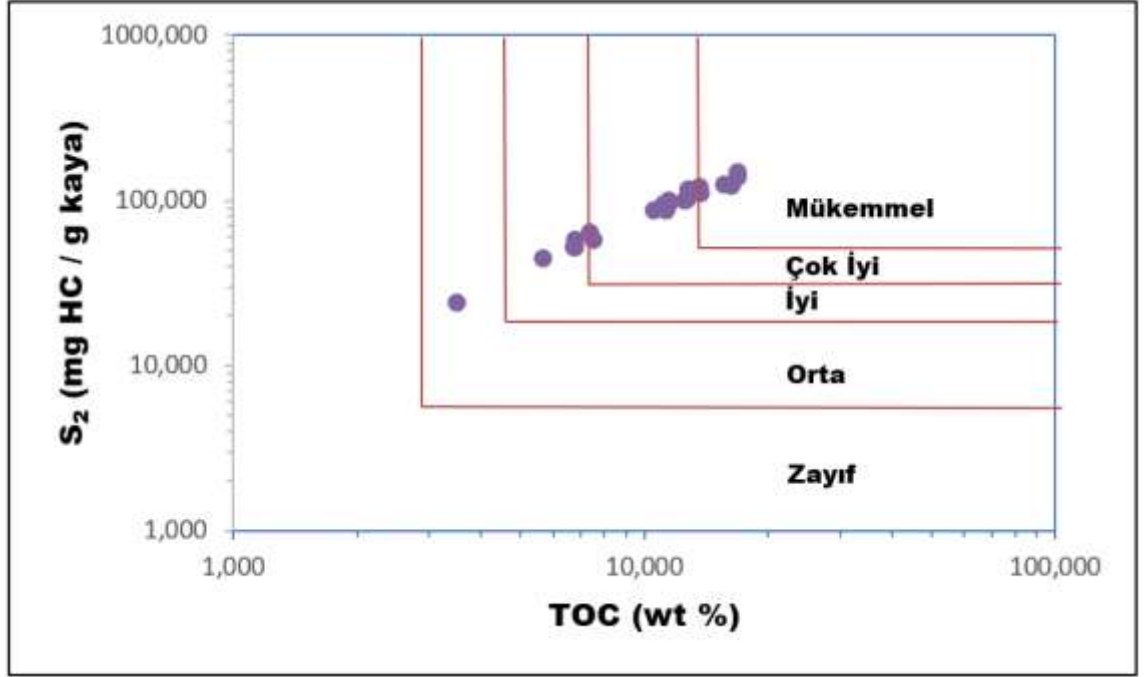
Şekil 3.11 İncelenen numunelerin $(S_1/TOC)*100$ dağılımı (Smith 1994, Hunt 1996)

Analiz edilen numunelerin S₂ HC içeriklerine ait ortalama değer 91,17 mg HC/g kaya (24,17-149,00) olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.17'deki Peters ve Cassa (1994)'nın sınıflandırmasındaki S₂ > 20 (mg HC/g kayaç) kriteri, bu örneklerin yüksek düzeyde petrol oluşturma potansiyeli gösterir. Ek olarak, çizelge 3.1 ve çizelge 3.20'de incelenen tüm örneklerde S₂ değerlerinin S₁ değerlerinden yüksek olması, kaynak kayanın OM kontaminasyonuna maruz kalmadığını ortaya koymaktadır.

Çizelge 3.20 İncelenen örneklerin S₂-petrol içeriği dağılımı (Peters ve Cassa 1994)

Örnek No	S ₂ , mg HC/g kaya	Petrol Potansiyeli (Peters ve Cassa 1994)
BK-21	95,59	Mükemmel
BK-20	121,39	Mükemmel
BK-19	117,18	Mükemmel
BK-18	149,00	Mükemmel
BK-17	24,17	Mükemmel
BK-16	126,71	Mükemmel
BK-15	138,96	Mükemmel
BK-14	88,62	Mükemmel
BK-13	102,01	Mükemmel
BK-12	52,73	Mükemmel
BK-11	58,32	Mükemmel
BK-10	100,26	Mükemmel
BK-9	64,43	Mükemmel
BK-8	58,09	Mükemmel
BK-7	52,30	Mükemmel
BK-6	101,55	Mükemmel
BK-5	87,50	Mükemmel
BK-4	44,78	Mükemmel
BK-3	123,09	Mükemmel
BK-2	112,41	Mükemmel
BK-1	95,51	Mükemmel
Ortalama	91,17	Mükemmel

Şekil 3.12'de S₂-TOC diyagramında (Ghori 2000)'e göre değerlendirildiğinde ise incelenen örneklerin iyi ve mükemmel arasında ancak baskın olarak çok iyi kaynak kaya potansiyeli içerdiğini gösterir.



Şekil 3.12 Örneklerin S₂-TOC verileri ile kaynak kaya potansiyelleri (Ghori 2000)

Clementz (1979) ve Peters (1986), petrol veya doğal gaz HC tipini belirlemede HC Tip İndeksinin (S_2/S_3) kullanıldığını belirtmişlerdir. İncelenen örneklerin S_2/S_3 oranları ortalaması 48,20 (26,93-137,86) olup $S_2/S_3 > 5$ olmasından dolayı petrol türetme potansiyelinde olduğu görülmüştür (Çizelge 3.21-3.22).

Çizelge 3.21 S_2/S_3 göre HC tipleri (Clementz 1979 ve Peters 1986)

Clementz vd. (1979)		Peters (1986)	
S_2/S_3	HC Tipi	S_2/S_3^a	HC Tipi
0 – 2,5	Gaz	0 – 3	Gaz
2,5 – 5,0	Gaz ve Petrol	3 – 5	Gaz ve Petrol
> 5,0	Petrol	> 5	Petrol

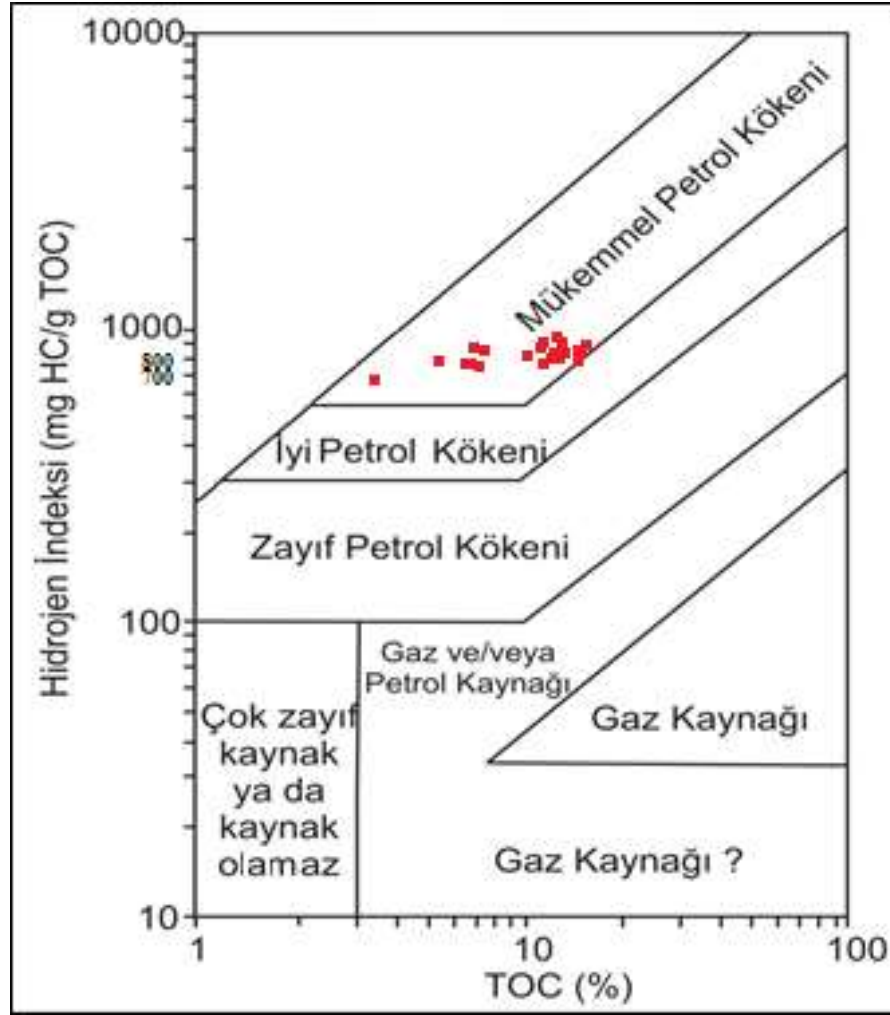
^aR₀: % 0.6'da tahmin edilen değerlerdir

Çizelge 3.22 İncelenen örneklerin S₂/S₃ verilerine göre HC türleri (Clementz 1979, Peters 1986)

Örnek No	S ₂ /S ₃	HC Tipi (Clementz vd. 1979)	HC Tipi (Peters 1986)
BK-21	40,16	Petrol	Petrol
BK-20	115,61	Petrol	Petrol
BK-19	137,86	Petrol	Petrol
BK-18	93,71	Petrol	Petrol
BK-17	28,10	Petrol	Petrol
BK-16	27,73	Petrol	Petrol
BK-15	39,59	Petrol	Petrol
BK-14	33,32	Petrol	Petrol
BK-13	45,74	Petrol	Petrol
BK-12	33,16	Petrol	Petrol
BK-11	31,19	Petrol	Petrol
BK-10	56,01	Petrol	Petrol
BK-9	41,30	Petrol	Petrol
BK-8	43,35	Petrol	Petrol
BK-7	36,83	Petrol	Petrol
BK-6	32,24	Petrol	Petrol
BK-5	29,17	Petrol	Petrol
BK-4	29,27	Petrol	Petrol
BK-3	26,93	Petrol	Petrol
BK-2	37,35	Petrol	Petrol
BK-1	53,66	Petrol	Petrol
Ortalama	48,20	Petrol	Petrol

Ayrıca, Şekil 3.13'te Jackson vd. (1985)'in HI-TOC diyagramında, incelenen örneklerin OM tipinin mükemmel petrol türetebileceği görülmüştür.

Tissot ve Welte (1984) tarafından jenetik potansiyel tanımlandığı üzere, PY (ppm veya mg HC/g kaya) birimiyle ifade edilen S₁ ve S₂ HC'lerin toplamını temsil eder. Kaynak kayanın petrol oluşturma kapasitesi, bu PY değeri ile belirlenir ve bu kapasite, kerojenin miktarı ve tipi, OM birikimi ve mikrobiyal bozunma koşulları gibi çeşitli faktörlerle ilişkilidir. Çizelge 3.23 ve 3.24'te incelenen örneklerin PY ortalaması 92.102 ppm (24.530-150.300) olarak hesaplanmış olup Tissot ve Welte (1978)'in S₁+S₂ > 6.000 ppm kriteri dikkate alındığında, incelenen örneklerin iyi düzeyde bir kaynak kaya potansiyeli içerdiğine işaret eder.



Şekil 3.13 Örneklerin HI-TOC dağılımı (Jackson vd. 1985)

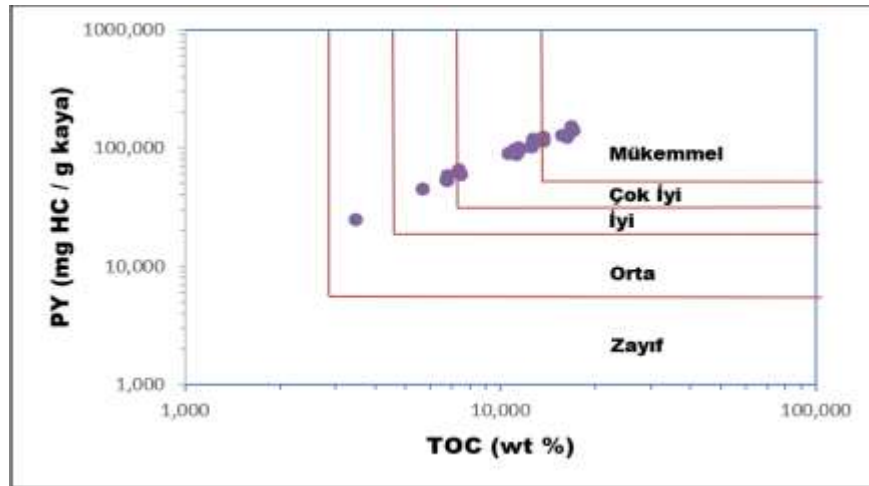
Çizelge 3.23 PY'ye göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması (Tissot ve Welte 1978)

Potansiyel Ürün (ppm, mg)	Kaynak Kaya Potansiyeli
< 2000 ppm, <2 mg	Kaynak Kaya Potansiyeli Yok
2000 ppm – 6000 ppm, 2 mg- 6 mg	Orta Derecede Kaynak Kaya Potansiyeli
> 6000 ppm, > 6 mg	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli

Çizelge 3.24 İncelenen örneklerin PY ile kaynak kaya potansiyeli (Tissot ve Welte 1978)

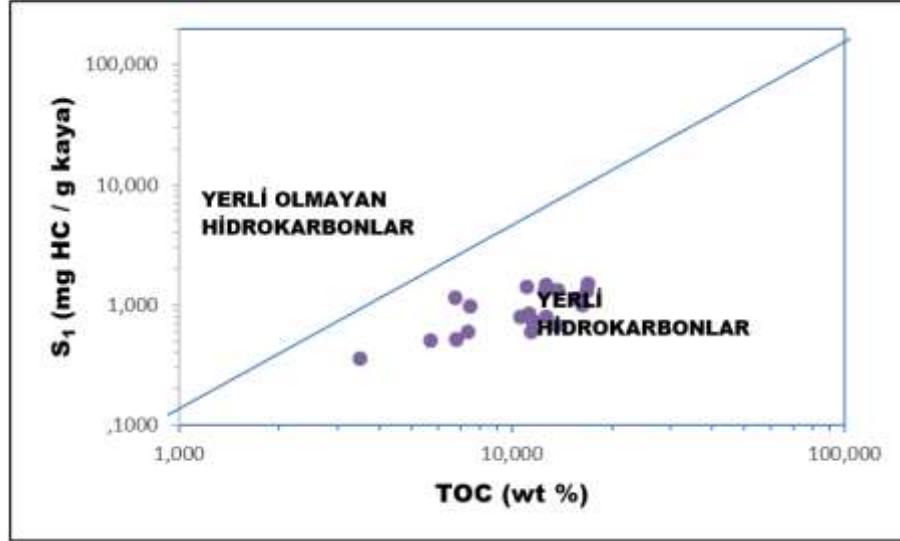
Örnek No	Potansiyel jenetik ürün (PY: S ₁ +S ₂) (ppm)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Tissot ve Welte 1978)
BK-21	96.330	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-20	122.070	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-19	118.650	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-18	150.300	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-17	24.530	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-16	127.830	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-15	140.450	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-14	89.420	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-13	102.800	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-12	53.250	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-11	59.300	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-10	100.860	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-9	65.030	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-8	58.610	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-7	53.440	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-6	102.880	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-5	88.350	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-4	45.290	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-3	124.090	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-2	113.740	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
BK-1	96.920	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
Ortalama	92.102	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli

Şekil 3.14'te sunulan PY (mg HC/g kaya)-TOC (%) diyagramı (Ghori 2002) aracılığıyla yapılan değerlendirme sonucunda, incelenen örneklerin iyi ile mükemmel aralığında hakim çok iyi seviyede kaynak kaya potansiyeli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.14 PY-TOC dağılımlarına göre kaynak kaya potansiyelinin sınıflandırması (Ghori 2002)

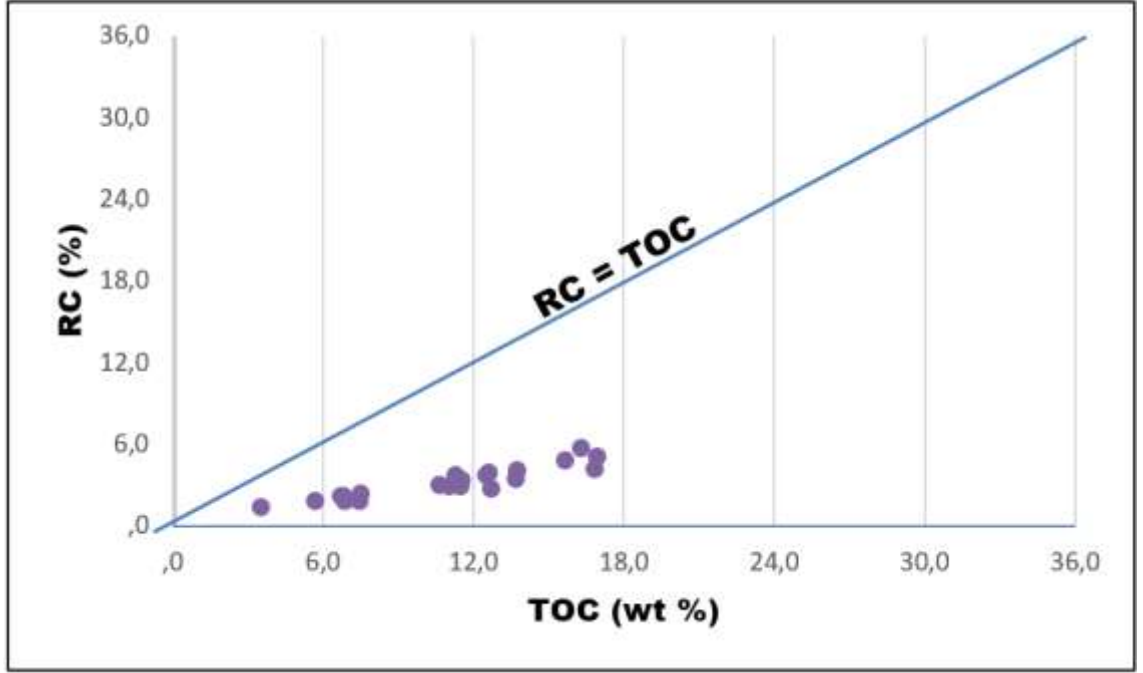
Hunt (1995)'e göre yerli ve göç eden HC'leri ayırt edebilmek için kullanılan şekil 3.15'teki S_1 -TOC grafiğinde incelenen örneklerin dağılımları, üretilen HC'lerin yerli olduğu ve dışardan herhangi bir organik kontaminasyonun olmadığı görülmektedir.



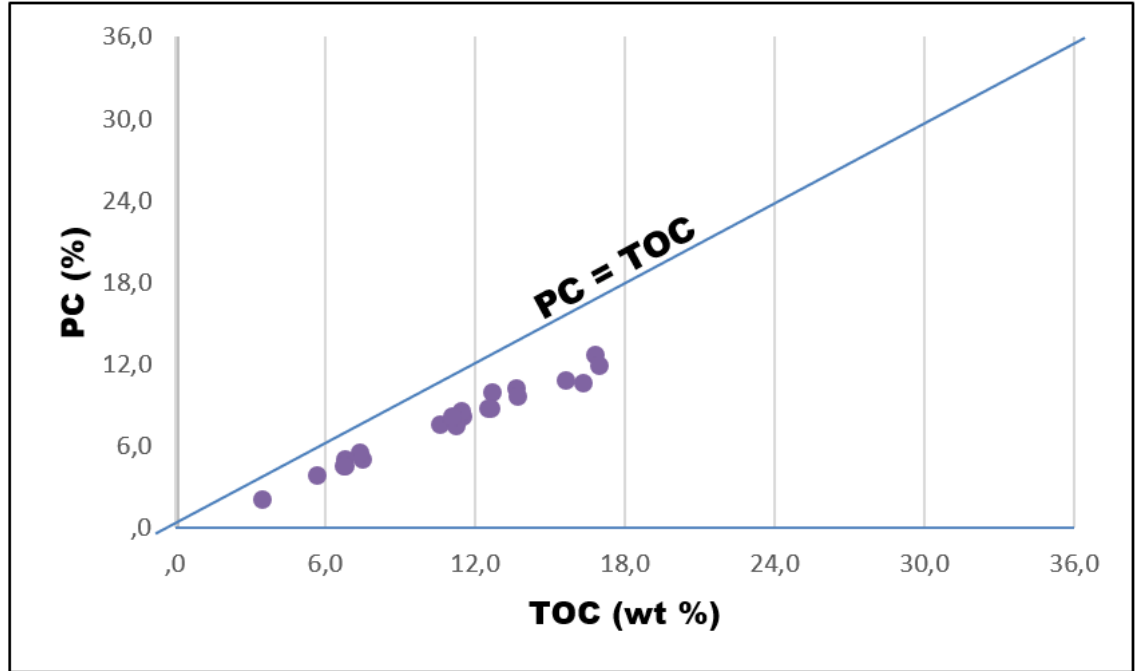
Şekil 3.15 İncelenen örneklerin S_1 (mg HC/ g kaya) - %TOC dağılımı (Hunt 1995)

Johannes vd. (2006), rezidüel karbon (RC), piroliz-analizi sürecinde bozunmaya uğramayan organik olan karbonu ifade ettiğini ve piroliz esnasında elde edilen CO ve CO₂'den ortaya çıkan organik karbonun (ağırlıkça %) toplamını verdiğini belirtmiştir. Çizelge 3.1'deki verilere göre, incelenen örneklerin ortalama %RC değeri %3,23 (%1,40-%5,77) olup şekil 3.16'da (English vd. 2004) sunulan kalıntı karbon eğrisi (TOC=RC) üzerinde yer almamaları, bu örneklerdeki OM'nin henüz HC türetme potansiyelini koruduğunu göstermektedir.

Piroliz Edilebilen Karbon (PC), toplam organik karbonun pirolizle parçalanabilen fraksiyonunu temsil etmektedir. Çizelge 3.1'de sunulan verilere göre, incelenen örneklerin ortalama %PC değeri %7,79 (%2,09-%12,62) olup şekil 3.17'de (English vd. 2004) görüldüğü üzere, bu örneklerin piroliz edilen karbon eğrisinden (TOC=PC) uzakta dağılım göstermemesi yani sınır eğrisine yakın olması, OM'nin henüz HC türetme kapasitesini muhafaza ettiğine işaret etmektedir.



Şekil 3.16 Örneklerin RC (%) - TOC (%) dağılımı - HC türetme durumu
(English vd. 2004)



Şekil 3.17 Örneklerin PC (%) - TOC (%) dağılımı - HC türetme durumu
(English vd. 2004)

3.2.2 Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi

Çalışma sahasından alınan 5 adet bitümlü kayaç örneğinin Fischer Retortunda Piroliz (FRP) yöntemi ile analizi yapılarak belirlenen petrol verimi (orijinal numunelerde) %7,39 - %10,96 arasında (ortalama %9,33) olup üretilebilecek sentetik petrolün ekonomik olarak değerlendirilmesinde; Committee Office of Mineral Resources in China (1987), Liu vd. (2006) ve Tao vd. (2010)'un standartlarına göre iyi ile çok iyi ekonomik potansiyel arasında ancak hakim olarak iyi ekonomik potansiyelde sentetik petrol üretilebileceğini göstermektedir. Çizelge 3.25-3.27'de incelenen örneklerdeki Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi neticesinde (orijinal numunelerde); %81,36-%87,86 arasında değişen kok, %7,39-%10,96 arasında değişen katran, %0,95-%1,87 arasında değişen bozunma suyu, %0,94-%4,67 arasında değişen gaz+kayıp ve %1,08-%2,26 arasında değişen nem içerikleri tespit edilmiştir.

Çizelge 3.25 İncelenen örneklerdeki FRP analiz sonuçları dağılımı

Numune Kodu	BK-3		BK-10		BK-14		BK-15		BK-18	
	Orijinal Numunede	Kuru Numunede	Orijinal Numunede	Kuru Numunede	Orijinal Numunede	Kuru Numunede	Orijinal Numunede	Kuru Numunede	Orijinal Numunede	Kuru Numunede
Kok (%)	84,46	85,48	87,86	89,06	87,39	88,34	81,36	82,46	82,25	84,15
Katran (%)	9,09	9,20	7,39	7,50	8,72	8,82	10,96	11,11	10,52	10,76
Bozunma Suyu (%)	1,06	1,07	0,95	0,97	1,87	1,90	1,68	1,70	1,71	1,75
Gaz+Kayıp (%)	4,20	4,25	2,44	2,47	0,94	0,95	4,67	4,73	3,26	3,34
Toplam (%)	98,81	100,00	98,65	100,00	98,92	100,00	98,67	100,00	97,74	100,00
Nem (%)	1,19	-	1,35	-	1,08	-	1,33	-	2,26	-
Genel Toplam (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelge 3.26 FRP petrol verimine (%) göre ekonomik sınıflandırma limitleri (Committee Office of Mineral Resources in China 1987, Liu vd. 2006 ve Tao vd. 2010)

Fischer Petrol Verimi (%)	Ekonomik Değerlendirme
< 3,5	Zayıf
3,5-5	Orta
5-10	İyi
> 10	Çok iyi

Çizelge 3.27 Örneklerde FRP verimi - ekonomik değerlendirme sınıflandırması

Örnek No; Litoloji; Kalınlık	FİSCHER RETORTUNDA PİROLİZ (FRP) Petrol verimi (% w/w)	Hou (1984), Committee Office of Mineral Resources in China (1987), Liu vd. (2006) ve Tao vd. (2010)'a göre Ekonomik Değerlendirme
BK-3; Bitümlü Marn; 85 cm kalınlık	9,09	İyi ekonomik
BK-10; Bitümlü Marn; 45 cm kalınlık	7,39	İyi ekonomik
BK-14; Bitümlü Şeyl; 500 cm kalınlık	8,72	İyi ekonomik
BK-15; Bitümlü Şeyl; 220 cm kalınlık	10,96	Çok iyi ekonomik
BK-18; Bitümlü Şeyl; 100 cm kalınlık	10,52	Çok iyi ekonomik

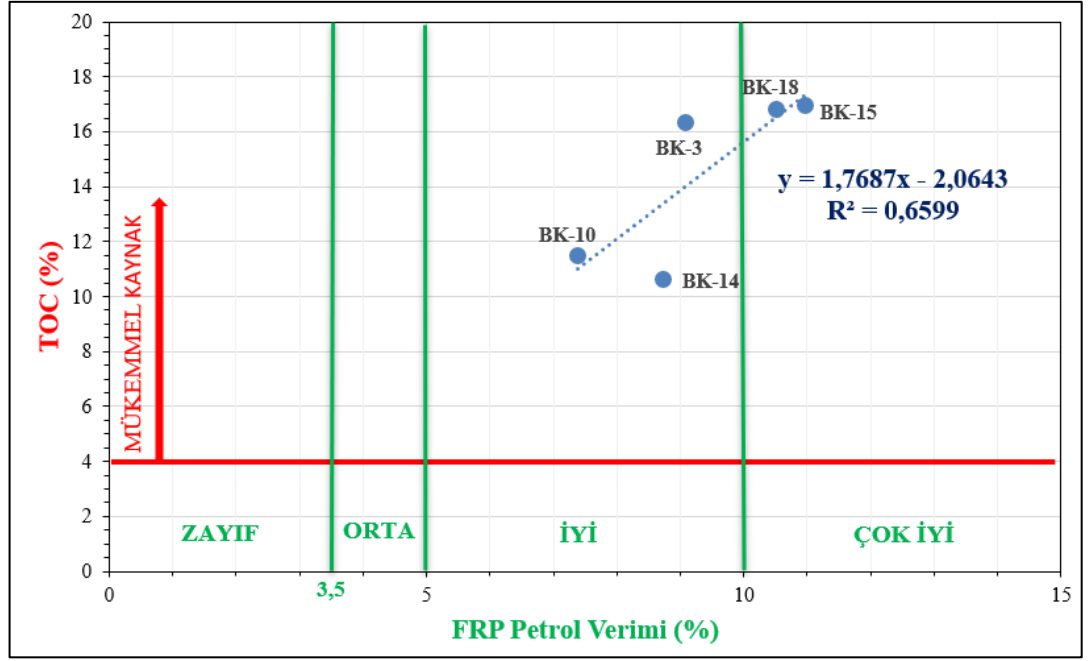
Bölgeden elde edilen numunelerin şekil 3.18 ile çizelge 3.27 ve 3.28’de FRP petrol verimi (%) ile %TOC arasındaki ilişki incelendiğinde, OM içeriği açısından mükemmel kaynak kaya özelliğindeki örneklerden iyi ile çok iyi ekonomik düzeylerde petrol üretim kapasitesi olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra, FRP verimi (%)-TOC (%) arasındaki regresyon analizinde belirlenen 0,66 değeri (r: 0,8123), bu iki parametre arasında çok güçlü pozitif bir korelasyonun varlığına işaret etmekte olup TOC (%) konsantrasyonundaki artışla birlikte FRP (%) petrol veriminde de bir yükseliş gözlemlenmektedir.

Çizelge 3.28 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%)-TOC (%) ilişkisi

Örnek No	⁽¹⁾ FRP Petrol verimi (%)	⁽²⁾ TOC (%)	DEĞERLENDİRME
BK-3	9,09	16,34	Mükemmel kaynak kaya - İyi ekonomik
BK-10	7,39	11,47	Mükemmel kaynak kaya - İyi ekonomik
BK-14	8,72	10,62	Mükemmel kaynak kaya - İyi ekonomik
BK-15	10,96	16,98	Mükemmel kaynak kaya - Çok iyi ekonomik
BK-18	10,52	16,83	Mükemmel kaynak kaya - Çok iyi ekonomik

(1) FRP Petrol verimi (%), çizelge 3.27’ye göre değerlendirilmiştir.

(2) TOC (%), çizelge 3.2 ve 3.3’e göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3.18 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) - TOC (%) dağılımı

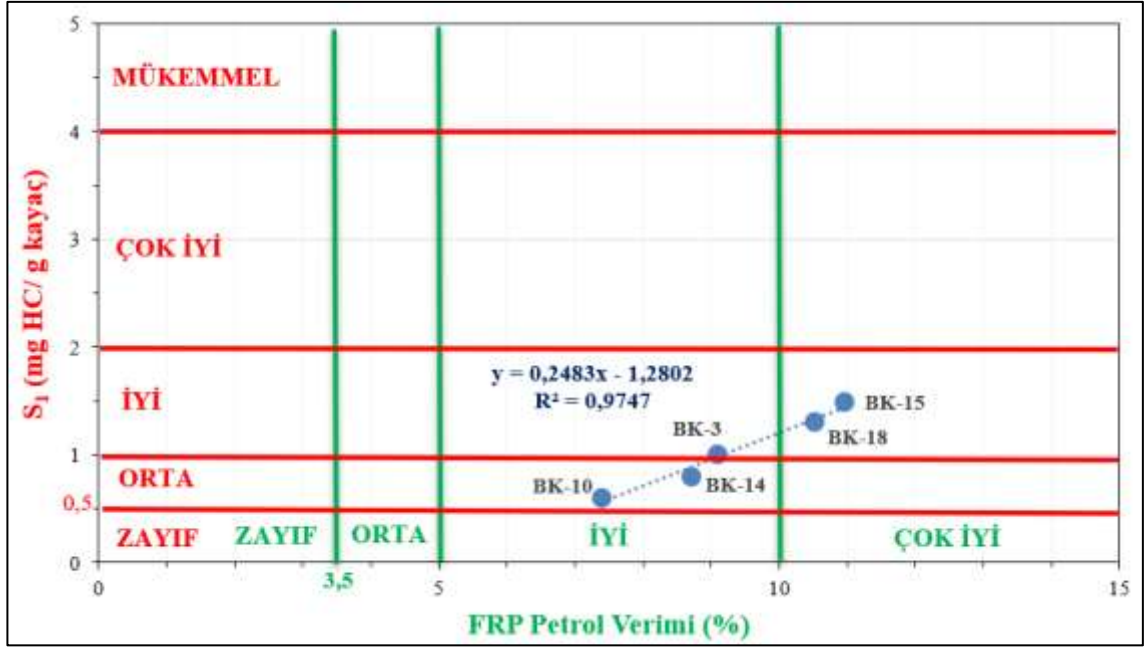
Çizelge 3.27 ve 3.29 ile şekil 3.19'da sunulan örneklerin Fischer Retortu Pirolizi (FRP) petrol verimi (%) ile S_1 parametresi (mg HC/g kayaç) arasındaki ilişki analiz edildiğinde, orta-iyi petrol potansiyeline sahip kaynak kaya düzeyindeki örneklerden iyi-çok iyi ekonomik seviyede petrol üretilebileceği belirlenmiştir. Buna ek olarak, FRP petrol verimi (%) - S_1 (mg HC/g kayaç) arasındaki regresyon analizinde hesaplanan 0,98 değeri ($r: 0,9873$), bu iki parametre arasında oldukça güçlü pozitif bir korelasyonun varlığını göstermektedir. Genel bir eğilim olarak, S_1 (mg HC/g kayaç) değerindeki artışla birlikte FRP petrol verimi de (%) bir yükseliş sergilemektedir.

Çizelge 3.29 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) - S_1 (mg HC/ g kayaç) ilişkisi

Örnek No	(1) FRP Petrol verimi (%)	(2) S_1 (mg HC/ g kayaç)	DEĞERLENDİRME
BK-3	9,09	1,00	İyi petrol potansiyeli – İyi ekonomik
BK-10	7,39	0,60	Orta petrol potansiyeli – İyi ekonomik
BK-14	8,72	0,80	Orta petrol potansiyeli – İyi ekonomik
BK-15	10,96	1,49	İyi petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
BK-18	10,52	1,30	İyi petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik

(1) FRP petrol verimi (%), çizelge 3.27'ye göre değerlendirilmiştir.

(2) S_1 (mg HC/ g kayaç), çizelge 3.17 ve 3.18'e göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3.19 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) - S_1 (mg HC/ g kayaç) dağılımı

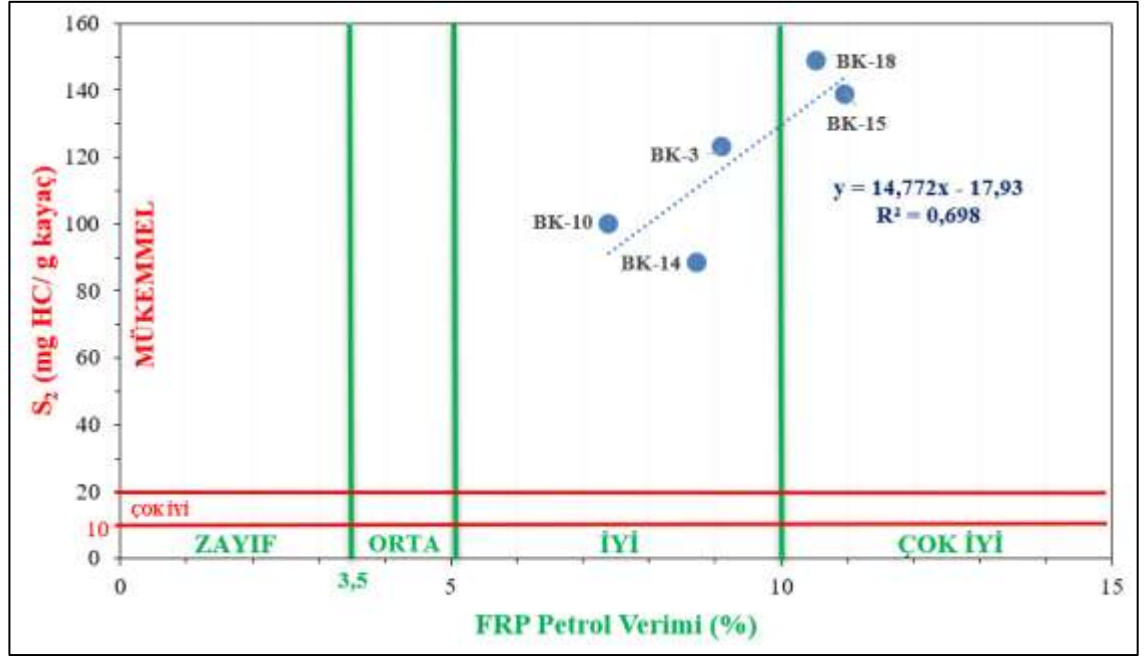
Şekil 3.20 ile çizelge 3.27 ve 3.30’da incelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) - S_2 (mg HC/ g kayaç) ilişkileri incelendiğinde, bölgedeki petrol potansiyeli açısından mükemmel kapasiteye işaret eden kaynak kayadan iyi ile çok iyi ekonomik düzeyde petrol üretim potansiyeli görülmüştür. Ayrıca, FRP petrol verimi (%) - S_2 (mg HC/ g kayaç) korelasyonunda 0,69 (r : 0,8355) değeri bulunmuş olup çok güçlü pozitif korelasyonu olması nedeniyle S_2 (mg HC/ g kayaç) değeri yükseldikçe %FRP petrol verimi artar.

Çizelge 3.30 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%) - S_2 (mg HC/ g kayaç) ilişkisi

Örnek No	(1) FRP Petrol verimi (%)	(2) S_2 (mg HC/ g kayaç)	DEĞERLENDİRME
BK-3	9,09	123,09	Mükemmel petrol potansiyeli – İyi ekonomik
BK-10	7,39	100,26	Mükemmel petrol potansiyeli – İyi ekonomik
BK-14	8,72	88,62	Mükemmel petrol potansiyeli – İyi ekonomik
BK-15	10,96	138,96	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
BK-18	10,52	149,00	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik

(1) FRP Petrol verimi (%), çizelge 3.27’ye göre değerlendirilmiştir.

(2) S_2 (mg HC/ g kayaç), çizelge 3.17 ve 3.20’ye göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3.20 FRP petrol verimi (%)-S₂ (mg HC/ g kayaç) dağılımı

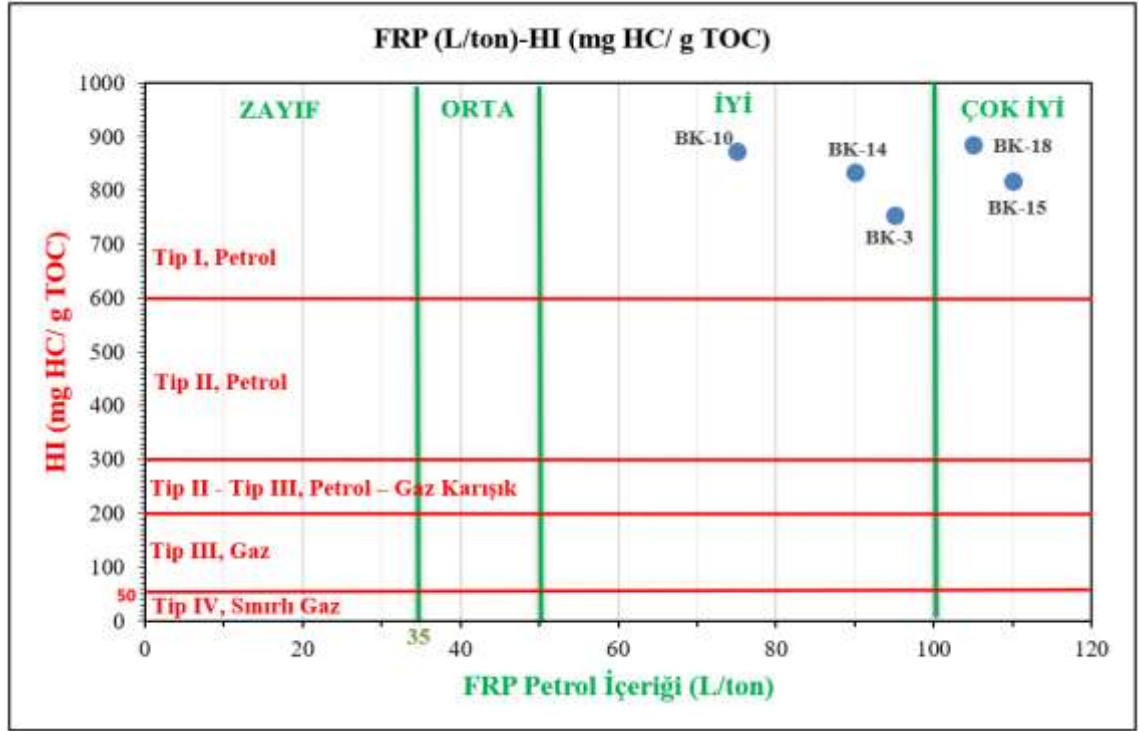
Şekil 3.21 ve çizelge 3.27 ve 3.31’de incelenen örneklerin %FRP petrol verimi-HI ilişkisi incelendiğinde, bölgedeki Tip I kerojen kaynak kayanın petrol üretme eğilimli olduğuna ve iyi-çok iyi ekonomik düzeyde petrol üretilebileceği belirlenmiştir. FRP-HI arasında çok zayıf korelasyon olması nedeniyle doğrusal ilişki kurulamamıştır.

Çizelge 3.31 İncelenen örneklerin FRP petrol verimi (%)-HI (mg HC/ g TOC) ilişkisi

Örnek No	(1) FRP petrol verimi (L/ton)	(2) HI (mg HC/ g TOC)	DEĞERLENDİRME
BK-3	9,09	753	Tip I/Petrol – İyi ekonomik
BK-10	7,39	874	Tip I/Petrol – İyi ekonomik
BK-14	8,72	834	Tip I/Petrol – İyi ekonomik
BK-15	10,96	818	Tip I/Petrol – Çok iyi ekonomik
BK-18	10,52	885	Tip I/Petrol – Çok iyi ekonomik

(1) FRP Petrol verimi (%), çizelge 3.27’ye göre değerlendirilmiştir.

(2) HI (mg HC/ g TOC), çizelge 3.6 ve 3.7’ye göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3.21 FRP petrol verimi (%)-HI (mg HC/ g TOC) dağılımı

Çalışma sahasında incelenen örneklerdeki Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi neticesinde elde edilen petrol verimi (%) ile %TOC, S_1 (mg HC/ g kayaç) ve S_2 (mg HC/ g kayaç) ilişkisi değerlendirildiğinde, TOC, S_1 ve S_2 değerleri ile FRP petrol verimi arasında çok güçlü pozitif korelasyon ilişkisi gözlendiği, TOC, S_1 ve S_2 değerleri arttıkça bitümlü kayacın içereceği petrol veriminin de artacağı tespit edilmiştir.

3.2.3 Özütleme analizi

Noble (1991), OM'ce zengin bitümlü kayalarda bulunan bitümün (S_1), metanol, kloroform vb. organik çözücülerde çözündüğünü ve bu fraksiyonun, sübsidans ve termal olgunlaşma süreçleri sonucunda ana kayadan atılamayan in-situ organik bileşiklerden meydana geldiğini ifade etmiştir.

Tissot ve Welte (1984) ile Noble (1991), TOC içeriği %1-2'nin üzerinde olan bitümlü şeyllerde serbest S_1 -bitüm analizinin uygulanmasıyla daha anlamlı sonuçlar elde edildiğini belirtmişlerdir. Buna karşın, düşük TOC değerine sahip OM'lerin ekonomik

düzeyde petrol potansiyeli taşımaması nedeniyle ekstraksiyon/özütme analizine gerek duyulmaksızın, bitümlü kayaçların OM miktarı, tipi ve olgunluk seviyesi gibi temel jeokimyasal parametrelerine Rock-Eval piroliz analizleri aracılığıyla daha pratik bir şekilde ulaşılabileceği öngörülmektedir.

Özütme analizinde, bitümlü kayaç bünyesinde bulunan serbest HC'lerden meydana gelen bitüm (S_1), bir ekstraksiyon düzeneği vasıtasıyla çözücü damıtma metoduyla ayrıştırılmaktadır. Elde edilen doymuş ve aromatik HC fraksiyonları, GC ve GC-MS analizleri için uygun hale getirilmektedir. Bu bağlamda, çalışma alanından temin edilen 4 adet bitümlü kayaç örneğinin içerdiği petrolün ayrıştırılması amacıyla özütme analizi uygulanmıştır. Gerçekleştirilen bu özütme analizleri neticesinde; BK-1 örneğinden toplam ekstrakt miktarı 0,18669 gram (3.018 ppm), BK-6 örneğinden toplam ekstrakt miktarı 0,29963 gram (4.040 ppm), BK-15 örneğinden toplam ekstrakt miktarı 0,09709 gram (1.215 ppm) ve BK-19 örneğinden toplam ekstrakt miktarı 0,21641 gram (2.806 ppm) olarak tespit edilmiştir.

3.2.4 Gaz kromatografi (GC) analizi

İncelenen 4 adet numunede (BK-1, BK-6, BK-15 ve BK-19); sedimanın çökelme ortamı, HC bileşiklerinin dağılımları, OM tipi, termal olgunluğu, biyolojik bozuşma ile ilgili karbonların pik boyları ve dağılımlarına bakılarak nitel ve nicel olarak değerlendirmelerde bulunabilmek için çizelge 3.32'de GC analizi gerçekleştirilmiştir.

GC'deki n-alkanlar incelenerek, Pr/Ph, CPI, izoprenoidler / n-alkanlar oranlarına yönelik Pr/Ph - CPI, Pr/nC₁₇ - Ph/nC₁₈ diyagramları yorumlanmıştır.

Çizelge 3.32 Çökelme ortamının yorumlanmasında halkasız biyomarkerler
(Peters ve Moldowan 1993)

Bileşen	Biyolojik Köken	Ortam
nC ₁₅ , nC ₁₇ , nC ₁₉	Alg	Göl, deniz
nC ₁₅ , nC ₁₇ , nC ₁₉	Gloeocapsamorpha prisca (?)	Ordovisyen
nC ₂₇ , nC ₂₉ , nC ₃₁	Yüksek bitki	Karasal
nC ₂₃ -nC ₃₁ (tek)	Denizel olmayan alg	Göl
2-metildokosan	Bakteri	Aşırı tuzlu
Pristan/fitan (düşük)	Phototrop, Archaeobacteria	İndirgen-anoksik, yüksek tuzluluk
2, 6, 10, 15, 19-pentametilheptakosan	Archaeobacteria	Aşırı tuzlu
2, 6, 10, trimetil-7-(3-metil-butil)-dodekan	Yeşil alg	Aşırı tuzlu
Botryococcan	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Göl/acı su
16-dimetil-Botryococcan	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Göl/acı su
Orta-zincirli monometil alkanlar	Cyanobacteria	Sıcak kaynaklar, deniz

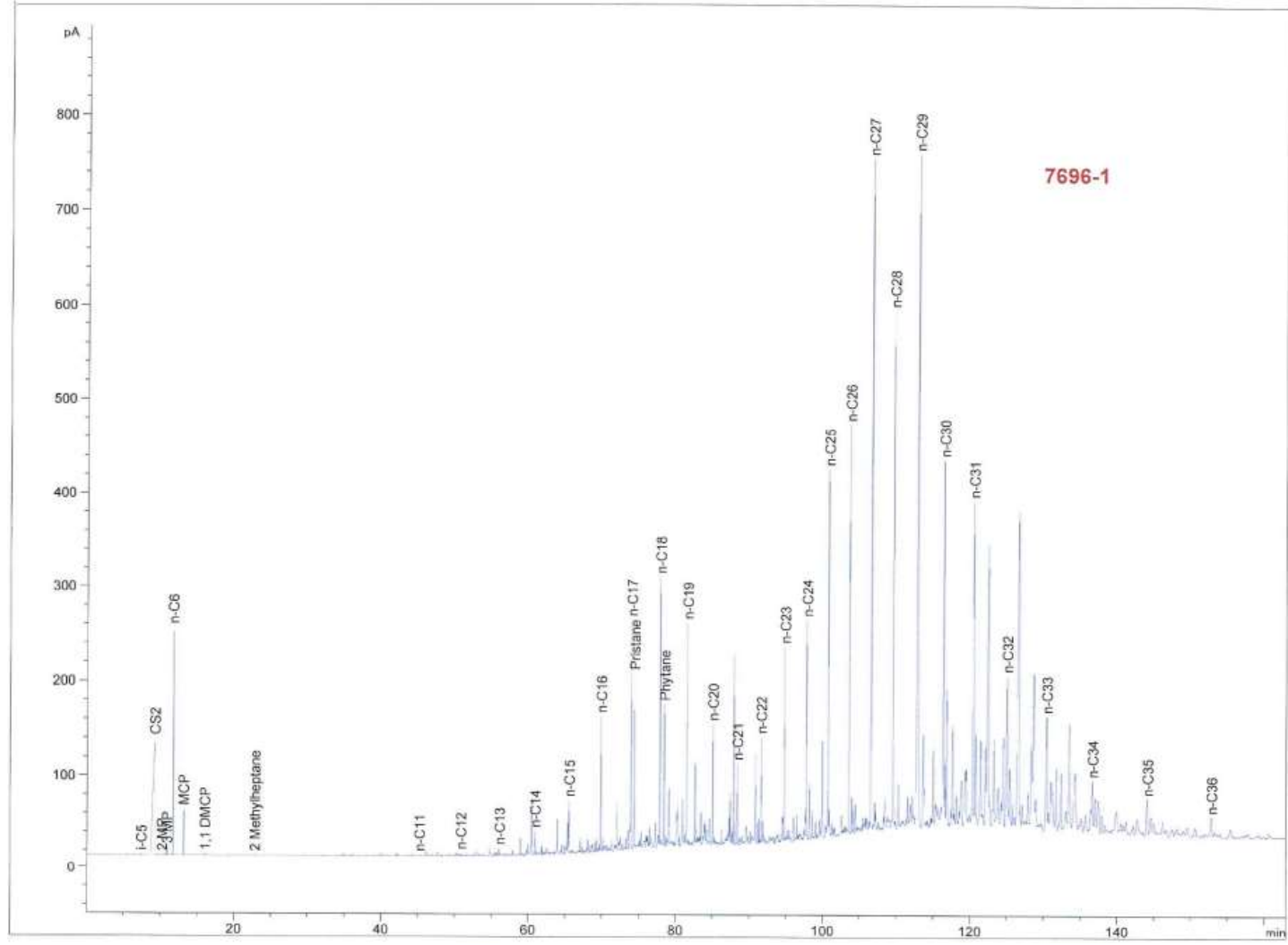
3.2.4.1 n-Alkan dağılımları

Çökelme ortamının yorumlanmasında, OM tipi, biyolojik bozuşma ve termal olgunluk değerlendirmelerinde bulunabilmek için GC'deki n-alkanların dağılımı incelenmektedir.

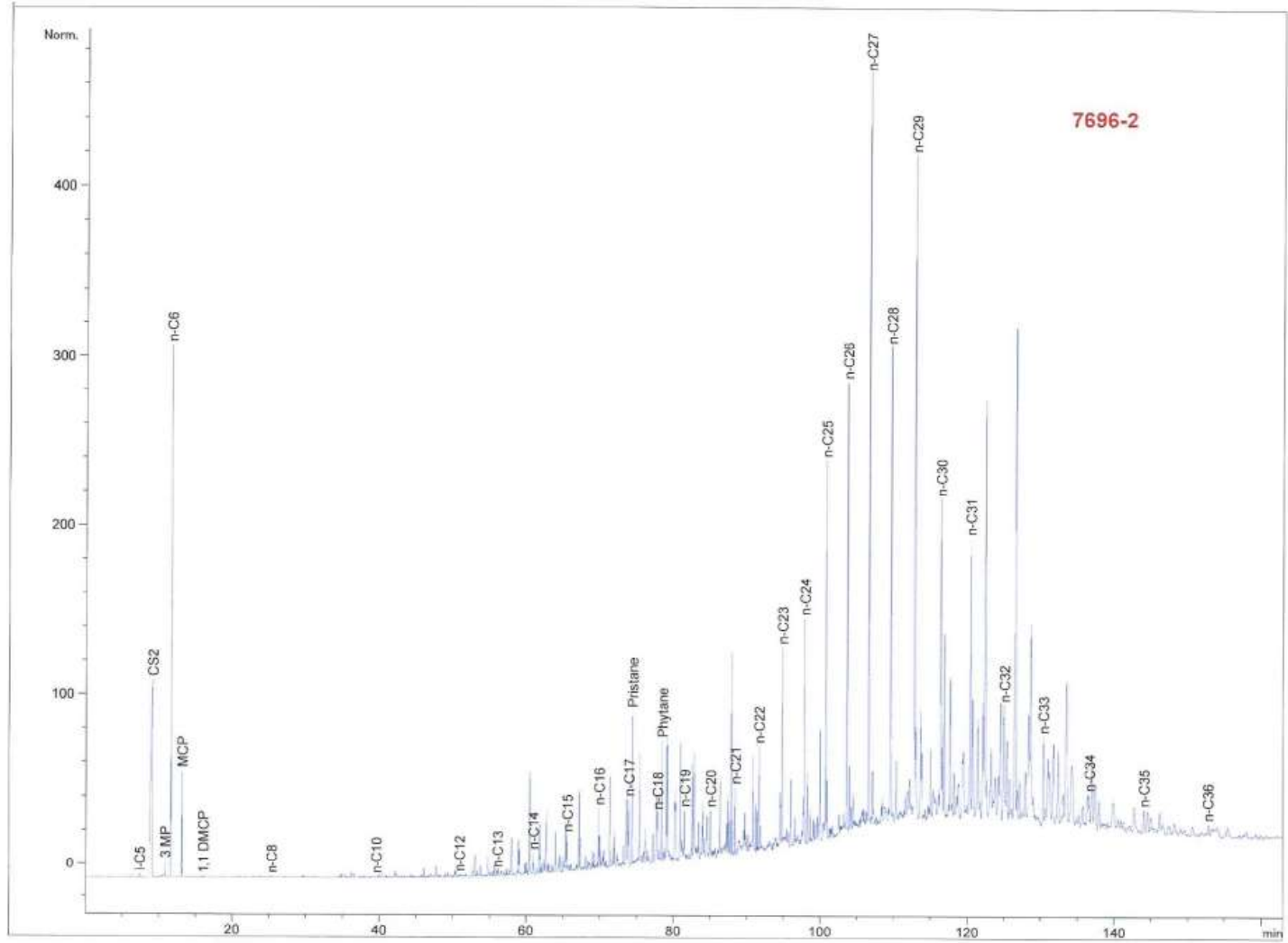
Çizelge 3.32'de yer alan kimyasal bileşenler, köken ve çökelim ortamına göre belirlenen sınıflandırma dikkate alındığında, şekil 3.22-3.25'deki GC'lerde C₂₃, C₂₅, C₂₇ ve C₂₉ piklerinin diğerlerine göre genellikle yüksek olması nedeniyle çökelim ortamına karadan yüksek bitki taşımının olduğunu yansıtır (Peters ve Moldowan 1993).

GC'lerde C₁₄-C₁₈ aralığında normal alkan dağılımlarındaki maksimum piklerin gözlenmesi halinde, kaynak kayadaki OM tipinin baskın algal/bakteriyel olduğunu vurgulamışlardır (Bourbonniere ve Meyers 1996, Peters vd. 2005, Varandas da Silva vd. 2008). Eğer GC dağılımında C₂₅-C₃₁ aralığındaki C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ gibi tek karbon numaralı yüksek moleküler ağırlıklı n-alkanların pikleri baskın ise (Tissot ve Welte 1984, Waples 1985), GC'lerdeki çift merkezli (biomodal) ya da nC₂₃-nC₃₀ dizilimine doğru yükselen kavisli n-alkanlar dağılımı görülüyorsa çökelim ortamına karadan yüksek bitki taşımını gösterdiği belirtilmiştir. Moldowan vd. (1985), GC dağılımında kısa zincirli n-alkanlar (<C₂₀) baskın ise çökelim ortamında denizel alg ve mikroorganizmaların bulunabileceğine değinmiştir.

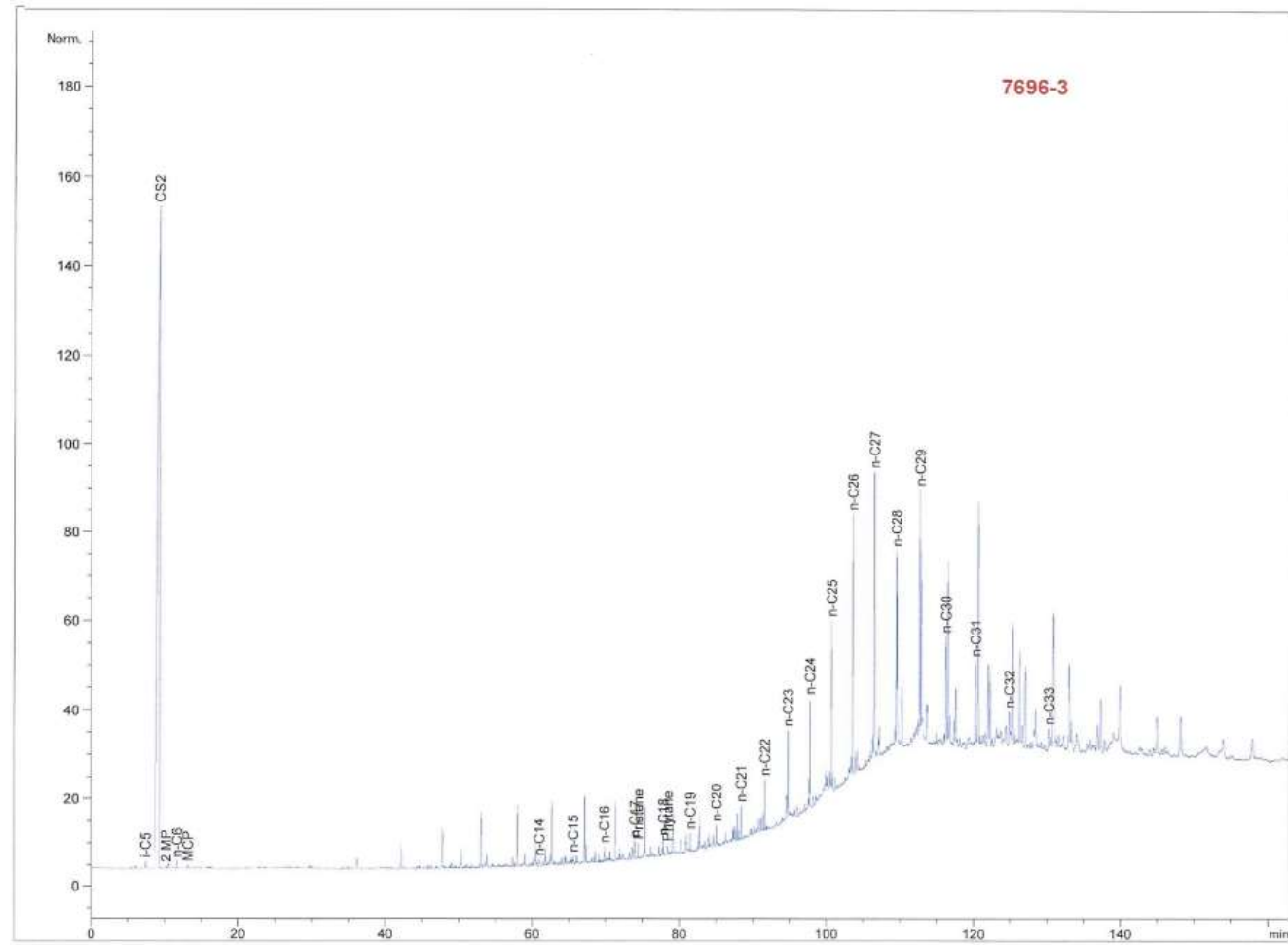
Şekil 3.22-3.25'te görüldüğü üzere, incelenen örneklerin unimodal n-alkan dağılımına sahip olduğu, tek karbon numaralı yüksek moleküler ağırlıklı n-alkanların nC_{23} - nC_{30} dizilimine doğru yükselen kavisli bir n-alkan dağılımı olmasından dolayı çökelim ortamına karasal yoğun bitki kaynağı taşınımına işaret etmektedir. C_{20} - C_{31} arasındaki karbonların dağılımı; C_{20} 'den önce yer alan karbon diziliminden daha yüksek pikler vermesi durumunda çökelim ortamındaki kerojenin Tip I ve Tip III olabileceğini, C_{20} 'den daha küçük n-alkanların C_{20} 'den sonraki karbon dizilimindeki piklerden daha baskın olması durumunda ise Tip II kerojen olduğunu gösterir (Tissot ve Welte 1984). Bu nedenle, çalışma sahasında incelenen örneklerde C_{20} - C_{31} arasındaki karbonların diziliminin dağılımının, C_{20} 'den önceki karbon dizilimi dağılımından daha yüksek piklere sahip olmasından dolayı çökelim ortamındaki kerojenin Tip I'i yansıttığı söylenebilir.



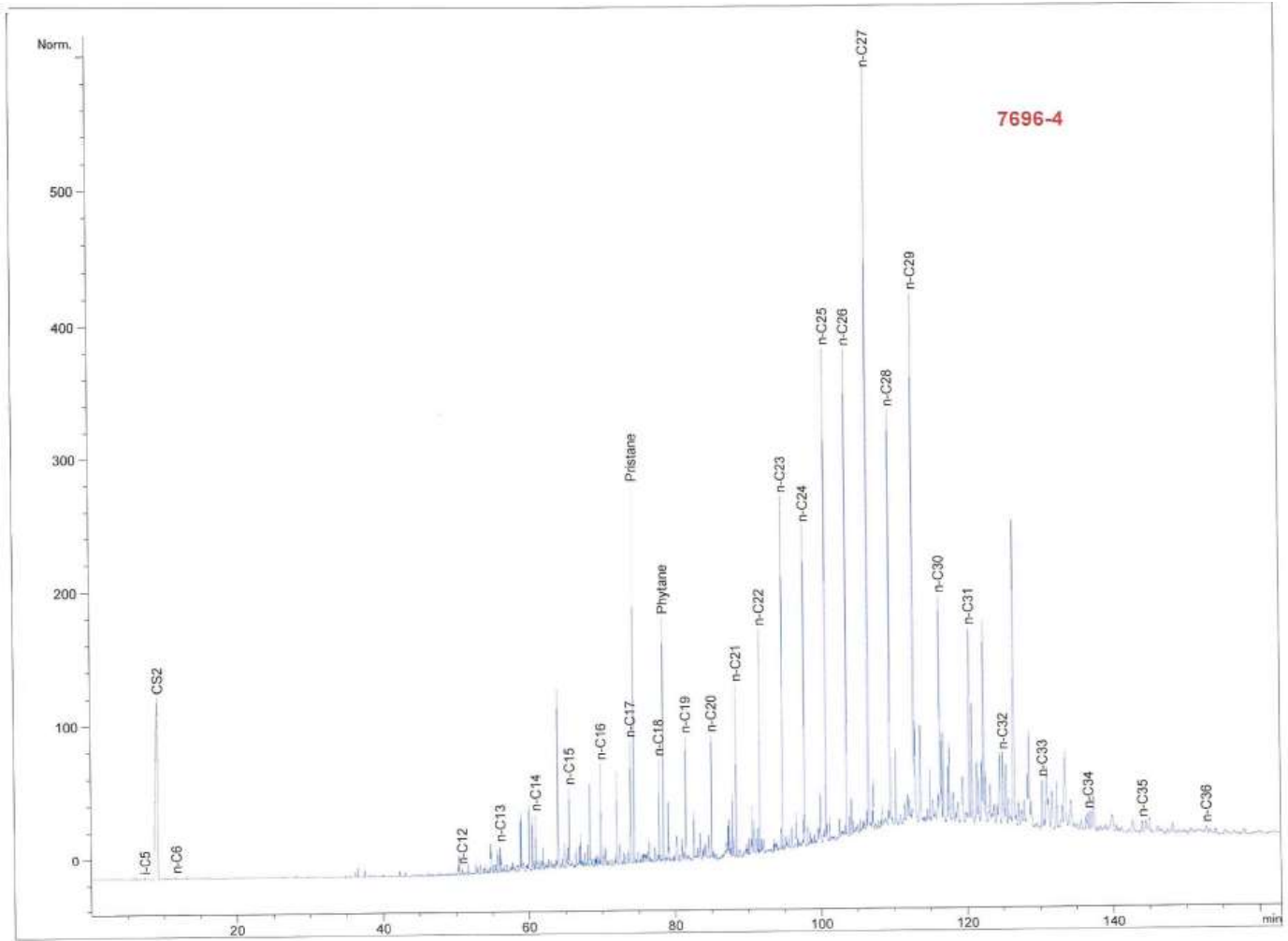
Şekil 3.22 BK-1 no.lu örneğin GC'si



Şekil 3.23 BK-6 no.lu örneğin GC'si



Şekil 3.24 BK-15 no.lu örneğin GC'si



Şekil 3.25 BK-19 no.lu örneğin GC'si

$\sum(nC_{21}-nC_{31}) / \sum(nC_{15}-nC_{20})$ oranının >1 ise **mumsuluk** değerinin yükseldiğini ve ortama karasal OM taşımının olduğunu vurgulamışlardır (Rieley vd. 1991, Bourbonniere ve Meyers 1996, Jaffe vd. 2001). Bu oran, GC'lerde BK-1 numunesinde 6,67, BK-6 numunesinde 16,95, BK-15 numunesinde 21,07 ve BK-19 numunesinde 8,68 olarak hesaplanmış ve bu değerlerin >1 olmasından dolayı çökelim ortamına karasal OM girdisini yansıtmaktadır.

TAR değeri karasal kökenli n-alkanlar/ sucul kökenli n-alkanlarının oranının >1 olması halinde, diğer bir ifadeyle tek karbon no.lu $C_{27}+C_{29}+C_{31}$ uzun zincirli n-alkanların toplamının, kısa zincirli $C_{15}+C_{17}+C_{19}$ tek karbon no.lu n-alkanlar toplamına oranlamasının 1'den büyük olması durumunda, çökelim ortamına karadan yüksek bitkili kaynak girdisini yansıttığı belirtilmiştir (Rieley vd. 1991, Bourbonniere ve Meyers 1996, Jaffe vd. 2001). Çalışma sahasında incelenen örneklerde TAR değerleri BK-1 numunesinde 6,81, BK-6 numunesinde 15,86, BK-15 numunesinde 19,37 ve BK-19 numunesinde 6,95 değeri hesaplanmış, bunların >1 olması durumunun çökelim ortamına karasal yüksek bitki girdisini desteklemektedir.

Koralay (2018), $n-C_{17}/n-C_{31}$ oranının <1 olması durumunun çökelim ortamına karasal OM girdisini gösterdiği belirtilmiştir. İncelenen örneklerde $n-C_{17}/n-C_{31}$ oranları; BK-1 numunesinde 0,28, BK-6 numunesinde 0,12, BK-15 numunesinde 0,13 ve BK-19 numunesinde 0,36 değerleri hesaplanmış, bu değerler çökelim ortamına karasal OM girdisini göstermektedir.

Bazı araştırmacılar, anoksik redoks koşullarında GC'lerdeki $C_{20}-C_{30}$ dizilimindeki çift karbon numaralı n-alkanların diğerlerine göre pik yüksekliklerinin baskın olmadığı belirlendiğinden çökelim ortamının anoksik indirgen koşullarında karbonat veya evaporitler ile ilişkili olmadığı şeklinde yorumlamışlardır (Palacas 1984, Tissot ve Welte 1984, Hunt 1995, Behrens vd. 1998).

3.2.4.2 Pristan/Fitan oranı

Peters ve Moldowan (1993), fototrofik organizmalarda bulunan klorofil yan zincirinden fitilden meydana gelen pristan (Pr) / fitan (Ph) oranının analiziyle depolanma ortamındaki oksik-disoksik-anoksik-öksinik gibi redoks şartlarına yönelik yorum yapılabileceğini ifade etmişlerdir. Anoksik redoks koşullarının hakim olduğu çökelim ortamlarında fitilin yan zinciri hidrolize uğrayarak kopar ve fitolü oluşturur ve bu fitolün indirgenmesiyle fitan meydana gelir. Oksik koşulların hüküm sürdüğü çökelim ortamlarında ise fitol, pristana dönüşür. Didyk vd. (1978), özellikle yüksek porfirin ve sülfür içeriğine sahip çökelim ortamlarında $Pr/Ph < 1$ olması durumunda anoksik çökelme koşullarının, 1'den yüksek olması durumunda ise oksik ortam koşullarının geçerli olduğunu belirtmişlerdir

Bunun yanı sıra, Pr/Ph oranı OM içeren kaynak kayanın çökelim ortamı ve olgunluğu hakkında bilgi verebilmektedir. Volkman ve Maxwell (1986), düşük ısısal olgunluk derecesinde olan çökelim ortamında, paleoortam belirlemede Pr/Ph oranının kullanılmamasını önermektedir. Peters ve Moldowan (1993), çökelim ortamı termal olgunluk derecesinin petrol penceresinde ise Pr/Ph oranının 3'ten büyük olması durumunda yükseltgen-oksik durumda karasal OM girdisini vurguladığını, Pr/Ph oranı 0,6'dan düşük ise anoksik indirgen çok tuzlu ortam olduğunu, Pr/Ph 0,8 ile 2,5 aralığında olması durumunda, ilave destekleyici jeokimyasal verilerin bulunmaması halinde bu oranın paleoortam belirteci olarak değerlendirilmemesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Pr/Ph oranı 1'den düşükse ortamın anoksik olduğunu, Pr/Ph 1'den büyükse ise çökelim ortamının oksik koşullara sahip olduğunu vurgulamışlardır (Didyk vd. 1978, Tissot ve Welte 1984).

Bu kapsamda bahsedilen bilgiler ile çizelge 3.33 ve şekil 3.22-3.25'teki grafik verilerine göre, çalışma sahasında incelenen örneklerin Pr/Ph oranları; BK-1 numunesinde 1,19, BK-6 numunesinde 1,26, BK-15 numunesinde 1,49 ve BK-19 numunesinde 1,54 değerleri hesaplanmış olup söz konusu oranların 1'den büyük olmasından dolayı çökelim ortam redoks şartlarının yükseltgen oksik olduğu anlaşılmıştır.

3.2.4.3 Karbon tercih indeksi (CPI)

Tek/çift rakamlı karbon n-alkanlarının baskınlığına işaret eden Karbon Tercih İndeksi (CPI) ile çökelme ortamına, OM tipine ve termal olgunluğa yönelik yorumlama yapılabilmektedir. Bu çalışmada, tek karbon numaralı n-alkanların, çift numaralı n-alkanlara oranını gösteren CPI'nın tespit edilmesinde Bray ve Evans (1961)'in geliştirdiği formül kullanılmaktadır:

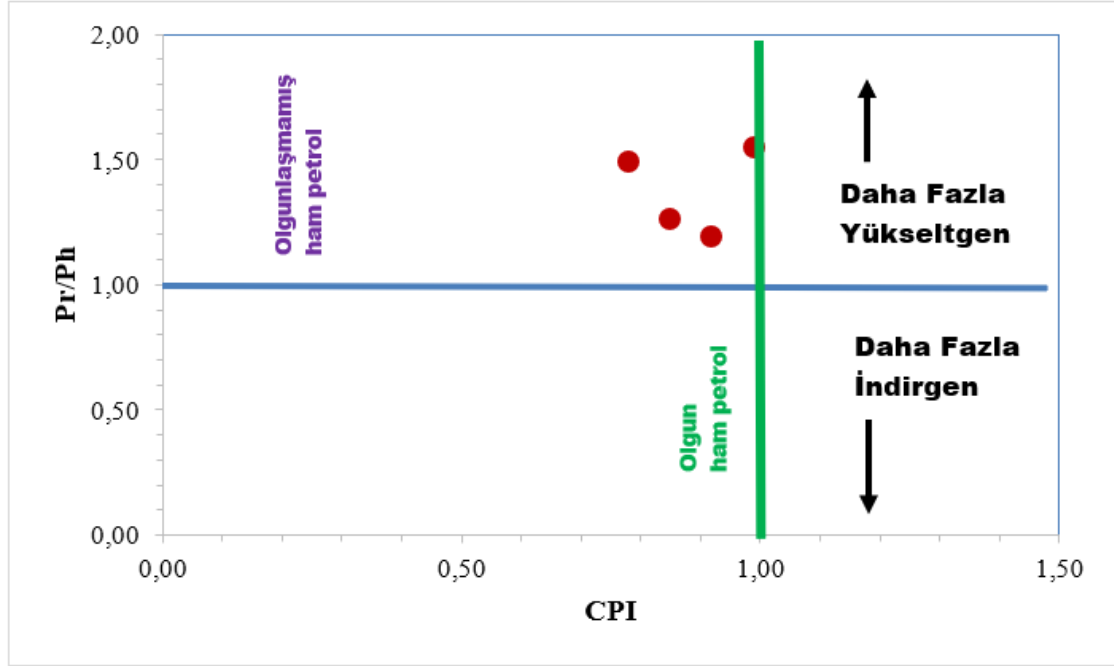
$$\text{CPI}_{(16-24)} = (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + nC_{21} + nC_{23}) / (nC_{16} + nC_{18} + nC_{20} + nC_{22} + nC_{24})$$

Çökelim ortamında CPI 1'den küçükse çift rakamlı, CPI 1'den büyükse tek rakamlı karbon baskınlığına işaret etmektedir. Sarı (2014), genellikle bitümlerde tek rakamlı n-alkan baskınlığının olduğunu vurgulamıştır. Waples (1985), OM'nin termal olgunluk derecesinin yükselmesi ile CPI değerinin 1'e yakın değerler verdiğini ifade etmiş buna karşın CPI'nın bir veya bir değerine yakın olması durumunun kaynak kayanın olgun derece olabileceğinin göstergesi olarak her zaman ele alınmaması gerektiği vurgulanmıştır (Peters ve Moldowan 1993).

Çalışma sahasında incelenen örneklerin CPI değerleri; BK-1 numunesinde 0,92, BK-6 numunesinde 0,85, BK-15 numunesinde 0,78 ve BK-19 numunesinde 0,99 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.33 ve Şekil 3.22-3.25). Bu veriler incelendiğinde, tüm örneklerin CPI<1 olması ortamın olgunlaşmamış safhada olduğunu gösterirken Waples (1985)'e göre BK-1 ve BK-19 örneklerinin CPI değerlerinin 1'e yakın değerde olması nedeniyle bu iki örnek için olgunlaşmış safhaya geçiş aşamasında olduğuna işaret ederken, buna karşın bölgeye ait örnekler şekil 3.26'daki Pr/Ph-CPI diyagramında incelendiğinde, örneklerin tamamının olgunlaşmamış fazda oksijenli yükseltgen ortamda çökeldiği anlaşılmıştır.

CPI <1 olduğu haller ender olup bu değerlerin karbonat veya çok tuzlu ortamlarla ilişkili HC'larda (bitüm, petrol) görüldüğü belirtilmiştir (Tissot ve Welte 1984, Peters ve Moldowan 1993). Dolayısıyla, CPI değerleri incelenen örneklerde <1 olmasından dolayı

ortamın tuzluluğunu ve çalışma sahasında yer alan bitümlü marnlardaki karbonat ile ilişkilendirilebileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 3.26 Örneklerin Pr/Ph–CPI dağılımlarına göre olgunlaşma-redoks şartları (Waples 1985 ve Akinlua vd. 2007’den değiştirilerek)

3.2.4.4 İzoprenoid/n-alkan oranları

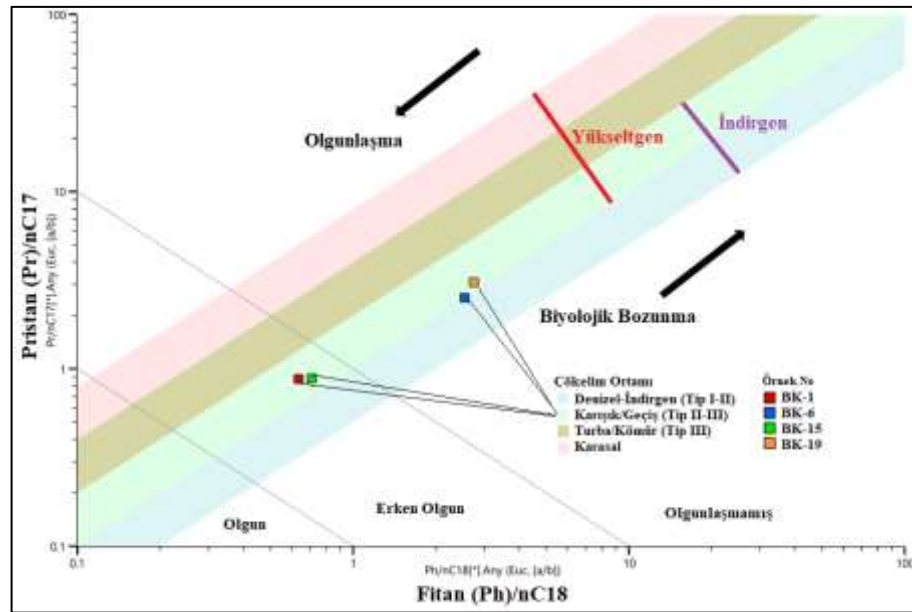
GC’lerdeki analizlerde izoprenoidler/n-alkanlar oranları ile özellikle izoprenoidlerle yan yana olan n-alkanlar değerlendirilmektedir. nC_{17} ile Pristan, nC_{18} ile ise fitan çift pikler gibidir. Ayrıca $Pr/nC_{17}-Ph/nC_{18}$ oranları, petrol korelasyon çalışmalarında kullanılabilir jeokimyasal parametrelerdir. Yüksek pristan konsantrasyonuna sahip örnekler, yükseltgen oksijenli bir kaynak ortamını yansıtırken, yüksek fitan konsantrasyonu ise anoksik bir kaynak ortamını gösterir.

Termal olgunlaşma derecesinin yükselmesinden dolayı ayrışma/bozuşma ile kerojenden n-alkanların serbest kalma durumu artar ve izoprenoid/n-alkan oranı azalır (Tissot ve Welte 1984, Hunt 1995). Ayrıca Şekil 3.27 ve 3.28’de $Pr/nC_{17}-Ph/nC_{18}$ grafiğinde incelenen örneklerin dağılımlarına göre, çökelim ortam değerlendirmesi yapılır.

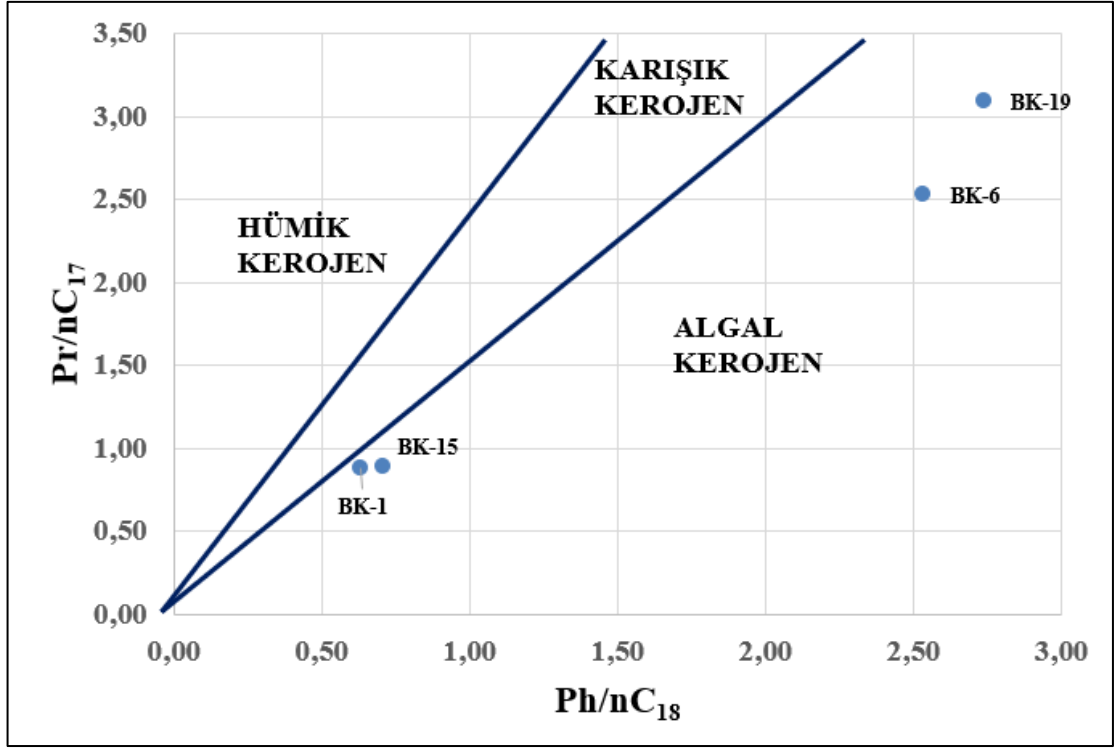
Çizelge 3.33 ve şekil 3.27’de incelenen örneklerin Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} diyagramındaki dağılımlarına göre, tüm örneklerin indirgen-yükseltgen karışık-geçiş Tip II-III kerojen içeren ortamlarda çökeldiği belirlenmiştir. Şekil 3.27’de BK-6 ve BK-19 örneklerinde biyolojik bozuşmanın etkisinin yüksek oranda olduğu çünkü oksijenli ortamlarda aerobik bakteriler genellikle izoprenoidlerden önce n-alkanlara saldırır yani C_{17} ve C_{18} alkanlarının tüketilmesi nedeniyle Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} oranları BK-6 ve BK-19’da diğer örneklerle göre daha yüksektir. Dolayısıyla, BK-1 ve BK-15 örneklerinin diğerlerine göre biyolojik bozuşma etkisinin daha az görüldüğü erken olgun safhada olduğu değerlendirilmektedir. Şekil 3.28’de Chaula vd. (1987)’nin Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} diyagramına göre ise tüm örnekler algal tipli kerojene işaret etmektedir.

Çizelge 3.33 Örneklerin Pr / Ph , CPI ve $Pr / nC_{17} - Ph / nC_{18}$ verileri

Örnek No	Pr/Ph	CPI	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}
BK-1	1,19	0,92	0,88	0,63
BK-6	1,26	0,85	2,53	2,53
BK-15	1,49	0,78	0,89	0,71
BK-19	1,54	0,99	3,09	2,74



Şekil 3.27 Örneklerin Pr / nC_{17} - Ph / nC_{18} verileri (Petersen vd. 2001’den değiştirilerek)



Şekil 3.28 İncelenen örneklerin Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} dağılımına göre kerojen tipi (Chaula vd. 1987)

3.2.5 Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) analizi

Noble (1991), tortul kayalarındaki OM'nin organik jeokimyasal bileşenlerinin yorumlanabilmesi için GC-MS analizlerinin kullanıldığını belirtmiştir. Biyomarker mikro/makro fosillerini oluşturan canlı organizmaların organik molekülleri çok az değişime uğrayarak veya değişmeden ortama çökelen organik bileşiklerden oluşan karbon strüktürleri şeklinde ifade edilmiştir. Ayrıca, organik bileşenli biyomarkerlerin bazıları ise ortamdaki gömülme nedeniyle yükselen ısısal reaksiyonlar neticesinde sıcaklık değişimine ve sıcaklığa maruziyet süresine bağlı olarak dönüşüme uğrarlar bu nedenle de bu biyomarkerler, termal olgunlaşmanın yorumlanmasında organik belirteç şeklinde kullanılırlar (Noble 1991, Waples ve Machihara 1991, Hunt 1995).

Çizelge 3.34-3.36'da detayları görüldüğü üzere, kaynak kayalarda ve bunlardan türeyebilen bitüm ve petrolde biyomarker yani biyolojik fosiller olarak tanımlanan iz OM'lerin tipine, kaynağına ve doymuş bileşenlerinin bolluğuna göre dağılımlarının belirlenmesi, organik bileşiklerin ayrıştırılması ve kompleks yapıdaki moleküllerin

ölçülmesi ile; kaynak kayanın cinsine, depolanma ortamlarına (kasaral, gölsel, denizel, geçiş ortam), yükseltgen oksik/indirgen anoksik koşullarına, tatlı/tuzlu su jeokimyasına, litolojik şeyl ve karbonat içerik durumuna, olgunlaşma ve biyolojik bozunma derecesine yönelik yorumlama yapılabilmektedir (Noble 1991, Pratt vd. 1992, Ediger ve Soylu 1993, Lopez vd. 1998, Peters vd. 2005).

Çizelge 3.34 Çökelim ortamı belirteci halkalı biyomarkerler (Peters ve Moldowan 1993)

Bileşen	Biyolojik Köken	Ortam
Doygunlar		
C ₁₅ -C ₂₃ (tek) sikloheksil	Gloeocapsamorpha prisca (?)	Deniz (~Ordovisyan)
β-karotan	Bakteri	Kurak, aşırı tuzlu
Fillokladanlar	Kozalak	Karasal
C ₂₇ -C ₂₉ steran	Alg (C ₂₇), alg ve yüksek bitki (C ₂₉)	Değişken
C ₃₀ 24-n-propilkolestan (4-desmetil)	Chrysophyte alg	Deniz
4-metilsteran	Dinoflagellatlar/ bazı bakteriler	Göl ya da deniz
Diasteren	Alg ya da yüksek bitki	Kilce zengin kayalar
Dinosteran	Dinoflagellatlar	Deniz, Triyas ya da daha genç
25, 28, 30-trinorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling (?)
28, 30-bisnorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling (?)
C ₃₅ 17α, 21β (H)- hopan	Bakteri	İndirgen-anoksik
2-metilhopan	Bakteri	Karbonat kaya
23, 28-bisnorlupan	Yüksek bitki (?)	Karasal
4β (H)-eudesman	Yüksek bitki	Karasal
Gamaseran	Protozoa (?), bakteri	Aşırı tuzlu
18α (H)-oleanan	Yüksek bitki (angiosperm)	Kretase ya da daha genç
Hekzahidrobenzohopan	Bakteri	Anoksik, karbonat-anhidrit
Pregnan, homopregnan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
C ₂₄ tetrasiklik terpan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
Squalene	Archaeobakteri	Aşırı tuzlu
Norhopan (C ₂₉ hopan)	Değişken	Karbonat/evaporit
C ₃₁ -C ₄₀ baş-baş izopirenoidler	Methanojen	Tanımlanmamış
C ₁₉ -C ₃₀ trisiklik terpan	Tasmanites (?)	Tanımlanmamış
Aromatikler		
Benzotiyofen, alkildibenzotiyofen	Bilinmiyor	Karbonat/evaporit
Aril izopirenoid (1-alkil, 2, 3, 6, trimetilbenzen)	Yeşil sülfür bakterisi	Aşırı tuzlu
Trimetilat 2-metil-2-trimetildesilokroman	Bilinmiyor	Tuzlu

Çizelge 3.35 Biyomarker-çökelim ortam sınıflandırması (Peters ve Moldowan 1993)

Karakteristik	Denizel	Karasal (Yüksek bitki)	Gölsel (Algal)
Biyomarker olmayan parametreler			
Sülfür	Yüksek	Düşük	Düşük
C ₂₁ -C ₃₅ n-alkanlar (Yüksek C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁)	Düşük	Yüksek	Yüksek
Biyomarker parametreler			
Pristan/Fitan	≤2	≥3	~1-3
Pristan/nC ₁₇	Düşük (<0,5)	Yüksek (>0,6)	-
4-metil steran	Orta	Düşük	Yüksek
C ₂₇ -C ₂₉ steran	Yüksek C ₂₈	Yüksek C ₂₉	Düşük C ₂₈
C ₃₀ steran (24-n-propilkolestanlar)	Mevcut	Yok ya da düşük	Yok
Steran/hopan	Yüksek	Düşük	Düşük
Bisikliksesquiterpan (Örneğin: Eudesman)	Düşük	Yüksek	Düşük
Trisiklik diterpan (Örneğin: primaran, izoprimaran ya da abietan iskeletleri)	Düşük	Yüksek	Düşük
Lupan, bisnorlupan	Düşük	Yüksek	Düşük
Oleanan	Düşük ya da yok	Yüksek	Düşük
Botryococcan	Yok	Yok	Yüksek (Nadir)
V/(V+Ni)	Yüksek-düşük	Düşük ya da yok	Düşük ya da yok

Çizelge 3.36 Biyomarker-karbonat ve şeyl köken sınıflandırması (Peters ve Moldowan 1993)

Karakteristik	Şeyl	Karbonat
Biyomarker olmayan parametreler		
API, gravity	Orta-yüksek	Düşük-orta
Sülfür, % wt	Değişken	Yüksek
Tiyofenik sülfür	Düşük	Yüksek
Doygun/aromatik	Orta-yüksek	Düşük-orta
Naften/parafin	Orta-düşük	Orta-yüksek
CPI (C ₂₂ -C ₃₂)	≥1	≤1
Biyomarker parametreler		
Pristan/Fitan	Yüksek (≥1)	Düşük (≤3)
Fitan/nC ₁₈	Düşük (≥0,3)	Yüksek (≤0,3)
Steran	C ₂₇ <C ₂₉	C ₂₇ >C ₂₉
Steran/17α(H)-hopan	Yüksek	Düşük
Diasteran/steran	Yüksek	Düşük
C ₂₄ Tetra-/C ₂₆ trisiklik diterpan	Düşük-orta	Orta-yüksek
C ₂₉ /C ₃₀ hopan	Düşük	Yüksek (>1)
C ₃₅ -homohopan indeksi	Düşük	Yüksek
Hekzahidrobenzohopan ve benzohopan	Düşük	Yüksek
Dia/(reg+dia) MA-streoid	Düşük	Yüksek
Ts/(Ts+Tm)	Yüksek	Düşük
C ₂₉ MA-steroid	Düşük	Yüksek

Karasal ve akuatik ortamlarda yaşamını sürdüren fotosentetik algler ve yüksek bitkiler gibi biyolojik kaynaklar için steranlar karakteristik bileşikler teşkil ederken, triterpanlar ise bakteriyel orijinlidir. GC-MS kromatogramlarındaki triterpanlar için m/z 191 pikleri tanımları ve steranlar için ise m/z 217 pik tanımları, TPAO GC-MS analiz standartları doğrultusunda çizelge 3.37 ve 3.38'de sunulmuştur.

Çizelge 3.37 m/z 191 GC-MS iyon fragmentogramlarındaki triterpan piklerinin tanımları

BİLEŞEN NO	BİLEŞEN ADI
1	C ₁₉ Trisiklik Terpan
2	C ₂₀ Trisiklik Terpan
3	C ₂₁ Trisiklik Terpan
4	C ₂₂ Trisiklik Terpan
5	C ₂₃ Trisiklik Terpan
6	C ₂₄ Trisiklik Terpan
7R	C ₂₅ (22R) Trisiklik Terpan
7S	C ₂₅ (22S) Trisiklik Terpan
8	C ₂₄ Tetrasiklik Hopan
9	C ₂₆ 22 (S) Trisiklik Terpan
10	C ₂₆ 22(R) Trisiklik Terpan
11R	C ₂₈ Trisiklik Terpan (R)
11S	C ₂₈ Trisiklik Terpan (S)
12R	C ₂₉ Trisiklik Terpan (R)
12S	C ₂₉ Trisiklik Terpan (S)
13	C ₂₇ 18 α (H), 21 β (H)-22,29,30-Trisnorhopan (Ts)
14	C ₂₇ 17 α (H), 21 β (H)-22,29,30-Trisnorhopan (Tm)
15	C ₂₈ 17 α (H)-29,30-Bisnorhopan
16R	C ₃₀ Trisiklik Terpan
16S	C ₃₀ Trisiklik Terpan
17	C ₂₈ 17 α (H), 18 α (H), 21 β (H)-28,30-Bisnorhopan
Q	C ₂₉ 17 α (H),21 β (H)-25-Norhopan
18	C ₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-30- Norhopan
19	C ₂₉ Ts (18 α (H)-30-Norhopan
20	C ₃₀ 17 α (H)-Diahopan
21	C ₂₉ 17 β (H), 21 α (H)-30 Normoretan
22	18 α (H) Olenan
23	C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-Hopan
W	18 α (H), 21 β (H)-Neohopan (C ₃₀ Ts)
X	C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-30-Nor-Homohopan
24	C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-Moretan
25	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopan (22S)
26	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopan (22R)
27	Gamaseran
28	Homomoretan
29	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopan (22S)
30	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31- Bishomohopan (22R)
31	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopan (22S)
32	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32- Trishomohopan (22R)
33	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopan (22S)
34	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopan (22R)
35	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopan (22S)
36	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopan (22R)

Çizelge 3.38 m/z 217 GC-MS iyon fragmentogramlarındaki steran piklerinin tanımları

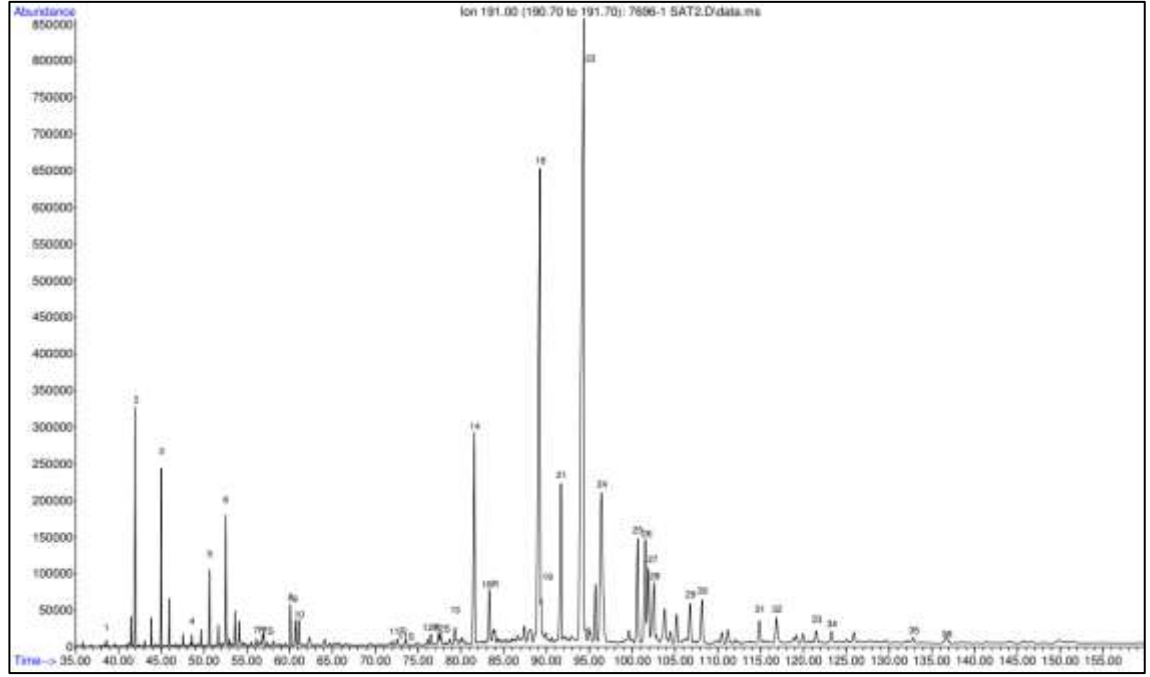
BİLEŞEN NO	BİLEŞEN ADI
A	C ₂₁ Diasteran
B	C ₂₁ αββ Steran
C	C ₂₂ Diasteran
D	C ₂₂ αββ Steran
E	C ₂₈ αβ Diasteran (20R)
1	C ₂₇ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
2	C ₂₇ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
3	C ₂₇ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
4	C ₂₇ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20R)
5A	C ₂₈ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
5B	C ₂₈ 13B(H), 17A(H), 20S 24S Metildiakolestan
6A	C ₂₈ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
6B	C ₂₈ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
7	C ₂₈ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
8	C ₂₇ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)+C ₂₈ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
9	C ₂₇ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)+C ₂₉ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
10	C ₂₇ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)+C ₂₈ 13α (H), 17 β (H)-Diasteran (20R)
11	C ₂₇ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
12	C ₂₉ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
13	C ₂₉ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
14	C ₂₈ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
15A	C ₂₉ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20R)
15B	C ₂₈ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)
16	C ₂₈ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
17	C ₂₈ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
18	C ₂₉ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
19	C ₂₉ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)
20	C ₂₉ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
21	C ₂₉ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
22	C ₃₀ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
23	C ₃₀ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)
24	C ₃₀ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
25	C ₃₀ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)

Kara Gülbay (2004) araştırmalarında, GC-MS m/z 191 iyon fragmentogramlarında triterpan ve m/z 217 iyon fragmentogramlarında ise steran pikleri için biyomarker verilerinin hesaplanmasına yönelik formüller çizelge 3.39’da gösterilmiştir.

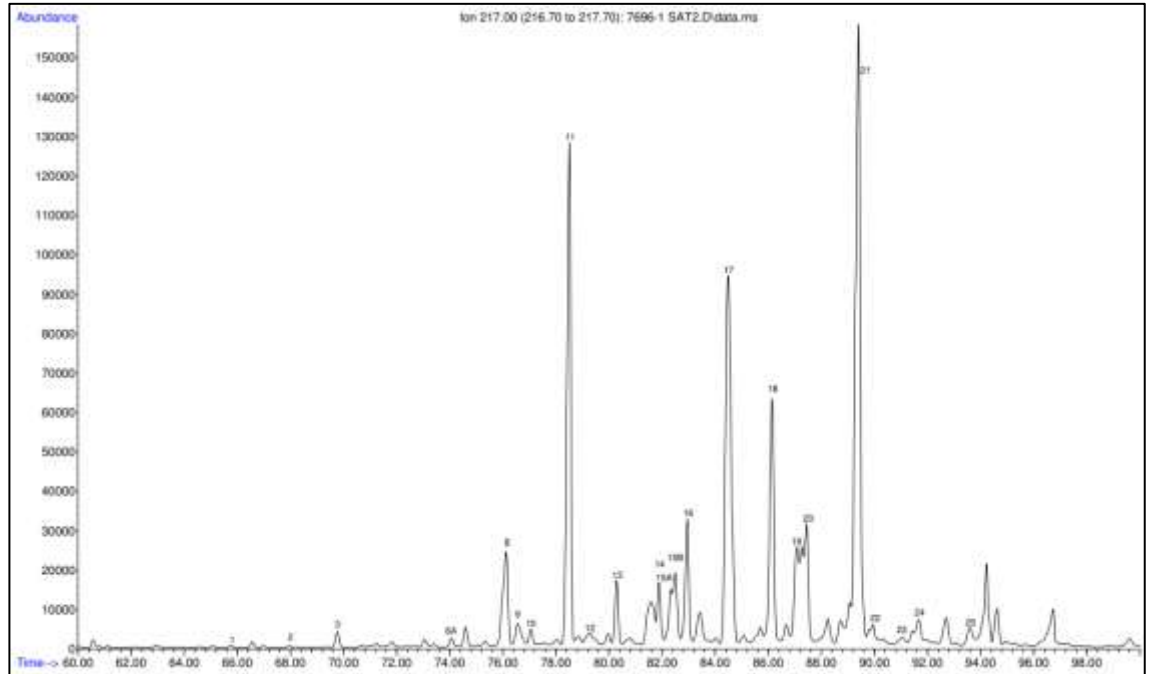
Çizelge 3.39 m/z 191 ve m/z 217 GC-MS parametrelerinden hesaplanmış biyomarkerler (Kara Gülbay 2004)

Organik Fasiyes ve Çökelim Ortamı Parametreleri	Olgunluk Parametreleri
Homohopan İndeksi [$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$]	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})
Gamaseran İndeksi [Gamaserane/ C_{30} Hopan]	
Oleanan İndeksi [(Oleanan/ C_{30} Hopan)*100]	
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{31})
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	
C_{27} , C_{28} , C_{29} Steran Bollukları	
Diasteran/Steran Oranı	
Steran/Hopan Oranı	Moretan/Hopan Oranı (C_{30})
C_{23} Tricyclic Terpan / (C_{23} Tricyclic Terpan+ C_{30} Hopan)	
C_{29} Tricyclic Terpan / (C_{29} Tricyclic Terpan+ C_{30} Hopan)	
($C_{19}+C_{20}$)/ C_{23} Tricyclic Terpan	
C_{25}/C_{26} Tricyclic Terpan	
Homohopan İndeksi [$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$]: $C_{31}-C_{35}$ $17\alpha(H)$, $21\beta(H)-22S+22R=$ $[(35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)]*100$ Piklerinin yüksekliği (m/z 191)	
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: $C_{24}-C_{35}$ $17\alpha(H)$, $21\beta(H)-22S+22R= [(35+36)/(33+34)]$ Piklerinin yüksekliği (m/z 191)	
Diasteran/Steran Oranı: C_{27} $13\beta(H)$, $17\alpha(H)-(20S+20R)$ Diasteran C_{27} $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)-(20S+20R)$ Steran= $[(1+2)/(8+11)]*100$ Piklerinin yüksekliği (m/z 217)	
Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29}$ $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)-5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)-Steran$ ($20S+20R$), $C_{29}-C_{30}$ $17\alpha(H)-21\beta(H)$ Hopan, $C_{31}-C_{33}$ $17\alpha(H)$, $21\beta(H)-(22S+22R)$ Homohopan= $[(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21) (m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32) (m/z 191)$ piklerinin yüksekliği	
Steran Oranı 20S(20S+20R): C_{29} $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)= [18/(18+21)]$ piklerinin yüksekliği (m/z 217)	
Steran Oranı $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$: C_{29} $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)-(20S+20R)$, C_{29} $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)-$ $(20S+20R)=[(19+20)/(18+19+20+21)]$ piklerinin yüksekliği (m/z 217)	
Homohopan İndeksi 22S/(22S+22R): C_{31} $17\alpha(H)$, $21\beta(H)= [25/(25+26)]$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)	
Moretan/Hopan Oranı: C_{30} Moretan ve Hopan= (24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)	
TE: Tayin edilemedi	

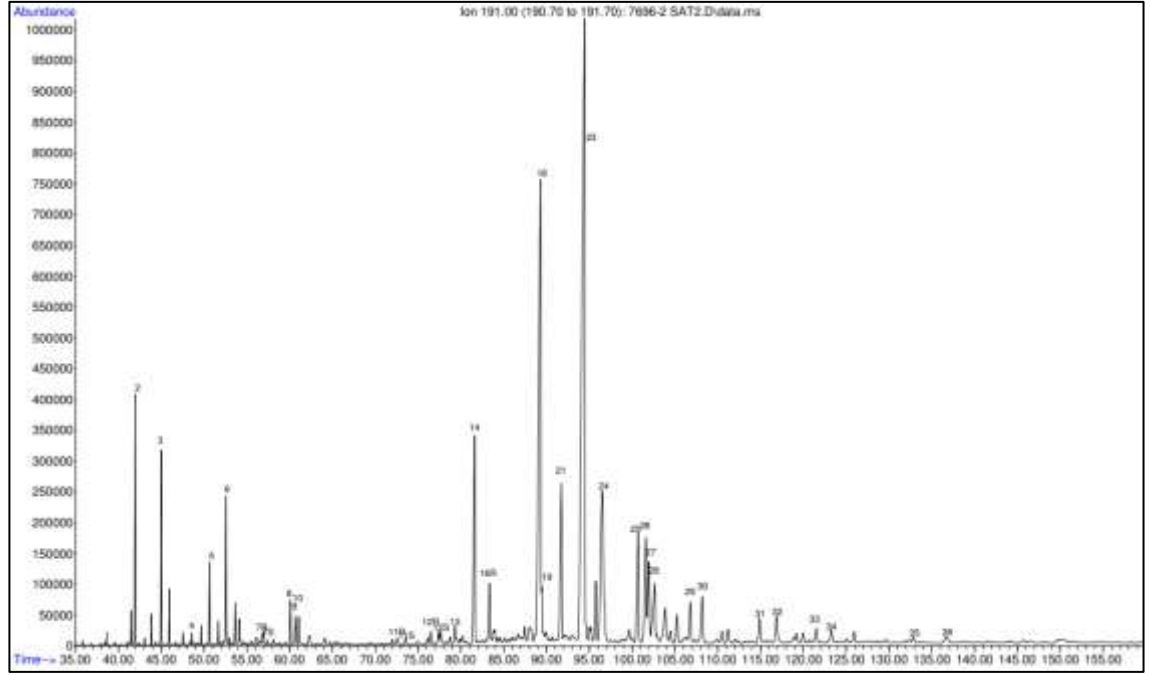
Bu çalışmada, Çankırı (Bayramören KD'su) Havzası'na ait Ilıca Formasyonu bitümlü kayalardan alınan BK-1, BK-6, BK-15 ve BK-19 örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 GC-MS'lerde triterpan ve steran pikleri incelenerek biyomarker parametreleri hesaplanmış ve depolanma ortamı ile termal olgunlaşmaya yönelik yorumlama yapılmıştır (Çizelge 3.40 ve 3.41 ile Şekil 3.29-3.36).



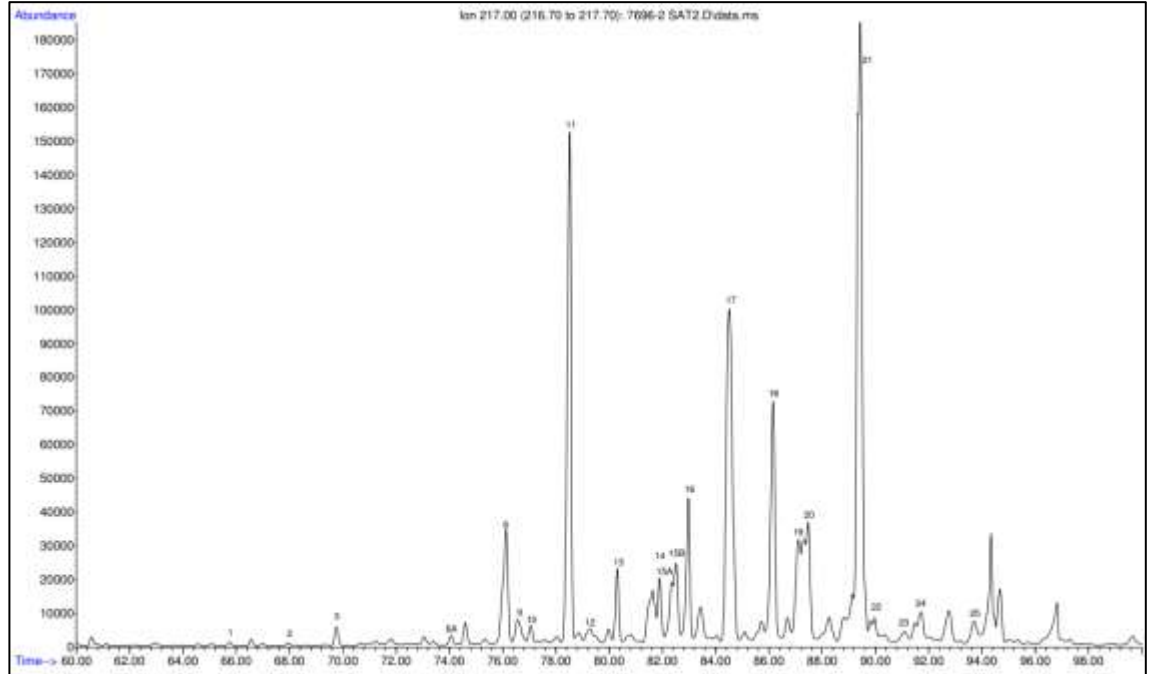
Şekil 3.29 BK-1 örneğinin m/z 191 GC-MS



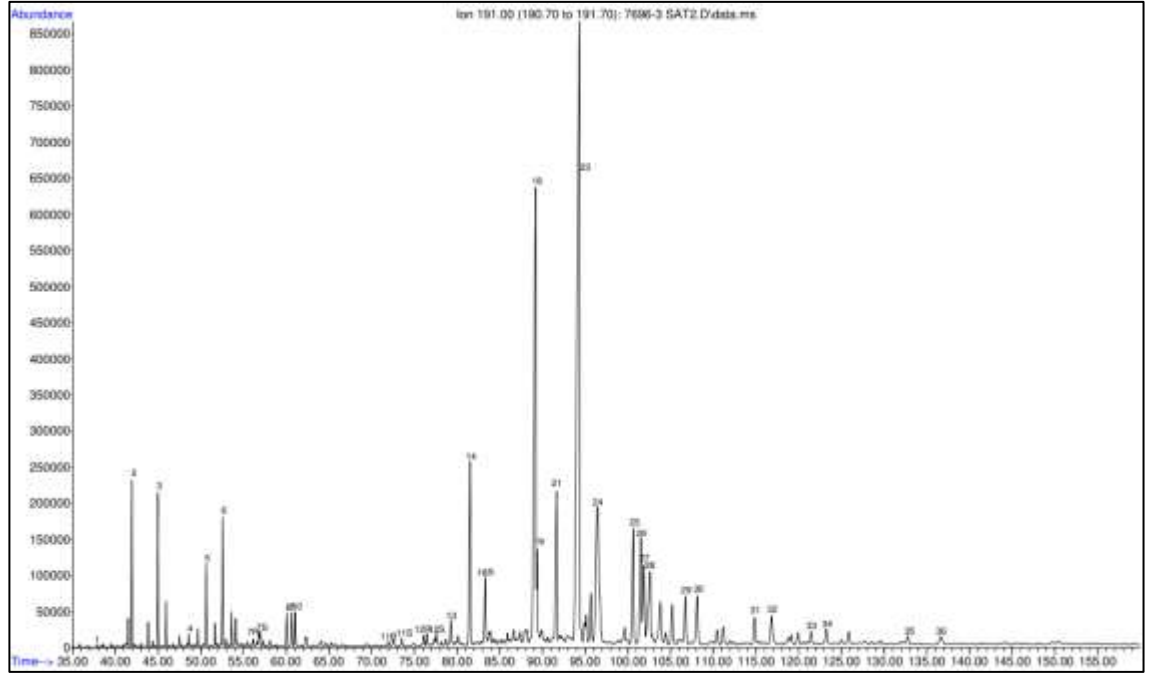
Şekil 3.30 BK-1 örneğinin m/z 217 GC-MS



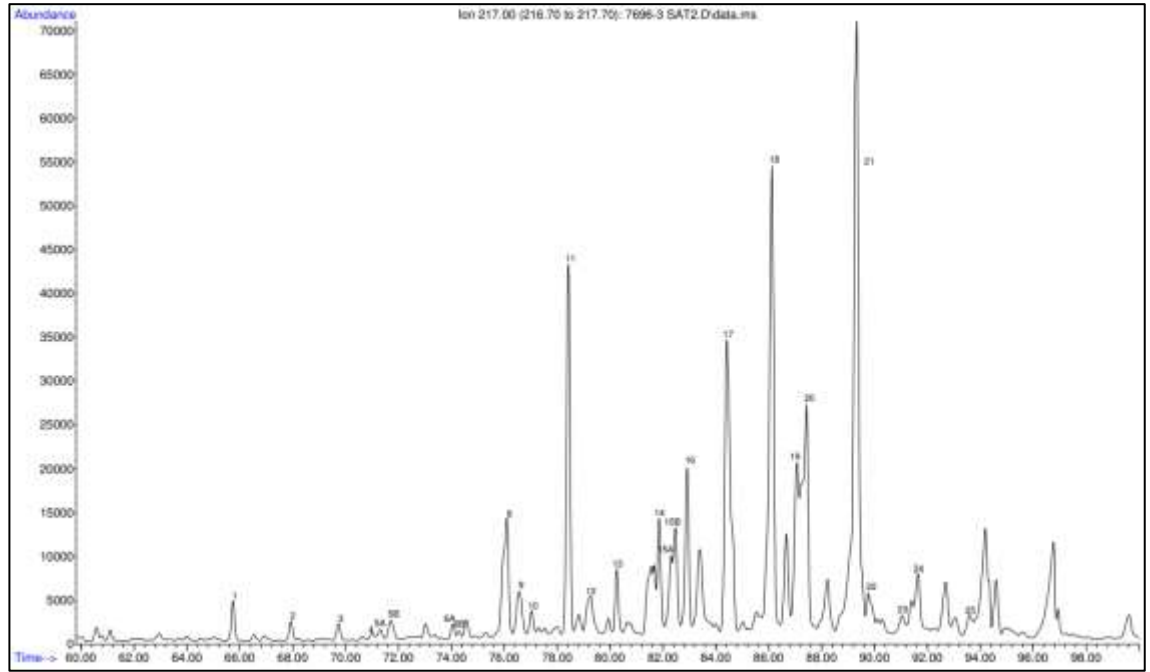
Şekil 3.31 BK-6 örneğinin m/z 191 GC-MS



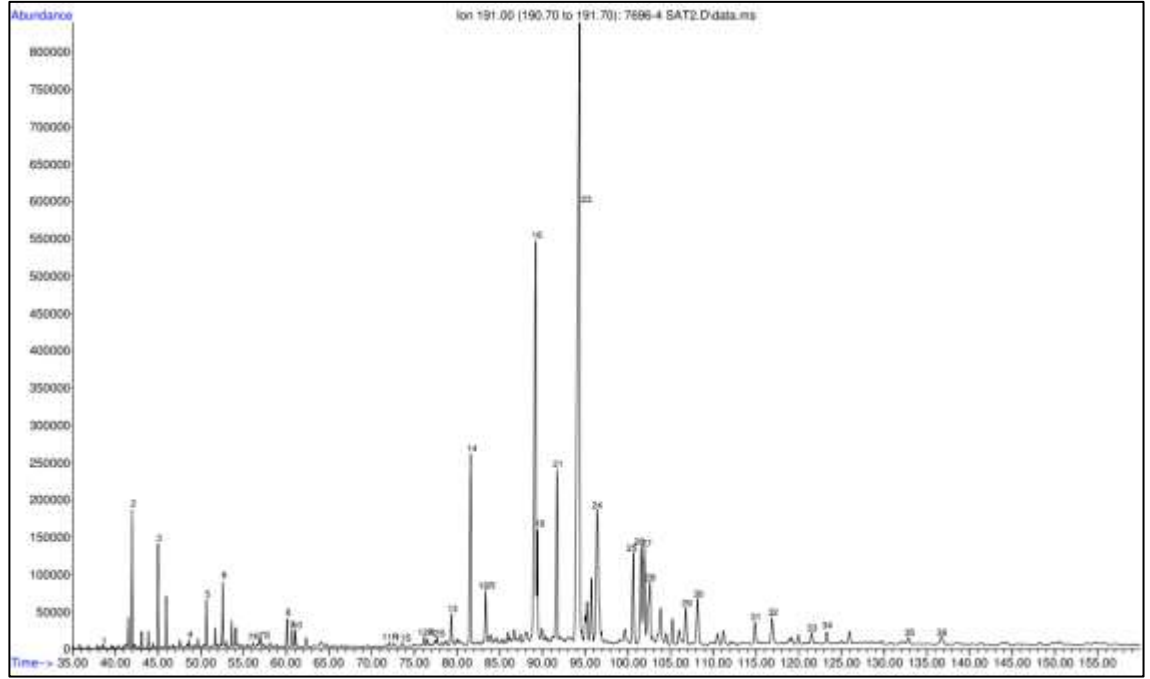
Şekil 3.32 BK-6 örneğinin m/z 217 GC-MS



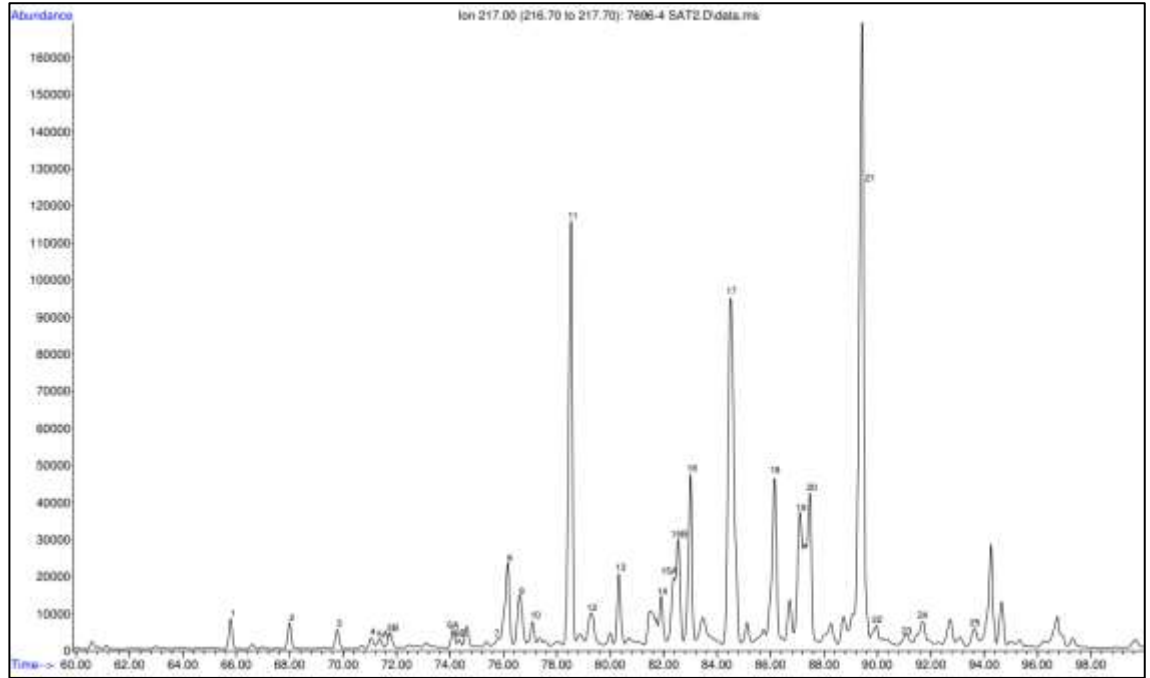
Şekil 3.33 BK-15 örneğinin m/z 191 GC-MS



Şekil 3.34 BK-15 örneğinin m/z 217 GC-MS



Şekil 3.35 BK-19 örneğinin m/z 191 GC-MS



Şekil 3.36 BK-19 örneğinin m/z 217 GC-MS

3.2.5.1 Biyomarker parametrelerinden çökeltme ortamının değerlendirilmesi

Bu tez kapsamında, şekil 3.29-3.36'da BK-1, BK-6, BK-15 ve BK-19 örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 GC-MS'lerdeki triterpan ve steran dağılımlarından biyomarkerlerin hesaplandığı çizelge 3.40 hazırlanmış ve bölgedeki çökeltim ortamı koşulları incelenmiştir.

Çizelge 3.40 Örneklerde m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromatogramlarından çökeltim ortamı değerlendirmesi

Organik Fasiyes ve Çökeltim Ortamı Parametreleri	BK-1	BK-6	BK-15	BK-19
C ₃₅ /C ₃₄ homohopan oranı	0,49 (<1) Suboksik	0,49 (<1) Suboksik	0,63 (<1) Suboksik	0,64 (<1) Suboksik
Homohopan İndeksi [C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅)]	3,08 İndirgen-karbonatlı	3,31 İndirgen-karbonatlı	4,18 İndirgen-karbonatlı	4,14 İndirgen-karbonatlı
Gamaseran İndeksi [Gamaserane/C ₃₀ Hopan]	0,12 / Denizel	0,13 / Denizel	0,13 / Denizel	0,15 / Denizel
C ₂₄ tetrasiklik hopan pik yüksekliği	56.571 / Denizel	73.209 / Denizel	45.701 / Denizel	38.026 / Denizel
Oleanan İndeksi [(Oleanan/C ₃₀ Hopan)*100]	TE	TE	TE	TE
C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ Steran Bollukları-Üçgen diyagram	%27,2, %26,7, %46,1 Baskın C ₂₉ Karasal OM, C ₂₇ <C ₂₉ şeyl kökenli; Üçgen Diyagramda açık deniz ile sığ deniz/kıyı ortamları geçiş zonunda	%28,4, %26,2, %45,4 Baskın C ₂₉ Karasal OM, C ₂₇ <C ₂₉ şeyl kökenli; Üçgen Diyagramda açık deniz ile sığ deniz/kıyı ortamları geçiş zonunda	%20,5, %25,1, %54,4 Baskın C ₂₉ Karasal OM, C ₂₇ <C ₂₉ şeyl kökenli; Üçgen Diyagramda sığ deniz/kıyı ortamlarında (lagün/koy/haliç)	%24,9, %28,9, %46,2 Baskın C ₂₉ Karasal OM, C ₂₇ <C ₂₉ şeyl kökenli; Üçgen Diyagramda sığ deniz/kıyı ortamlarında (lagün/koy/haliç)
C ₃₀ Steran Bolluğu (pik yükseklikleri toplamı)	Mevcut (16.494) Denizel	Mevcut (24.986) Denizel	Mevcut (14.971) Denizel	Mevcut (18.096) Denizel
Diasteran/Steran Oranı	0,71 Karbonat litolojili	1,05 Karbonat litolojili	12,16 Şeyl litolojili	10,99 Şeyl litolojili
Steran/Hopan Oranı	0,31 / Çökeltim ortamına karasal ve/veya mikrobiyal OM girdisi	0,31 / Çökeltim ortamına karasal ve/veya mikrobiyal OM girdisi	0,16 / Çökeltim ortamına karasal ve/veya mikrobiyal OM girdisi	0,36 / Çökeltim ortamına karasal ve/veya mikrobiyal OM girdisi
C ₂₃ Trisiklik Terpan (pik yüksekliği)	103.781 / Denizel karbonat kökenli	133.712 / Denizel karbonat kökenli	114.097 / Denizel karbonat kökenli	63.405 / Denizel karbonat kökenli
Ts/Tm	0,08 /Anoksik	0,09 /Anoksik	0,14 /Anoksik	0,16 /Anoksik
TE: Tayin edilemedi OM: Organik Madde				

GC-MS m/z 191 kromatogramlarının pik yükseklikleri C₃₁'den C₃₅'e doğru azalıyorsa, çökelim ortamı klastik fasiyeslere işaret eder. Karbonat ve evaporit çökelim ortamları, C₃₅ homohopan pik değerinin yüksekliği ile uyumludur (Connan vd. 1986, Fu jiamo vd. 1986, Meollo vd. 1988, Clark ve Philp 1989, Jones ve Philp 1990, Riedger vd. 1990). İncelenen örneklerin m/z 191 kromatogramlarında çoğunlukla pik yükseklikleri C₃₁'den C₃₅'e doğru azaldığından, çökelim ortamı klastik fasiyesi yansıtır (Şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35).

Peters ve Moldowan (1991), C₃₁-C₃₅ homohopan bolluğunun indirgen anoksik ortamı yansıttığını ve C₃₅/C₃₄ homohopan oranının ise karbonatlılık ölçütü olarak kullanılabileceğini değerlendirmiştir. C₃₅ (R+S)/C₃₄ (R+S) homohopan oranı >1 ise, çökeltme süresince yüksek indirgeyici (Düşük Eh) koşulları nedeniyle anoksik ortama işaret eder. C₃₅ (R+S)/C₃₄ (R+S) oranı <1 ise suboksik ortamı yansıtır. İncelenen örneklerde C₃₅/C₃₄ homohopan oranı değerleri; BK-1'de 0,49, BK-6'de 0,49, BK-15'te 0,63 ve BK-19'da 0,64 hesaplanmış olup tüm değerlerin <1 olması nedeniyle çökeltme ortamının suboksik olduğunu gösterir (Şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35 ve Çizelge 3.40).

C₃₁ ve C₃₂ homohopan bolluğunun olduğu OM'de Homohopan İndeksinin düşük çıkması durumunda ortamın suboksik redoks şartını yansıttığı ortaya koyulmuş ve Homohopan İndeksinde 17 α (H) ve 21 β (H), (22R) ve (22S) konfigürasyona sahip verilerin kullanılmasını önermişlerdir (Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995).

$$\text{Homohopan İndeksi} = C_{35} / (C_{31}-C_{35})$$

Peters ve Moldowan (1991), karbonatlı kayaçların çökeltme ortamında yüksek Homohopan İndeksi değeri indirgen şartları oluştuğunu ifade etmiştir. İncelenen örneklerde "Homohopan indeksi" değerleri BK-1'de 3,08, BK-6'de 3,31, BK-15'te 4,18 ve BK-19'da 4,14 hesaplanmış olup bu değerlerin yüksek olması nedeniyle çalışma sahasındaki bitümlü marnlardan dolayı güçlü indirgen karbonatlı (bitümlü marn) çökeltim koşulları yansıtmaktadır (Şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35 ve Çizelge 3.36 ve 3.40).

Biyomarker olarak Gamaseran, çökelim ortamındaki önemli bir tuzluluk göstergesidir (Waples ve Machihara 1991, Hunt 1995). Gameseranın biyolojik bozunmaya karşı dirençli olduğu, ortamdaki tuzluluğun yükselerek tabakalaşmanın artmasına neden olduğu ve bunun neticesinde ortamdaki oksijenin azaldığını belirtilmiştir. Moldowan vd. (1985) ve Fu Jiamo vd. (1986)'ya göre gamaseran bolluğundaki aşırı artışın, yüksek indirgen redoks koşullarında tuzluluğa işaret ederken, Gamaseranın yokluğu ise bu durumun tersini (tatlı su koşullarını) belirtmemektedir. Gameseranın İndeksinde 17α (H) ve 21β (H) konfigürasyonlu değerlerin kullanılması önerilmiştir.

Gamaseran İndeksi= Gamaseran pikleri /Hopan pikleri

Şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35'te m/z 191 kütle kromatogramlarındaki "Gamaseran İndeksi"; BK-1'de 0,12, BK-6'de 0,13, BK-15'te 0,13 ve BK-19'da 0,15 hesaplanmış (Çizelge 3.34 ve 3.40) olup düşük oranlarda olsa da gamaseranın varlığı, depolanmanın tuzlu bir ortamda gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 3.34'te Peters ve Moldowan (1993), C_{24} tetrasiklik terpan piklerinin varlığının tuzlu ortamları gösterdiğini belirtmiştir. Buna göre şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35'te tüm örneklerde C_{24} tetrasiklik terpan piklerinin görülmesinden dolayı çökelme ortamının denizel etki altında kaldığı ve tuzlu ortam olduğu söylenebilir.

Oleanan, Kratese'den daha genç kayalarda görülen ve karasal ortamlardaki yüksek bitkilerin sahip olduğu angiospermelerinin türettiği biyomarkerdir. Hunt (1995), Oleanan İndeksinin olgunlaşmamış kayalarda çoğunlukla düşük olduğunu ve olgunlaşmış petrol penceresinde ise yüksek seviyelere ulaştığını ifade etmiştir. Hunt (1995), Oleanan İndeksi >30 ise ortama güçlü karasal OM girdisi olduğuna ve Oleanan İndeksi <10 ise ortamın karadan OM beslenmesinin önemsiz derece olduğunu vurgulamıştır.

Oleanan İndeksi=(Oleanan/ C_{30} Hopan)*100

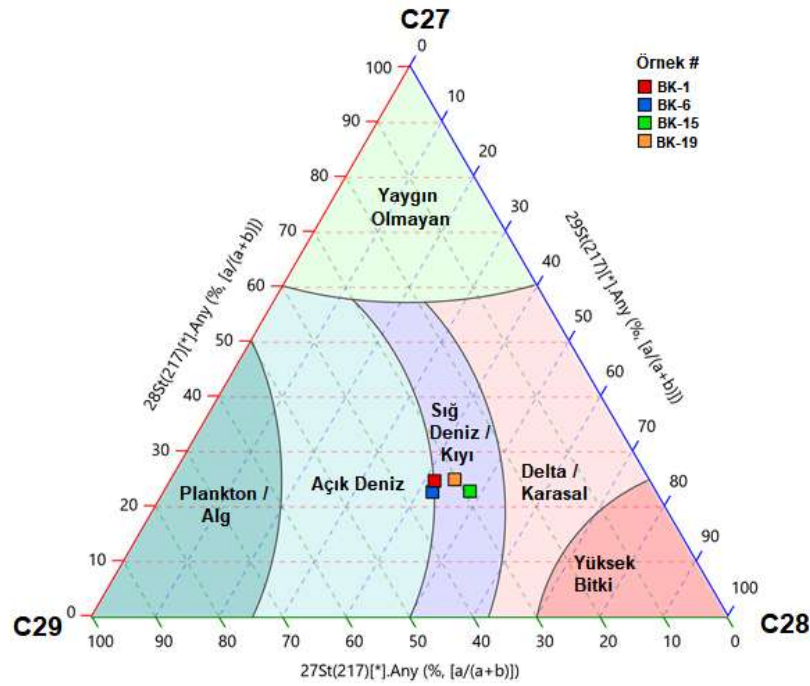
İncelenen örneklerin şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35'teki m/z 191 kromatogramlarda ve çizelge 3.40'da oleanan tespit edilemediği için "Oleanan İndeksi" hesaplanamamıştır fakat karasal OM girdisine yönelik değerlendirmede, Oleananın tek başına kullanılmaması gerektiği belirtilmiştir (Hunt 1995).

Üçgen diyagramlarda, OM'nin tipine göre farklı C₂₇, C₂₈, C₂₉ ve C₃₀ steran dağılımları görüldüğünden, çökelim ortamlarına yönelik farklı yorumlamalar yapılabilmektedir. Steranlar ile paleo-ortama ilişkin değerlendirmelerde bulunulabilmekte olup C₂₇-C₂₉ düzenli sterollerinin kendi içlerinde bulunma oranları depolanma ortamına yönelik fikir sunar. Peters (1986) ile Hunt (1995), yüksek bitki göstergesi olan C₂₉ steranları karasal OM girdisini, yeşil alg ve diatome göstergesi olan C₂₈ steranları gölsel ortamdaki OM'yi ve fitoplankton göstergesi olan C₂₇ steranları denizel ortamdaki OM'yi gösterdiğini belirtmiştir. Volkman ve Maxwell (1986), özellikle gölsel çökelim ortamlarında C₂₈ steranlarının oldukça düşük olduğunu belirtmiştir. Çizelge 3.40'da ve şekil 3.30, 3.32, 3.34, 3.36 ve 3.37'de görüldüğü üzere, çalışma sahasında incelenen bitümlü kayaç örneklerinde m/z 217 kütle kromatogramındaki C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran pik dağılımları şu şekilde yorumlanmıştır:

- BK-1 no.lu numunede %27,2, %26,7, %46,1 hesaplanmış olup sıralama C₂₈<C₂₇<C₂₉ şeklindedir. C₂₉ steranı baskın olup karasal OM girdisini gösterir (Çizelge 3.34-3.35). Çizelge 3.36-3.40'da C₂₇<C₂₉ olmasından dolayı şeyl kökenlidir.
- BK-6 no.lu numunede %28,4, %26,2, %45,4 hesaplanmış olup sıralama C₂₈<C₂₇<C₂₉ şeklindedir. C₂₉ steran baskın olup karasal OM girdisini gösterir (Çizelge 3.34-3.35). Çizelge 3.36-3.40'da C₂₇<C₂₉ olmasından dolayı şeyl kökenlidir.
- BK-15 no.lu numunede %20,5, %25,1, %54,4 hesaplanmış olup sıralama C₂₇<C₂₈<C₂₉ şeklindedir. C₂₉ steran baskın olup karasal OM girdisini gösterir (Çizelge 3.34-3.35). Çizelge 3.36-3.40'da C₂₇<C₂₉ olmasından dolayı şeyl kökenlidir.
- BK-19 no.lu numunede %24,9, %28,9, %46,2 hesaplanmış olup sıralama C₂₇<C₂₈<C₂₉ şeklindedir. C₂₉ steran baskın olup karasal OM girdisini gösterir

(Çizelge 3.34-3.35). Çizelge 3.36-3.40'da $C_{27} < C_{29}$ olmasından dolayı şeyl kökenlidir.

- Böylece çalışma sahasındaki bitüm kayaçlarda incelenen örneklerin tamamında şeyl litolojili karasal yoğun bitkili OM girdisinin baskın olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.37'de C_{27} , C_{28} ve C_{29} steran bolluklarından çökeltme ortamını ortaya koyan Huang ve Meinschein (1979)'un üçgen diyagramında, incelenen örneklerin tamamının kıyı-deniz geçiş zonunda olduğu, detaya inildiğinde ise BK-15 ve BK-19 örneklerinin sığ deniz/kıyı ortamlarında (lagün/koy/haliç), BK-1 ve BK-6 örneklerinin ise açık deniz ile sığ deniz/kıyı ortamları (lagün/koy/haliç) geçiş zonunda çöktüğü görülmektedir.



Şekil 3.37 İncelenen örneklerdeki C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranları dağılımında çökeltim ortamı üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein 1979)

Peters ve Moldowan (1993)'e göre m/z 217 GC-MS'de C_{30} steran çokluğunun denizel çökeltim ortama ve yokluğunun ise denizel olmayan ortamlara işaret ettiği ifade edilmişken Moldowan vd. (1985), Peters vd. (1986) ve Mann vd. (1998)'in ise C_{30} steran yokluğunun ise ortamın karasal olduğunu düşündürmemesi gerektiği belirtilmiştir. Şekil 3.30, 3.32, 3.34 ve 3.36'da ve çizelge 3.40'da yer alan m/z 217 GS-MS'lerde BK-1 (16.494), BK-6 (24.986), BK-15 (14.971) ve BK-19'da (18.096) C_{30} steran bollukları

(toplam pik yükseklikleri) (Çizelge 3.38’de 22-25 bileşen no aralığında) yer aldığından, bölgenin denizel etki altında kaldığı görülmektedir.

Waples ve Machihara (1991), diasteranların düzensiz steranlar olduğunu ve kil katalistlerinin yer aldığı klastik sedimanlarda çok kolay oluştuğunu ifade etmiştir. Karbonat ve klastik kayaçları birbirinden ayırmada Diasteran/steran oranı kullanılır. Mello vd. (1988)’e göre anoksik indirgen redoks koşullarında çok düşük killi karbonat kayaçlarda diasteran miktarı azalırken, diasteran miktarı, zengin killi kaynak kayalarda ise arttığını belirtilmiştir. Peters vd. (1986), Waples ve Machihara (1991) ve İnan vd. (1997)’e göre, OM’deki sıcaklığa bağlı olgunlaşma derecesinin yükselmesiyle steranların, diasteranlara dönüştüğü, biyolojik bozunmada ise steranların, diasteranlara nazaran daha fazla tahrip olması nedeniyle termal olgunluk ve biyolojik bozunma yükseldikçe diasteran/steran oranının da arttığı belirtilmiştir. Diasteran/steran oranı yüksekliği, zengin killi kaynak kayaçları veya yoğun biyo-bozunmayı gösterir fakat düşük olgunluktaki örneklerde diasteran/steran oranı kullanılırken dikkat edilmesi gerekmektedir. Peters vd. (2005)’e göre T_{max} değeri düşük olan olgunlaşmamış bir örneğin diasteran/steran oranının düşük çıktığı ortamda, olgunlaşma yorumu yapmak yerine çökelim ortamının şeyl kökenli olduğunun vurgulanması gerekir. Şekil 3.30, 3.32, 3.34 ve 3.36’da ve çizelge 3.40’da m/z 217 GC-MS’lerde diasteran/steran oranları; BK-1’de 0,71, BK-6’da 1,05, BK-15’te 12,16 ve BK-19’da 10,99 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.36’da BK-15 ve BK-19 örneklerinin şeyl kökenli ve BK-1 ve BK-6 örneklerinin ise karbonat kökenli olduğu değerlendirilmiştir (Peters ve Moldowan 1993).

Peters ve Moldowan (1993), depolama ortamındaki OM kökenine yönelik algler ve karasal yoğun bitki gibi ökaryotlara karşın bakteri gibi prokaryotlar taşınımı ile ilgili değerlendirme steranlar/17 α (H) hopan oranı ile yapılabildiğini belirtmiştir. Steran/hopan ≥ 1 olması durumunda planktonik/bentik alg içeren denizel OM’yi, steran/hopan oranı < 1 olması halinde karasal/mikrobiyal OM girdisini gösterdiğini ortaya koyulmuştur (Peters vd. 1986). Şekil 3.29-3.36’da m/z 191 ve m/z 217 kromatogramlarındaki ve çizelge 3.35-3.40’daki parametrelerde incelenen örneklerin steran/hopan değerleri; BK-1’de 0,31, BK-6’da 0,31, BK-15’te 0,16 ve BK-19’da 0,36 olarak hesaplanmıştır. Tüm örneklerin düşük

steran konsantrasyonları ve steran/hopan oranlarının <1 olması nedenleriyle çökelim ortamına karasal / mikrobiyal OM taşımına işaret eder.

Hunt (1995), C₂₃ trisiklik piklerle sahip olan terpanların denizel kaynaklı tek hücreli canlıların hücrelerinin zarlarının diyajenez evresindeki ürünleri olduğunu belirtmiştir. Palacas vd. (1984)'e göre steran ve terpanlar arasında C₂₃ trisiklik terpanların termal olgunlaşmadan ve biyo-bozuşmadan en az etkilenmesi nedeniyle kaynak kayanının karbonat kökenli olduğu belirtilmiştir. Şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35'te m/z 191 GC-MS'lerdeki C₂₃ trisiklik terpan değerlerinin; BK-1'de 103.781, BK-6'da 133.712, BK-15'te 114.097 ve BK-19'da 63.405 pik değeri vermesinden dolayı incelenen bitümlü kayaçlar örneklerinin denizel tek hücreli organizmalardaki hücre zarlarının diyajenez sürecindeki ürünleri içeren karbonat litolojili (çalışma sahasındaki bitümlü marnlardan dolayı) kaynak kayayı yansıttığı değerlendirilmiştir.

Ts/Tm oranı ortam redoks koşulları hakkında bilgi verir ve Ts/Tm <1 olması halinde ortamın anoksik olduğu değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35'te ve çizelge 3.40'da Ts/Tm oranı değerleri incelenen örneklerde; BK-1'de 0,08, BK-6'da 0,09, BK-15'te 0,14 ve BK-19'da 0,16 olarak hesaplanmış olup bu değerlerin <1 olmasından dolayı anoksik ortama işaret eder (Peters ve Moldowan 1993).

3.2.5.2 Biyomarker olgunlaşma ilişkileri

Şekil 3.29-3.36'da incelenen BK-1, BK-6, BK-15 ve BK-19 örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 GC-MS triterpanlar ve steranlar dağılımlarından Moretan/Hopan (C₃₀), 20S/(20S+20R) steran (C₂₉), $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran (C₂₉) ve 22S/(22S+22R) homohopan indeksi (C₃₁) oranları hesaplanmış ve çökelim ortamındaki OM'nin olgunlaşma dereceleri yorumlanmıştır.

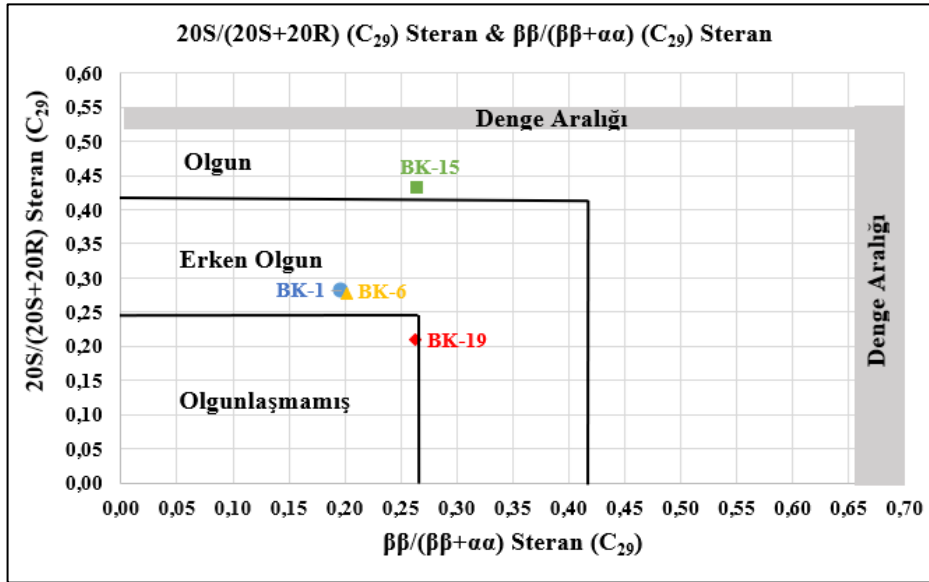
Kvenvolden ve Simonet (1990)'a göre moretanların, 17 α (H) hopanlarından daha az duraylı olduğunu, dolayısıyla termal olgunlaşmanın artması ile 17 β (H), 21 α (H) moretanı/17 α (H), 21 β (H) hopan oranının azaldığını belirtilirken bu süreçte Grantham

(1986)'ya göre ise moretan, kademeli bir şekilde C₃₀ hopanına dönüşüm gerçekleştirdiği vurgulanmıştır. Cornford vd. (1983), Curiale (1986), Grantham (1986) ile Bazhenova ve Arefiev (1990), bu dönüşüm ile termal olgunluğun arttığını, yani moretan azalırken olgunlaşmanın yükseldiğine değinilmiş olup moretan/hopan oranının olgunlaşma derecesi yorumlamasında bu nedenden dolayı kullanıldığı belirtilmiştir. Seifert ve Moldowan (1986), termal olgunlaşma derecesinin yükselmesiyle C₃₀ Moretan / C₃₀ Hopan oranının 0,8'den 0,15-0,05 seviyelerine kadar düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir. Şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35'teki GC-MS m/z 191 kromatogramlarından Moretan/Hopan Oranı (C₃₀), incelenen örneklerden BK-1'de 0,24, BK-6'da 0,24, BK-15'te 0,22 ve BK-19'da 0,21 olduğu hesaplanmış, böylece Moretan/Hopan oranlarının 0,8'ten küçük olmasından dolayı bölgede OM içeren kaynak kayanın olgunlaşmış olduğu ortaya koyulmuştur.

Bunun yanı sıra, Mackenzie vd. (1980), Spiro (1984) ve Seifert ve Moldowan (1981, 1986), biyomarker olan steranların yalnızca 20R konfigürasyonunda $\alpha\alpha$ formunda olup termal olgunluğun yükselmesi ile 20R konfigürasyonunun, 20S konfigürasyonuna dönüştüğünü ve bu dönüşümle birlikte %55 20S ve %45 20R steran dengesine ulaşıldığını ve dolayısıyla 0,52-0,55 aralığındaki denge verisine kadar olgunlaşmış faza geçildiğine işaret ettiğini belirtmişlerdir. Şekil 3.30, 3.32, 3.34 ve 3.36'daki GC-MS m/z 217 kromatogramlarından 20S/(20S+20R) steran oranı (C₂₉), incelenen örneklerden BK-1'de 0,28, BK-6'da 0,28, BK-15'te 0,43 ve BK-19'da 0,21 olarak hesaplanmıştır. Yine, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranlarında m/z 217 GC-MS kromatogramında C₂₉ steranlar daha verimli bir şekilde kullanılabilmektedir (Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993). 14 β (H), 17 β (H) ve 14 α (H), 17 α (H) formlarının oranı ise steranlardan elde edilen diğer olgunluk verisine işaret eder. Olgunluğun artması ile $\alpha\alpha$ formları $\beta\beta$ formlarına dönüşür (Mackenzie vd. 1980, Spiro 1984, Waples 1985, Waples ve Machihara 1991). C₁₄ ve C₁₇ pozisyonundaki bu izomerizasyon $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranında 0'dan 0,66'ya kadar artışa neden olmakta ve 0,67-0,71 aralığında dengeye ulaşmaktadır (Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995). Rullkötter ve Marzi (1998)'e göre bu oran tuzlu ortamlarda yüksek değerler vermektedir. $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C₂₉), çalışma sahasındaki bitümlü kayalardan alınan örneklerden BK-1'de 0,20, BK-6'da 0,20, BK-15'te 0,26, ve BK-19'da 0,26 olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.38'de çalışma sahasında incelenen örneklerin

olgunlaşma derecelerinin $20S/(20S+20R)$ steran (C_{29}) ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran (C_{29}) oranları dağılımına göre erken olgun-olgun evrede olduğu görülmektedir.

Ayrıca Hunt (1995), hopanların termal strese maruz kaldığında kademeli olarak 22R ve 22S karışımlarına yani 22R konfigürasyonlarına dönüşümünün gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Schleicher vd. (1998) ise sıcaklığa artışı ile olgunlaşma derecesinin yükselerek $22S/(22S+22R)$ homohopan oranının 0,6'ya kadar ulaştığını ve 0,55-0,60 aralığında dengede kaldığını belirtmiştir. Ayrıca bu oranın, Peters ve Moldowan (1993)'e göre de C_{31} veya C_{32} homohopanları için de hesaplanabildiği vurgulanmıştır. Şekil 3.29, 3.31, 3.33 ve 3.35'teki GC-MS m/z 191 kromatogramlarından $22S/(22S+22R)$ Homohopan İndeksi (C_{31}), incelenen örneklerde BK-1'de 0,50, BK-6'da 0,51, BK-15'te 0,52 ve BK-19'da 0,49 şeklinde hesaplanmış olup denge değerine çok yakın olan Homohopan İndeksi (C_{31}) oranları erken olgun faza işaret etmektedir.



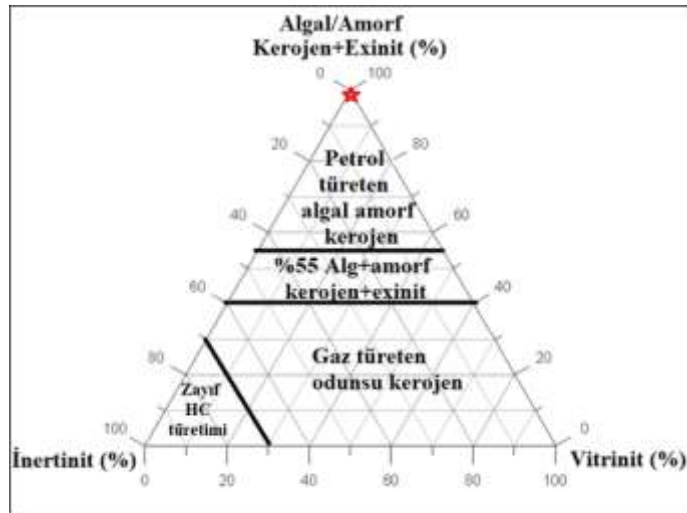
Şekil 3.38 İncelenen örneklerin $20S/(20S+20R)$ steran (C_{29}) ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran (C_{29}) oranları dağılımına göre olgunlaşma dereceleri ilişkisi (Mackenzie vd. 1980, Spiro 1984, Seifert ve Moldowan 1981, 1986, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995, Kara Gülbay vd. 2019)

İncelenen örneklerin biyomarkerlerindeki dönüşüm oranları olgunlaşma derecelerine göre incelendiğinde, Çankırı (Bayramören KD'su) Havzası'na ait Ilıca Formasyonu bitümlü kayaçlarının; Moretan/Hopan (C_{30}) oranlarının düşük çıkması nedeniyle olgun,

20S/(20S+20R) steran (C_{29}) ile $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran (C_{29}) oranları dağılımını gösteren şekil 3.38'e göre erken olgun-olgun ve 22S/(22S+22R) (C_{31}) homohopan değerlerine göre ise erken olgun kaynak kaya olduğuna işaret etmektedir.

3.2.6 Organik fasiyes

OM içeriğini ve tipini ortaya koyabilmek için çalışma sahasındaki bitümlü kayalardan alınan 3 adet örnekte (BK-1 bitümlü marn, BK-15 bitümlü şeyl ve BK-19 bitümlü marn) organik fasiyes analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizde OM'de karasal amorf OM (AOM), spor ve polen gibi karasal palinomorflar, tatlı su algleri, otsu ve odunsu fitoklastlara ilişkin OM'lerin dağılımları incelenmiş ve her üç örnekte de kerojen tipinin %100 amorf olduğu tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde spor gözlenemediğinden olgunlaşma derecelerine yönelik SCI değerleri belirlenememiştir. Amorf kerojenlerin belirgin bir yapısı olmayıp genellikle yosunlardan türerler, içsel rengi sarı veya turuncu olabilmektedir, sıvı petrol türetme potansiyeline sahip olup genellikle Tip I/II kerojeni yansıtır (Tissot ve Welte 1978). Çalışma sahasında incelenen bitümlü kayaç örneklerinin maseral grup bileşimleri ile kerojen tiplerini belirleyen şekil 3.39'da yer alan üçgen diyagramdaki dağılımlara göre kerojenin %100 amorf olması nedeniyle ortamdaki kaynak kayanın petrol üreten algal amorf kerojen özelliği taşıdığı görülmektedir (Stach vd. 1982).



Şekil 3.39 İncelenen örneklerin maseral grup bileşimlerine göre kerojen tipleri (Stach vd. 1982)

Jones (1987) ve Altunsoy ve Özçelik (1993)'e göre HI, OI, %TOC değerleri ve H/C ile O/C oranları kullanılarak OM tipleri değerlendirilerek bir çökelim ortamında A, AB, B, BC, C, CD ve D fasiyesleri kategorize edilmiştir (Şekil 1.5). Çizelge 3.41'de incelenen numunelerin HI verileri 692,55 - 921,95 arasında (ortalama 819,97 mg HC/g TOC), OI verileri 6,69 - 29,20 arasında (ortalama 20,57 mg HC/g TOC), TOC verileri de 3,49 - 16,98 arasında (ortalama % 11,02) değişim göstermektedir.

Çankırı (Bayramören KD'su) Havzası'na ait Ilıca Formasyonunda 49,3 metre olarak ölçülen ÖSK'daki bitümlü kayalarda gerçekleştirilen organik jeokimya ve fasiyes değerlendirmesinde, ÖSK tabanından tavana doğru HI-OI değerlerinde belirlenen kerojen tipleri ele alınarak şekil 1.5 ile çizelge 3.41 ve 3.42'de görüldüğü üzere: BK-1 seviyesinde (Tip I kerojen) A fasiyes bölgesine, BK-2 ile BK-7 seviyeleri arasında (Tip I/II kerojen) AB fasiyes bölgesine, BK-8 ile BK-10 seviyeleri arasında (Tip I kerojen) A fasiyes bölgesine, BK-11 ile BK-17 seviyeleri arasında (Tip I/II kerojen) AB fasiyes bölgesine, BK-18 ile BK-20 seviyeleri arasında (Tip I kerojen) A fasiyes bölgesine, BK-21 seviyesinde (Tip I/II kerojen) AB fasiyes bölgesine düştüğü belirlenmiştir. Şekil 3.39 ve çizelge 3.41'de incelenen örneklerin organik petrografik fasiyes incelemelerinde, BK-1, BK-15 ve BK-19 örneklerinin %100 amorf OM'den oluştuğu tespit edilmiştir. Tüm bu veriler dikkate alındığında çizelge 3.41 ve 3.42'de de görüldüğü üzere, Çankırı (Bayramören KD'su) Havzası'na ait Ilıca Formasyonu'ndaki bitümlü kayaların organik fasiyesinin, baskın AB yer yer A ortamında çökeldiği belirlenmiştir.

Çizelge 3.41 İncelenen numunelerin organik petrografik-fasiyes ve HI-I-TOC verilerinin ilişkileri

Örnek No	Organik Petrografik-Palinolojik İnceleme		Piroliz Verileri			Organik Fasiyes
	Amorf organik madde %	Otsu ve odunsu fitoklast+ Karasal palinomorf (Spor ve polen) + Tatlı su algi %	HI, mg HC/gTOC	OI, mg CO ₂ /gTOC	TOC (wt %)	
BK-21			830,50	20,68	11,51	AB
BK-20			887,35	7,68	13,68	A
BK-19	100	-	921,95	6,69	12,71	A
BK-18			885,32	9,45	16,83	A
BK-17			692,55	24,64	3,49	AB
BK-16			809,65	29,20	15,65	AB
BK-15	100	-	818,37	20,67	16,98	AB
BK-14			834,46	25,05	10,62	AB
BK-13			807,04	17,64	12,64	AB
BK-12			774,30	23,35	6,81	AB
BK-11			779,68	25,00	7,48	AB
BK-10			874,11	15,61	11,47	A
BK-9			869,50	21,05	7,41	A
BK-8			851,76	19,65	6,82	A
BK-7			774,81	21,04	6,75	AB
BK-6			809,81	25,12	12,54	AB
BK-5			777,09	26,64	11,26	AB
BK-4			786,99	26,89	5,69	AB
BK-3			753,30	27,97	16,34	AB
BK-2			818,72	21,92	13,73	AB
BK-1	100	-	862,00	16,06	11,08	A
			Ortalama 819,97	Ortalama 20,57	Ortalama 11,02	AB

Çizelge 3.42’de incelenen örneklerin baskın olarak AB organik fasiyes alanında depolandığı yer yer laminalı ve tabakalı bitümlü kayaçlarda, OM’nin HI verilerinin 650-850 mg HC/g TOC aralığında, OI verilerinin 20-50 mg CO₂/g TOC aralığında, %TOC içeriklerinin ise %3-10+ arasında değiştiği ve incelenen üç örnekte de egemen OM’nin %100 amorf kerojen içermesinden dolayı Tip I/II kerojenini yansıttığı ve çizelge 3.43’te ise disoksik ortam koşullarında olduğu görülmektedir.

Jones (1987), distal eğilimlerin hakim olduğu ve farklı tortul birikim oranlarının gözlemlendiği durumlarda ortaya çıkan AB organik fasiyesinin, anoksik-disoksik redoks koşulları altında, şeyl ve karbonat kökenli denizel veya gölsel çökelim ortamlarında oluştuğunu belirtmiştir. Bu organik fasiyesin çökelim alanının yanal yayılımı, A organik

fasiyes bölgesine kıyasla daha geniştir. Güney Atlantik kenarlarındaki laküstrin sistemler ve Batı Sibirya'daki Jura kaynak kayaçları AB organik fasiyes bölgelerine örnek gösterilebilir.

Sarı (2008), bitümlü şeyllerin; laküstrin ortamlar, lagünler ve kömürleşmeye uygun bataklıklarla birlikte, geçiş zonundaki kıtasal şelfler üzerinde yer alan sığ denizel alanlarda çökelim gösterebildiğini ifade etmektedir.

Çizelge 3.41 ve 3.42'de çalışma sahasındaki bitümlü şeyl-marn ar dalanmasından oluşan kayaçların çökelim ortamına işaret eden ve baskın olarak amorf OM içeren AB organik fasiyes bölgesi, A ve B organik fasiyes geçiş bölgesini yansıtır (Jones 1987).

Şekil 1.5 ve 3.39 ile çizelge 3.41-3.43'teki verilerin de incelenmesiyle, bölgedeki bitümlü kayaçların baskın olarak AB organik fasiyesi zonunda çökeldiği, bu fasiyesin kıyı-deniz ortamı geçiş zonunda bulunmasından dolayı çalışma sahasının, yer yer karasal OM girdilerinin etkisinde kalmış lagün/haliç/koy/gelgit düzlüğü ortamlarını temsil eden alanda yer aldığı belirlenmiş olup bu alan da şekil 3.40'da kırmızı çerçeve içerisinde sunulmuştur (CDE 2019). Bu bağlamda, arazi çalışmasında bitümlü kayaçları üzerleyen kireçtaşı nummulitlerin gözlenmesi ve BK-11 numaralı bitümlü marn örneğinde tespit edilen *Nannotetrina sp.* türüne ait nannofosil bulgusuna istinaden, bölgenin ılıman iklim koşullarında sığ lagüner ortam olduğu çıkarımı yapılmıştır.

Çizelge 4.42 İncelenen numunelerin fasiyes türleri (Jones ve Demaison 1982, Jones 1984, 1987'den değiştirilerek)

ORGANİK FASIYES	PİROLİZ VERİLERİ			EGEMEN ORGANİK MADDE	KEROJEN TİPİ	SEDİMANTER YAPI
	HI, mg HC/ g kaya	OI, mg CO ₂ / g kaya	TOC, wt %			
A	> 850	10 - 30	5(3) - 20+	Algal; amorf	Tip I	Laminallı-yer yer tabakalı
AB	650 - 850	20 - 50	3-10+	Amorf; çok az karasal	Tip I / Tip II	
B	400 - 650	30 - 80		Amorf, yaygın karasal	Tip II / Tip I	İyi tabakalı - laminallı
BC	250 - 400	40 - 80	3(1) - 3+	Karışık; bazen okside	Tip II / Tip III	Zayıf tabakalı
C	125 - 250	50 - 150	≤ 3	Karasal; bazen okside	Tip III / Tip II	Çok zayıf tabakalı - biyotürbasyonlu
CD	50 - 125	40 - 150+	< 0.5	Okside; taşınmış	Tip III / Tip IV	Masif; biyotürbasyonlu
D	< 50	20 - 200+		Yüksek okside; taşınmış	Tip IV	

Çizelge 3.43 İncelenen örneklerin organik fasiyes-çökelim ortamı ilişkileri (Jones ve Demaison 1982, Jones 1984, 1987'den değiştirilerek)

ORGANİK FASIYES	PROKSİMAL-DİSTAL EĞİLİM	OKSİJEN REJİMİ	SEDİMENT BİRİKİM ORANI	ÜRÜN
A	Distal	Öksinik / Anoksik	Düşük	Petrol
AB		Anoksik - Disoksik	Değişken	Petrol + Gaz
B				
BC	Proksimal	Oksik	Yüksek	Gaz + Petrol
C			Orta	Gaz
CD		Çok Oksik		Düşük
D			Düşük	Çok Nadir Gaz ya da Hic Yok



Şekil 3.40 Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçların kıyı-deniz zonundaki sığ lagüner çökelim ortamı (CDE 2019'dan değiştirilerek)

4. İNORGANİK JEOKİMYASAL DEĞERLENDİRME

4.1 İnorganik Jeokimyasal Analizlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi

Bir havzada akarsu, eoliyen, volkanik veya pelajik çökelme gibi birçok yolla sediman çökmesi meydana gelebilir. Bir havzayı kırıntıyla besleyen akarsuya yönelik süreçler genellikle göreceli deniz seviyesindeki değişimlere bağlanabilir. Havzadaki pelajik çökelme ise genellikle mikroskopik organizma algler/fitoplanktonlar gibi canlıları etkileyen iklim koşullarına bağlıdır. İnorganik jeokimyasal değerlendirme ile incelenen örneğin çökelim ortamı, kökeni ve redoks gibi koşulları ortaya konulabilmektedir.

Ana-esas oksitler (majör oksitler) ve iz elementler ile NTE zenginleşmelerinin ortaya konulması, detritik ve redoksa duyarlı, karbonat minerali yapıcı ve biyofil/organofil elementlerin değerlendirilmesi ve OM-elementler arasındaki muhtemel genetik ilişkilerin araştırılması ile havza çökelim modelinin belirlenebilmesi amacıyla çalışma sahasından alınan örneklerin inorganik jeokimya analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan korelasyon katsayı ve dereceleri sınıflandırması çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1 Korelasyon katsayı aralıkları ve dereceleri (Sugiyono 2016)

Katsayı Aralığı	Korelasyon Derecesi
0,00-0,199	Çok zayıf
0,20-0,399	Zayıf
0,40-0,599	Orta
0,60-0,799	Güçlü
0,80-1,000	Çok güçlü

Çalışma sahasındaki bitümlü şeyl-marn aralanmasından oluşan kayaç örneklerinin inorganik jeokimya açısından incelenmesi amacıyla ana-esas oksit (majör oksitler) (%) analiz sonuçları çizelge 4.2’de, %TOC ve eser elementler (ppm) analiz verileri çizelge 4.3’de ve %TOC ve eser element korelasyonları pearson katsayıları ise çizelge 4.4’te gösterilmiştir.

Ana-esas oksitler genellikle kayaçların kimyasal kategorizasyonunda ve çökelim litolojilerinin, kökeninin ve ortamının belirlenmesinde kullanılır (Pettijohn ve Potter 1972, Herron 1988). Çalışma sahasında incelenen örneklerde majör oksitlerin Al_2O_3 ile yapılan korelasyonlarında; Al_2O_3 'in SiO_2 (r: 0,862), Cr_2O_3 (r: 0,852) ve V_2O_5 (r: 0,819) ile çok güçlü ve TiO_2 (r: 0,681) ve K_2O (r: 0,649) ile güçlü pozitif korelasyon ilişkisi nedeniyle bu oksitlerin kökenlerinin benzer-detritik kökenli olduklarını gösterir. Ancak Al_2O_3 'in CaO (r: -0,705) ile olan negatif korelasyon ilişkisi ise bu oksitlerin farklı kökenlere ait olduklarını ve CaO oksitinin karbonat kökenli olduğunu belirtir (Çizelge 4.4).

Tüm örneklerin ana oksit korelasyonları kil içeriğine işaret eden SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , Cr_2O_3 ve V_2O_5 gibi oksitlerin ve yine CaO ve MnO gibi karbonat içeriğini gösteren oksitlerin kendi içlerinde değişken olarak pozitif ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu durum da kil ve karbonat içeriğini temsil eden elementler birbiri ile negatif korelasyon ilişkili olduğunun göstergesidir (Çizelge 4.4).

Bitümlü şeyllerde ise SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 , SO_3 , MnO , Cr_2O_3 ve C değerlerinde bitümlü marnlara göre yoğun artış görülürken; CaO ve MgO değerlerinde ise azalış tespit edilmiştir. Bu durum, şeyllerdeki kil muhteviyatının ve OM'nin arttığını buna karşın marnlarda ise karbonat miktarının yüksek oluşunu gösterir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.2 Örneklerin ana-esas oksit (majör oksit) içerikleri (%)

Numune #	Litoloji	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	V ₂ O ₅ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	A.Za (%)	Toplam
BK-21	Bitümlü Şeyl	36,99	10,60	8,51	5,56	3,29	2,16	1,76	0,64	0,11	0,07	0,02	0,01	29,80	99,52
BK-20	Bitümlü Şeyl	37,45	13,34	4,98	6,08	3,51	3,40	1,77	0,80	0,11	0,13	0,02	0,01	27,95	99,55
BK-19	Bitümlü Marn	34,34	10,89	7,91	5,20	4,07	2,73	1,88	0,64	0,13	0,07	0,03	0,01	31,75	99,65
BK-18	Bitümlü Şeyl	34,78	11,47	7,15	5,49	4,23	3,22	1,56	0,73	0,14	0,08	0,03	0,01	30,65	99,54
BK-17	Bitümlü Marn	38,32	13,07	8,86	6,19	5,96	3,48	1,93	0,71	0,12	0,19	0,02	0,01	20,80	99,66
BK-16	Bitümlü Şeyl	36,68	11,95	5,89	5,13	2,59	4,08	1,35	0,84	0,13	0,13	0,03	0,01	30,75	99,56
BK-15	Bitümlü Şeyl	33,76	11,71	8,21	6,54	1,67	3,96	1,69	0,76	0,15	0,14	0,03	0,01	30,90	99,53
BK-14	Bitümlü Şeyl	37,20	12,43	8,53	4,34	3,32	4,15	1,65	0,75	0,15	0,09	0,03	0,01	27,00	99,65
BK-13	Bitümlü Şeyl	46,37	14,25	2,70	4,65	2,32	4,77	1,88	0,90	0,09	0,07	0,03	0,02	21,60	99,65
BK-12	Bitümlü Şeyl	38,02	12,95	6,61	5,76	3,83	4,90	1,48	0,76	0,13	0,08	0,02	0,01	25,05	99,60
BK-11	Bitümlü Marn	33,57	11,55	11,01	4,08	4,87	4,60	1,37	0,71	0,12	0,09	0,03	0,01	27,60	99,61
BK-10	Bitümlü Marn	33,45	10,76	10,59	5,80	4,64	4,57	1,20	0,68	0,13	0,17	0,02	0,01	26,90	98,92
BK-9	Bitümlü Şeyl	32,49	11,38	10,88	6,53	5,74	4,12	1,42	0,64	0,16	0,11	0,02	0,01	26,20	99,70
BK-8	Bitümlü Şeyl	39,05	13,55	7,78	4,56	4,51	4,88	2,02	0,76	0,12	0,10	0,03	0,02	21,55	98,93
BK-7	Bitümlü Şeyl	33,46	10,38	11,65	5,29	5,36	3,85	1,26	0,66	0,15	0,06	0,02	0,01	27,55	99,70
BK-6	Bitümlü Marn	29,07	8,49	12,23	5,54	5,50	3,48	0,89	0,63	0,12	0,12	0,02	0,01	33,55	99,65
BK-5	Bitümlü Şeyl	34,43	11,01	9,31	5,65	4,23	4,53	1,20	0,75	0,14	0,16	0,02	0,01	28,20	99,64
BK-4	Bitümlü Marn	30,69	10,61	12,13	7,18	6,32	3,88	1,43	0,61	0,14	0,06	0,02	0,01	26,60	99,68
BK-3	Bitümlü Marn	35,65	10,35	7,12	4,76	3,35	4,02	1,36	0,77	0,11	0,13	0,02	0,01	32,05	99,70
BK-2	Bitümlü Şeyl	29,14	8,70	10,23	5,25	3,76	3,09	1,47	0,68	0,14	0,13	0,02	0,01	36,95	99,57
BK-1	Bitümlü Marn	33,64	11,03	10,11	5,77	4,98	4,33	0,94	0,63	0,12	0,07	0,02	0,02	28,00	99,66
ORTALAMA		35,17	11,45	8,69	5,49	4,19	3,91	1,50	0,72	0,13	0,11	0,02	0,01	28,05	99,51

Çizelge 4.3 Örneklerin TOC (%) ve iz elementler (ppm) verileri

Örnek no	TOC (%)	Mo (ppm)	V (ppm)	U (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Ba (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)	Ti (ppm)	Al (ppm)	Zr (ppm)	Sc (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Th (ppm)	S (ppm)
B. Şeyl BK-21	11,5	1,84	112,6	0,954	12,7	60,7	24,9	67,5	143,6	52,2	0,183	60.821,0	19.838,7	852,0	402,7	3.836,8	56.105,8	55,3	9,9	172.891,3	38.886,6	14.611,5	2,32	1.026,1
B. Şeyl BK-20	13,7	1,59	146,3	0,682	18,5	87,8	34,9	99,3	159,6	66,9	0,182	35.592,1	21.165,3	852,0	248,5	4.796,0	70.608,6	68,7	9,0	175.041,3	42.523,5	14.694,5	2,85	4.265,3
B. Marn BK-19	12,7	1,80	106,4	0,768	17,7	77,2	30,5	82,6	150,2	54,3	0,156	56.532,8	24.542,1	1.006,9	438,6	3.836,8	57.640,8	51,6	9,0	160.505,2	36.368,8	15.607,8	2,46	810,2
B. Şeyl BK-18	16,8	1,59	124,6	0,803	17,7	66,7	33,5	64,3	147,4	58,0	0,183	51.101,1	25.506,9	1.084,3	357,2	4.376,4	60.710,7	56,1	10,4	162.561,7	38.397,1	12.951,1	2,82	2.619,7
B. Marn BK-17	3,5	0,95	146,5	0,631	15,1	80,5	33,5	81,7	145,5	66,8	0,214	63.322,4	35.938,8	929,4	463,4	4.256,5	69.179,5	103,8	9,7	179.107,7	43.292,9	16.022,9	2,27	437,3
B. Şeyl BK-16	15,7	2,69	130,8	1,062	15,2	68,4	38,3	57,3	118,9	63,6	0,189	42.095,8	15.617,7	1.006,9	215,4	5.035,8	63.251,4	51,7	9,4	171.442,3	35.879,2	11.207,7	2,22	1.176,7
B. Şeyl BK-15	17,0	2,77	133,2	0,815	19,3	76,4	40,4	80,9	175,6	68,6	0,275	58.676,9	10.070,1	1.161,8	328,1	4.556,2	61.981,0	48,3	10,4	157.794,2	45.740,8	14.030,4	3,75	4.976,0
B. Şeyl BK-14	10,6	2,04	122,9	0,540	17,4	85,7	35,4	93,4	168,3	57,5	0,142	60.963,9	20.019,6	1.161,8	355,5	4.496,3	65.792,0	56,0	7,6	173.872,8	30.354,0	13.698,3	2,46	769,8
B. Şeyl BK-13	12,6	2,99	157,8	0,213	21,1	105,3	47,8	90,1	139,9	75,8	0,182	19.296,9	13.989,6	697,1	122,3	5.395,5	75.425,3	61,7	5,6	216.733,4	32.522,1	15.607,8	1,54	753,7
B. Şeyl BK-12	6,8	3,72	125,8	0,954	20,7	80,4	44,9	83,1	168,4	68,9	0,211	47.241,7	23.094,9	1.006,9	316,8	4.556,2	68.544,4	51,7	7,0	177.705,5	40.285,4	12.287,0	2,06	734,5
B. Marn BK-11	7,5	2,33	131,4	0,918	16,0	75,9	50,9	69,7	152,9	58,6	0,179	78.688,5	29.366,1	929,4	369,9	4.256,5	61.134,2	50,0	8,1	156.906,2	28.535,5	11.373,7	2,20	1.871,1
B. Marn BK-10	11,5	1,82	106,0	0,860	11,5	61,1	40,8	72,0	127,1	52,1	0,188	75.686,7	27.979,2	1.006,9	484,1	4.076,6	56.952,7	53,9	8,5	156.345,3	40.565,2	9.962,4	2,58	696,9
B. Şeyl BK-9	7,4	1,47	107,9	0,480	23,2	74,5	33,3	108,7	152,3	68,3	0,196	77.759,4	34.612,2	1.239,2	476,8	3.836,8	60.234,3	52,1	8,4	151.858,3	45.670,8	11.788,8	2,76	537,5
B. Şeyl BK-8	6,8	1,68	132,1	0,524	16,1	103,3	42,4	110,5	160,5	63,9	0,159	55.603,7	27.195,3	929,4	354,8	4.556,2	71.720,2	65,9	7,4	182.519,7	31.892,6	16.770,0	2,17	503,8
B. Şeyl BK-7	6,8	1,68	118,3	0,306	14,4	72,1	36,4	66,3	134,2	51,7	0,200	83.262,6	32.320,8	1.161,8	481,0	3.956,7	54.941,3	48,7	9,5	156.392,0	36.998,3	10.460,5	1,64	499,8
B. Marn BK-6	12,5	1,43	94,8	0,398	11,6	52,3	22,2	52,6	130,5	43,8	0,184	87.407,8	33.165,0	929,4	501,7	3.776,9	44.937,6	40,1	7,3	135.873,2	38.746,8	7.388,8	1,73	827,0
B. Şeyl BK-5	11,3	1,51	126,8	0,611	10,4	63,1	25,6	39,9	137,1	55,7	0,195	66.538,6	25.506,9	1.084,3	422,7	4.496,3	58.275,9	53,3	10,5	160.925,8	39.516,1	9.962,4	3,16	1.115,4
B. Marn BK-4	5,7	1,60	109,9	0,548	15,9	70,9	22,0	61,6	138,6	54,2	0,243	86.693,1	38.109,6	1.084,3	494,8	3.657,0	56.158,7	48,4	15,6	143.445,1	50.216,9	11.871,9	2,20	449,4
B. Marn BK-3	16,3	2,47	121,0	0,524	14,0	65,6	35,8	71,2	110,5	57,0	0,239	50.886,6	20.200,5	852,0	268,9	4.616,2	54.782,6	51,4	6,0	166.628,1	33.291,4	11.290,7	2,08	884,3
B. Şeyl BK-2	13,7	2,53	112,1	0,437	14,9	55,4	35,3	52,8	129,5	76,0	0,229	73.113,8	22.672,8	1.084,3	375,6	4.076,6	46.049,1	41,1	6,2	136.200,4	36.718,5	12.203,9	1,94	765,0
B. Marn BK-1	11,1	2,23	107,0	0,409	15,1	88,8	28,3	87,4	143,9	49,5	0,170	72.256,2	30.029,4	929,4	438,7	3.776,9	58.381,8	44,4	6,9	157.233,4	40.355,4	7.803,9	1,41	1.026,9
Ortalama	11,0	2,03	122,6	0,640	16,1	74,9	35,1	75,9	144,5	60,2	0,195	62.073,4	25.282,9	999,5	377,0	4.296,4	60.609,9	55,0	8,7	164.380,1	38.417,0	12.457,0	2,31	1.273,6

Çizelge 4.4 İncelenen örneklerdeki iz elementlerin (ppm) ve %TOC'nin korelasyonlarının Pearson katsayısı (r)

	TOC (%)	Mo (ppm)	V (ppm)	U (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Ba (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)	Ti (ppm)	Al (ppm)	Zr (ppm)	Sc (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Th (ppm)	S (ppm)
TOC (%)	1																							
Mo (ppm)	0,287	1																						
V (ppm)	-0,010	0,218	1																					
U (ppm)	0,167	0,213	0,031	1																				
Co (ppm)	-0,058	0,363	0,367	-0,048	1																			
Cr (ppm)	-0,266	0,189	0,624	-0,258	0,579	1																		
Cu (ppm)	-0,026	0,580	0,572	0,179	0,438	0,479	1																	
Ni (ppm)	-0,254	0,023	0,295	-0,153	0,687	0,780	0,371	1																
Ba (ppm)	-0,226	0,113	0,278	0,173	0,588	0,520	0,256	0,588	1															
Zn (ppm)	0,031	0,438	0,648	-0,025	0,646	0,402	0,564	0,351	0,289	1														
Cd (ppm)	0,123	0,235	0,054	0,031	0,031	-0,332	-0,031	-0,306	-0,133	0,292	1													
Ca (ppm)	-0,413	-0,451	-0,726	-0,150	-0,433	-0,535	-0,429	-0,330	-0,148	-0,553	0,132	1												
Mg (ppm)	-0,712	-0,641	-0,431	-0,275	-0,215	-0,175	-0,393	-0,047	-0,147	-0,419	-0,095	0,726	1											
Mn (ppm)	-0,109	-0,167	-0,397	0,049	0,125	-0,320	-0,180	-0,095	0,238	-0,046	0,203	0,523	0,227	1										
Sr (ppm)	-0,481	-0,631	-0,716	-0,102	-0,396	-0,455	-0,563	-0,201	-0,043	-0,595	-0,002	0,897	0,794	0,494	1									
Ti (ppm)	0,348	0,487	0,827	0,086	0,302	0,477	0,613	0,175	0,069	0,593	-0,011	-0,853	-0,702	-0,384	-0,913	1								
Al (ppm)	-0,216	0,196	0,819	0,109	0,562	0,852	0,554	0,658	0,522	0,520	-0,244	-0,705	-0,292	-0,308	-0,572	0,681	1							
Zr (ppm)	-0,386	-0,374	0,637	0,049	0,107	0,411	0,140	0,363	0,188	0,312	-0,086	-0,339	0,129	-0,292	-0,100	0,288	0,633	1						
Sc (ppm)	-0,208	-0,427	-0,098	0,270	-0,127	-0,229	-0,465	-0,286	0,080	-0,260	0,306	0,322	0,319	0,386	0,396	-0,332	-0,086	0,079	1					
Si (ppm)	-0,035	0,297	0,783	-0,005	0,374	0,736	0,497	0,472	0,222	0,435	-0,289	-0,833	-0,467	-0,570	-0,703	0,752	0,862	0,551	-0,295	1				
Fe (ppm)	-0,147	-0,270	-0,206	0,049	0,112	-0,227	-0,500	-0,036	0,106	-0,001	0,546	0,276	0,322	0,341	0,418	-0,393	-0,136	0,075	0,632	-0,354	1			
K (ppm)	-0,097	-0,009	0,604	0,122	0,459	0,551	0,308	0,524	0,471	0,558	-0,086	-0,572	-0,328	-0,220	-0,388	0,381	0,649	0,619	0,041	0,621	-0,114	1		
Th (ppm)	0,295	-0,164	0,149	0,466	0,134	-0,151	-0,029	0,029	0,420	0,166	0,277	-0,083	-0,289	0,437	0,009	0,120	0,129	0,118	0,427	-0,104	0,362	0,255	1	
S (ppm)	0,536	0,118	0,353	0,318	0,246	0,063	0,160	0,094	0,440	0,215	0,295	-0,300	-0,496	0,038	-0,339	0,302	0,185	-0,011	0,165	0,000	0,215	0,166	0,651	1

4.1.1 Redoksa duyarlı elementler (RDE)

Redoksa duyarlı elementler (RDE); paleoredoks koşullarını tanımlamak, deniz suyundan, hidrotermal akışkandan ve fluvial beslenmeden gibi ortamlardan kaynaklanabilecek çökelim kökenlerini ve taşınımlarını değerlendirebilmek için kullanılır (Nijenhuis vd. 1998, Schenau vd. 2002).

Paleoredoks şartlarının ortaya konulması için oksijen konsantrasyon derecesine bağlı olarak çökelim koşullarının indirgen veya yükseltgen olduğu belirlenir. Tyson ve Pearson (1991) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre, O_2 içerikleri baz alınarak su altı ortam redoks şartları oksikliği, suboksik/disoksikliği, anoksikliği ve öksinikliği sınıflandırılmıştır (Çizelge 4.5).

Tribovillard vd. (2006)'ya göre hidrojen sülfür (H_2S), ortamdaki sülfat indirgeyici bakteriler tarafından üretilir. Sülfidik ortam, anoksik ortam olarak anılmaktadır. Su kolonunda aşırı H_2S bulunduran ancak O_2 bulundurmeyen sülfidik ortamlar ise öksinik ortam olarak tanımlanmıştır. Su kolonu düşük içerikte O_2 'ye ve sınırlı içerikte H_2S 'e sahip ise ortam suboksiktir. O_2 'ce zengin ortamlar oksik şartlara işaret eder ve buradaki aerobik bakteriler/organizmalar ortamdaki çözünmüş haldeki oksijeni büyüme ve çoğalma metabolizmaları için kullanırlar.

Çizelge 4.5 Çökelim ortamı redoks koşulları sınıflandırması (Tyson ve Pearson 1991, Tribovillard vd. 2006)

Redoks Sınıflamaları	Oksik	Suboksik	Anoksik	Öksinik
Su altı ortam O_2 konsantrasyonları (ml O_2 / 1 H_2O) (Günümüz okyanuslarındaki su altı O_2 değerleri)	$O_2 > 2$	$2 > O_2 > 0,2$	$O_2 < 0,2$	$O_2 = 0$

Bazı eser/iz elementlerin ortamdaki çözünürlüğü, yerel redoks koşullarındaki değişikliklere duyarlıdır. Tribovillard vd. (2006), redoksa duyarlı iz elementlerin yükseltgen oksijenli ortamlarda daha fazla çözünebildiğini, oksijenin kısıtlı olduğu veya olmadığı indirgen şartlarda ise çok daha az çözünebildiğini ve böylece oksijenin kısıtlı olduğu çökeltim ortamlarında otojenik olan iz element zenginleşmelerinin görüldüğünü belirtmiştir. Neumeister vd. (2016), oksik ve suboksik koşullarda ise genellikle iz elementlerin konsantrasyonlarının düşük olduğu vurgulanmıştır. Bu açıklamalar ışığında, indirgen ortam koşullarında iz elementlerin redoks göstergesi daha iyi bir şekilde incelenebilir.

Crusius vd. (1996), Morford ve Emmerson (1999), Algeo ve Maynard (2004), Cruse ve Lyons (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre genellikle molibden (Mo), vanadyum (V), uranyum (U) ve çinko (Zn) oksijenin tüketildiği şartlarda zenginleşirler. Bunların yanı sıra nikel (Ni), kobalt (Co) ve bakır (Cu) iz elementleri de redoks belirteci olarak değerlendirilen elementlerdir. Ayrıca, redoks şartlarını yorumlayabilmek için bu elementler ile TOC verilerinin korelasyon ilişkileri değerlendirilmiştir (Algeo and Maynard 2004).

Çözünmüş oksijen konsantrasyonları, belirli elementlerin redoks davranışlarını etkilemektedir. Redoks indikatörleri olan Mo, U, V, Co, Ni, Cu ve Zn'nin redoks sınıflandırılması çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Elementlerin birbirleriyle olan korelasyon katsayılarına göre derecelendirilmesi elementlerin kaynağına ilişkin bilgi verir. Bu çalışmada, elementlerin birbirleriyle Pearson korelasyon katsayılarının arasındaki ilişki incelenmiş olup bu korelasyonların RDE'ler açısından yorumlanması için çizelge 4.1 ve çizelge 4.6'dan kullanılmıştır.

İncelenen örneklerde %TOC ve Mo, V, U, Ni, Co, Cu ve Zn redoksa duyarlı iz elementleri arasındaki ilişkiye bağlı olarak çökeltme ortamı redoks şartları şekil 4.1'de verilmiştir. Çökeltme ortamında %TOC ile RDE'ler arasında ortamın genellikle oksik/suboksik olduğu değerlendirildiğinden doğrusal bir ilişki kurulamamıştır. Ayrıca bu durumu, V,

Zn ve Cu gibi RDE'lerin Al, Ti, K, Zr ve Cr gibi detritik elementleriyle uyumlu korelasyonlar göstermesi de desteklemektedir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.6 RDE'lerin kategorizasyonu (Calvert ve Pedersen 1993, Sageman vd. 2003, Algeo ve Lyons 2006, Tribovillard vd. 2006, Algeo ve Rowe 2012, Ekwunife 2017)

Element	Özellik	Sınıflandırma
Molibden (Mo)	Anoksik koşullar	Ayırma mekanizmasına bağlıdır.
Vanadyum (V)	Suboksik- anoksik koşullar, redoksa duyarlı	Biyobesin olabilir. Kaolinit gibi kil mineralleri ile ilişkili olabilir.
Uranyum (U)	Redoksa duyarlı	Fosfatlara ilave edilebilir. Oksik dönemlerde zaman zaman çözünme tekrar edilebilir.
Nikel (Ni)	Redoksa duyarlı	O ₂ 'li ortamlarda mikrobesein gibi davranabilir.
Kobalt (Co)	Redoksa duyarlı	Detritik etkiye bağlı olabilir.
Bakır (Cu)	Redoksa duyarlı	O ₂ 'li ortamlarda kısmi olarak mikrobesein gibi davranabilir.
Çinko (Zn)	Redoksa duyarlı	O ₂ 'li ortamlarda kısmi olarak mikrobesein gibi davranabilir.

TOC (%) ile S (r: 0,536) orta düzey; Mo (ppm) (r: 0,287) zayıf; U (ppm) (r: 0,167) ve Zn (ppm) (r: 0,031) çok zayıf; Ni (ppm) (r: -0,254), Co (ppm) (r: -0,058), Cu (ppm) (r: -0,026) ve V (ppm) (r: -0,010) negatif korelasyon ilişkilidir.

S ile TOC (r: 0,536) orta düzey; V (r: 0,353), U (r: 0,318), Co (r: 0,246) ve Zn (r: 0,215) zayıf; Mo (r: 0,118), Cu (r: 0,160) ve Ni (r: 0,094) çok zayıf korelasyon ilişkilidir.

Mo ile Cu (r: 0,580) ve Zn (r: 0,438) orta düzey; Co (r: 0,363), TOC (r: 0,287), V (r: 0,218) ve U (r: 0,213) zayıf; S (r: 0,118) ve Ni (r: 0,023) çok zayıf korelasyon ilişkilidir.

V ile Zn (r: 0,648) güçlü; Cu (r: 0,572) orta düzey; Co (r: 0,367), S (r: 0,353), Ni (r: 0,295) ve Mo (r: 0,218) zayıf; U (r: 0,031) çok zayıf; TOC (r: -0,010) negatif korelasyon ilişkilidir.

U ile S (r: 0,318) ve Mo (r: 0,213) zayıf; Cu (r: 0,179), TOC (r: 0,167) ve V (r: 0,031) çok zayıf; Ni (r: -0,153), Co (r: -0,048) ve Zn (r: -0,025) ile negatif korelasyon ilişkilidir.

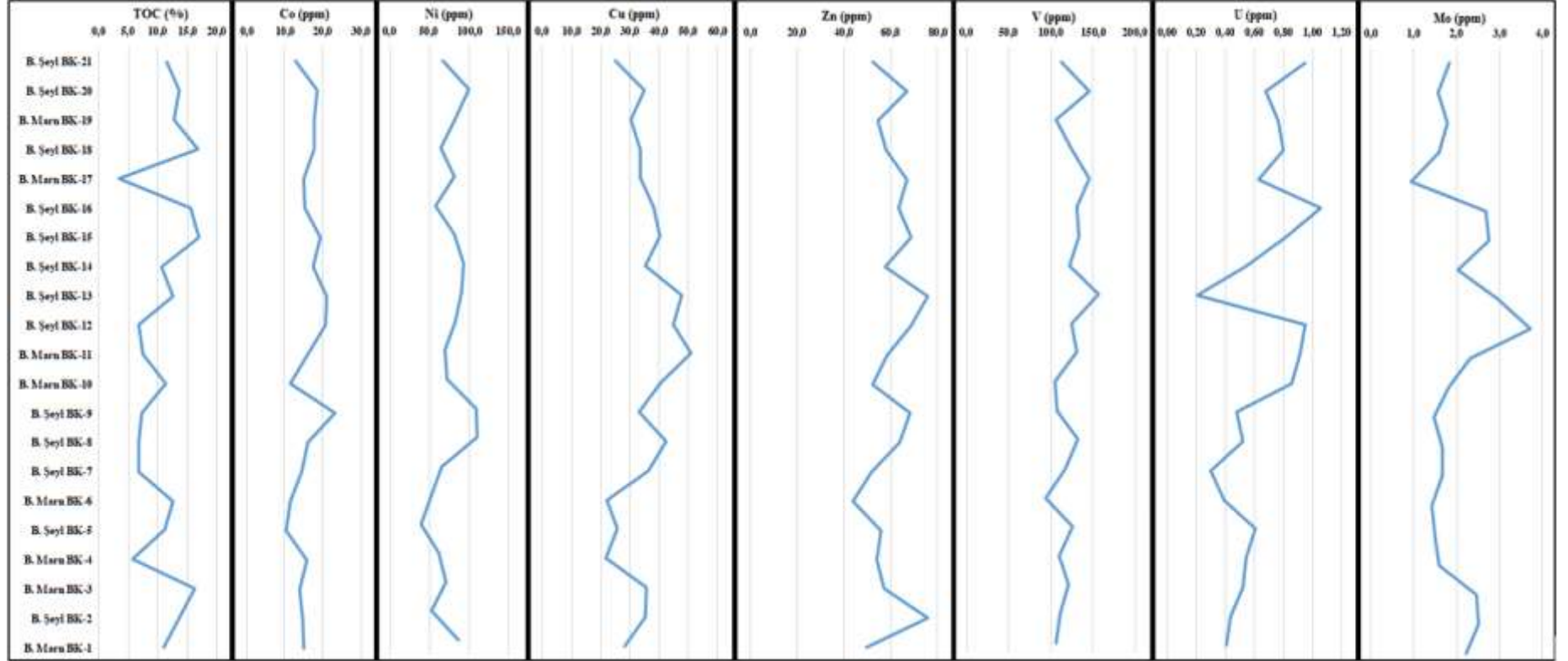
Co ile Ni (r: 0,687) ve Zn (r: 0,646) güçlü; Cu (r: 0,438) orta düzey; V (r: 0,367), Mo (r: 0,363) ve S (r: 0,246) zayıf; TOC (r: -0,058) ve U (r: -0,048) negatif korelasyon ilişkilidir.

Cu ile Mo (r: 0,580), V (r: 0,572) ve Zn (r: 0,564) ve Co (r: 0,438) orta düzey; Ni (r: 0,371) zayıf; U (r: 0,179) ve S (r: 0,160) çok zayıf; TOC (r: -0,026) negatif korelasyon ilişkilidir.

Ni ile Co (r: 0,687) güçlü; Cu (r: 0,371), Zn (r: 0,351) ve V (r: 0,295) zayıf; S (r: 0,094) ve Mo (r: 0,023) çok zayıf; TOC (r: -0,254) ve U (r: -0,153) negatif korelasyon ilişkilidir.

Zn ile V (r: 0,648), Co (r: 0,646) güçlü; Cu (r: 0,564) ve Mo (r: 0,438) orta düzey; Ni (r: 0,351) ve S (r: 0,215) zayıf; TOC (r: 0,031) çok zayıf; U (r: -0,025) negatif korelasyon ilişkilidir.

İncelenen örneklerde Co, Ni, Cu, Zn, V, U ve Mo elementleri redoksa duyarlılık açısından detaylı bir şekilde alt başlıklarla değerlendirilmiştir.

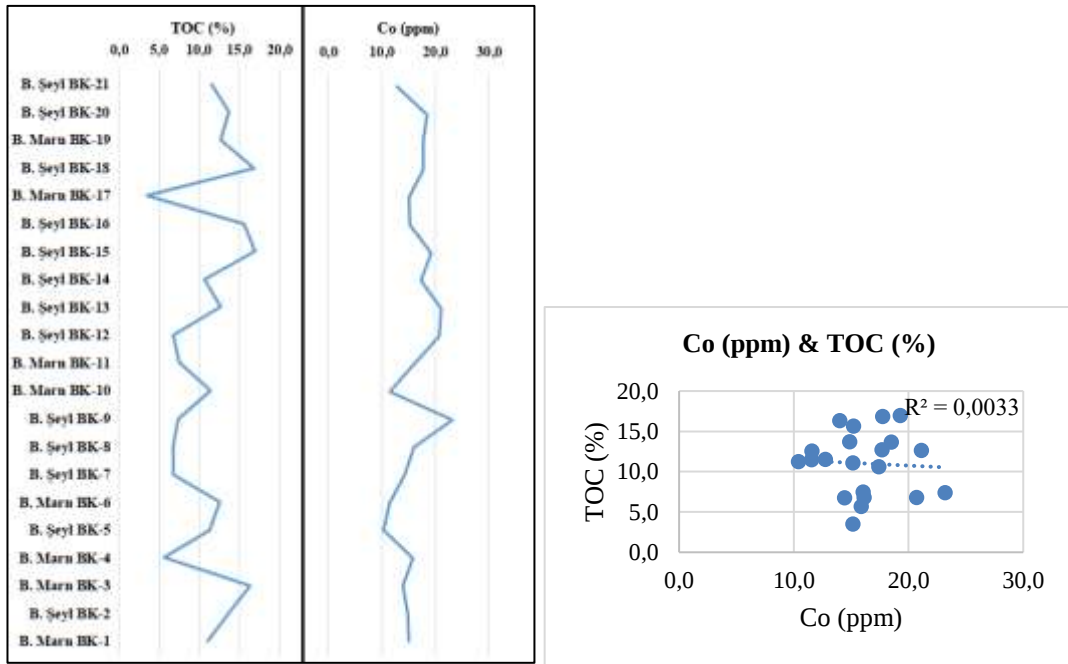


Şekil 4.1 İncelenen örneklerin %TOC ve RDE'ler arasındaki ilişkiler

4.1.1.1 Kobalt (Co)

Algeo ve Maynard (2004), oksik şartlarda kobaltın (Co), çözünmüş olan Co^{+2} katyonu olarak veya diyajenez evrede fülvik ve hümik asit fraksiyonları olarak bulunabileceğini ve Huerta-Diaz ve Morse (1992) ise, anoksik ortamlarda Co'nun otojenik olan Fe-sülfidlerce katı faza eklenebilen çözünmeyen CoS bileşiğini oluşturabileceğini belirtmiştir.

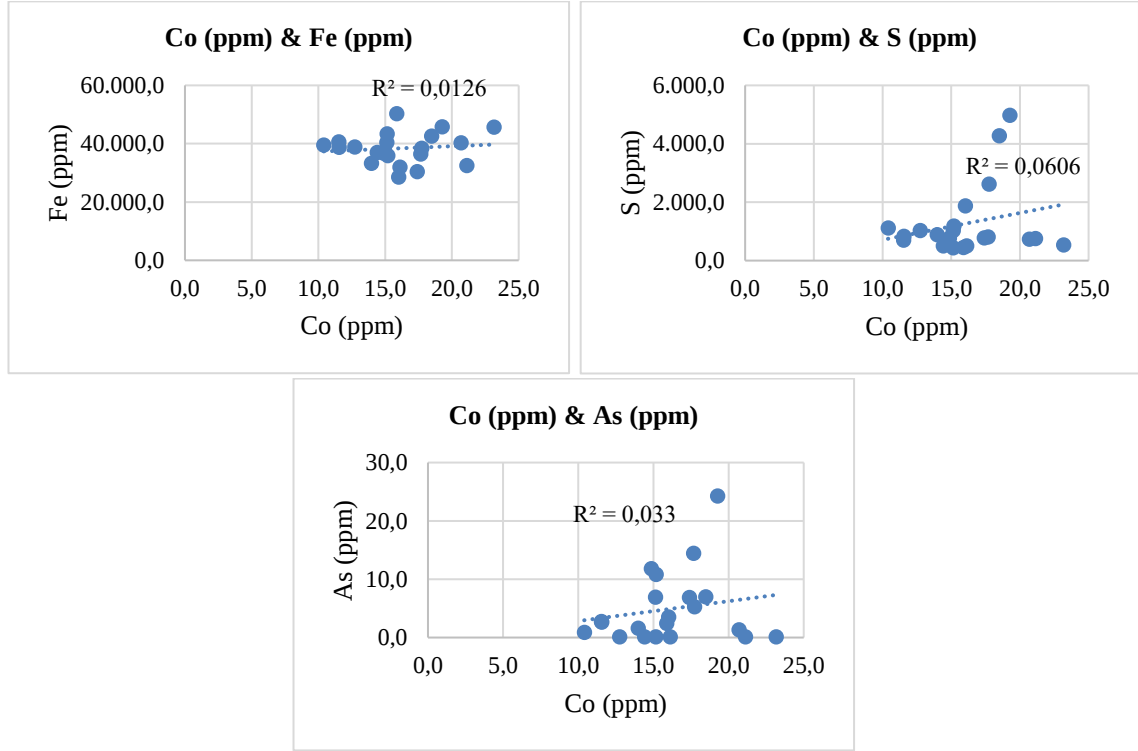
Çizelge 4.4 ve şekil 4.2'de incelenen örneklerde TOC (%) ile Co (ppm) (r : -0,058) negatif korelasyon ilişkili olup Co'nun bitümlü sedimanlarda birikmesinde %TOC ile uyumlu olmadığı yani OM'nin etkisi olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.2 Co (ppm) ve TOC (%) dağılımı ve korelasyonu

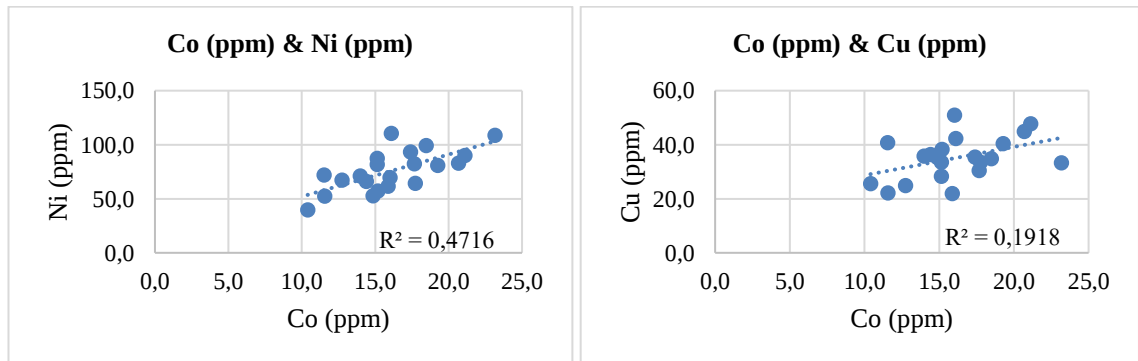
Tribovillard vd. (2006), Co'nun detritik özelliklere sahip olmasından dolayı güvenilir bir redoks belirteci olarak kullanılmaması gerektiğini belirtmiştir. İncelenen örneklerde Co'nun Fe ile (r : 0,112) ve As ile (r : 0,182) çok zayıf ve S ile (r : 0,246) zayıf korelasyon ilişkisi nedeniyle Co'nun çökeliminde piritin (FeS_2) etkisinin olmadığına ve Co'nun

glokodot (Co, Fe) AsS ve kobaltit (CoAsS) mineralleri şeklinde çökelmediğine işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3).

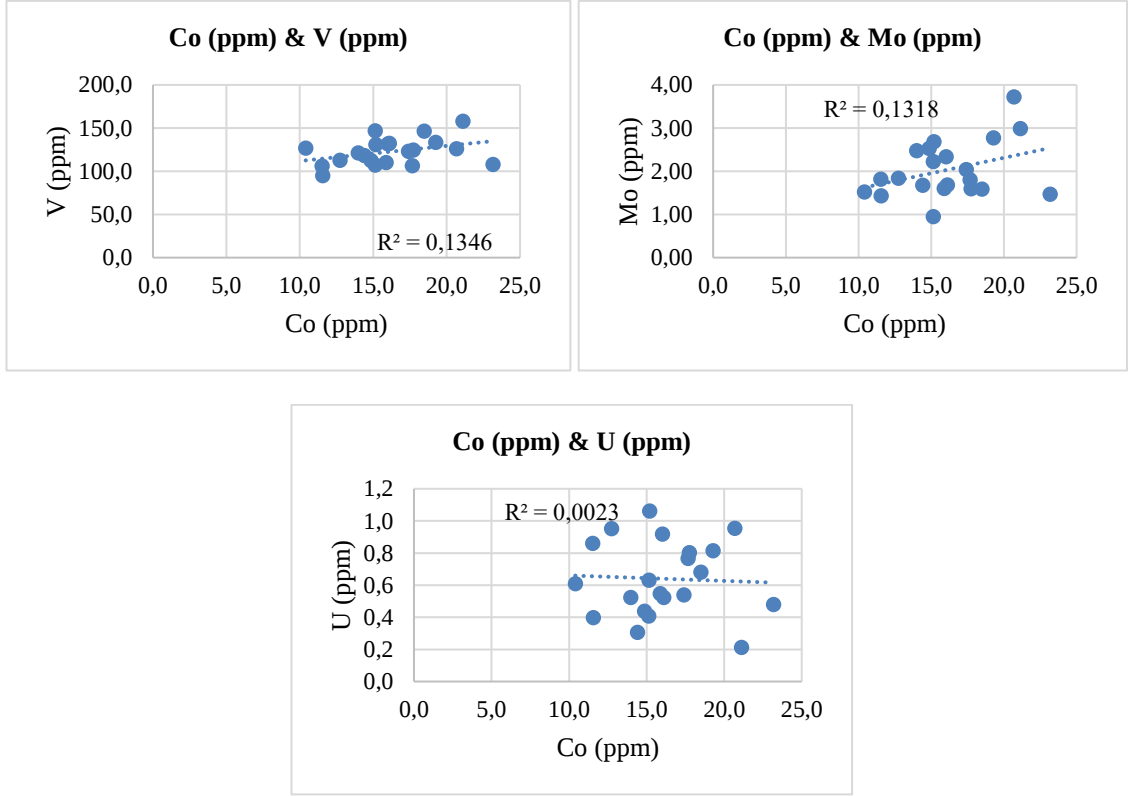


Şekil 4.3 Co-Fe, Co-S ve Co-As korelasyonları

İncelenen örneklerdeki Co'nun Ni ile ($r: 0,687$) güçlü; Cu ile ($r: 0,438$) orta düzey; V ile ($r: 0,367$) ve Mo ile ($r: 0,363$) zayıf; U ile ($r: -0,048$) negatif korelasyon ilişkili olması nedeniyle depolanma ortamında Co'nun biriktirilmesi sırasında özellikle Ni olmak üzere ve Cu RDE'leri ile uyumlu korelasyon ilişkili olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4).

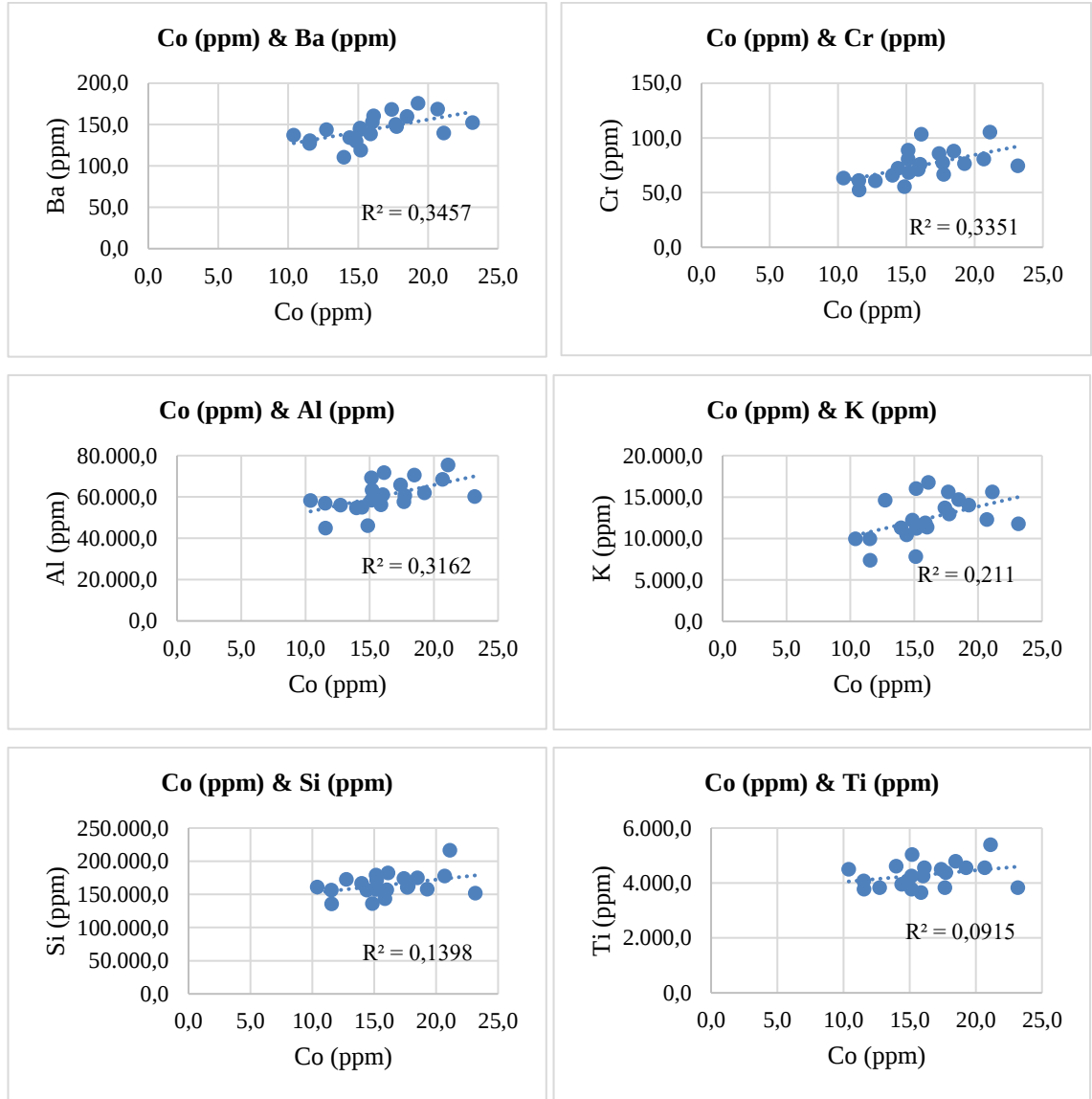


Şekil 4.4 Co-Ni, Co-Cu, Co-V, Co-Mo ve Co-U korelasyonları



Şekil 4.4 Co-Ni, Co-Cu, Co-V, Co-Mo ve Co-U korelasyonları (devam)

İncelenen örneklerdeki Co'nun detritik özellik gösteren elementlerle korelasyonu değerlendirildiğinde ise, Co'nun Ba ile ($r: 0,588$), Cr ile ($r: 0,579$), Al ile ($r: 0,562$) ve K ile ($r: 0,459$) orta düzeyde; Si ile ($r: 0,374$) ve Ti ile ($r: 0,302$) zayıf korelasyon ilişkilidir. Çökelme ortamında Co'nun biriktirilmesi sırasında Ba, Cr, Al ve K detritik kökenli elementleri ile orta düzeyde uyumlu korelasyon ilişkisinin olması, ortamda Co'nun çoğunlukla detritik kaynaklı bir element olduğuna güvenilir bir redoks göstergesi olarak kullanılamayacağına işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5).

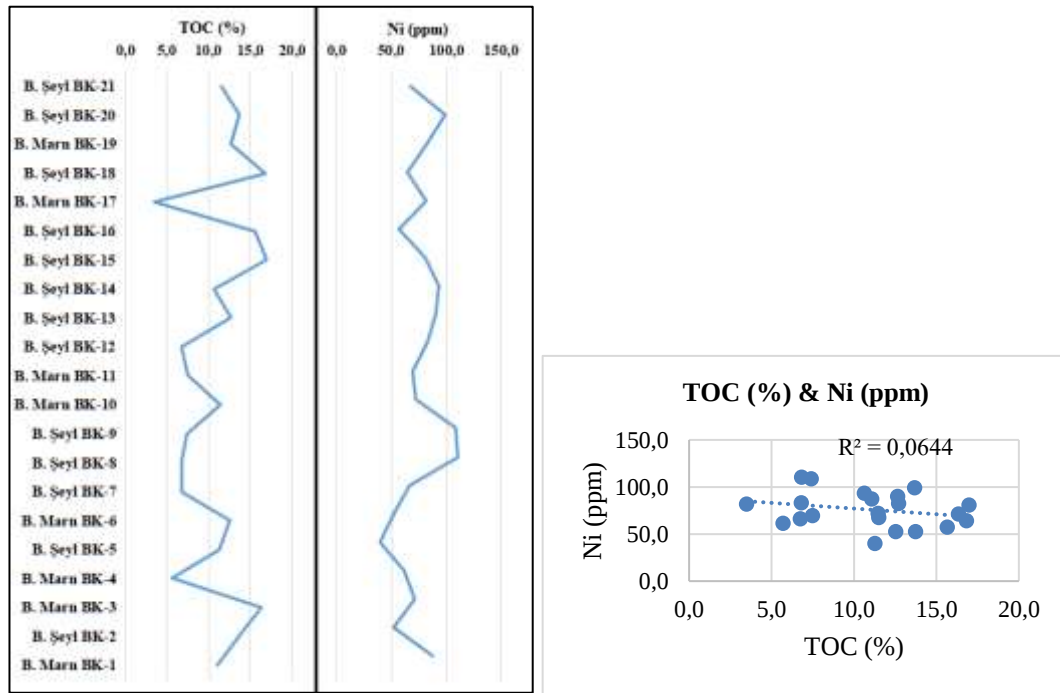


Şekil 4.5 Co-Ba, Co-Cr, Co-Al, Co-K, Co-Si ve Co-Ti korelasyonları

4.1.1.2 Nikel (Ni)

Calvert ve Pedersen (1993), Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre oksik su şartlarında Ni genellikle çözünmüş haldeki Ni ve NiCO_3 olarak yer alabilir, ortamdaki hümitik-fülvik asit fraksiyonlarına adsorblanır veya mikrobelerin gibi davranarak Ni^{+2} veya NiCl^+ iyon formuna dönüşebilir. Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006), Ni elementinin organik maddeye absorplanarak çöktüğünü, bu durumun da Ni'nin su kolonundan çökellere süpürülerek geçişi ile sağlandığını belirtmişlerdir.

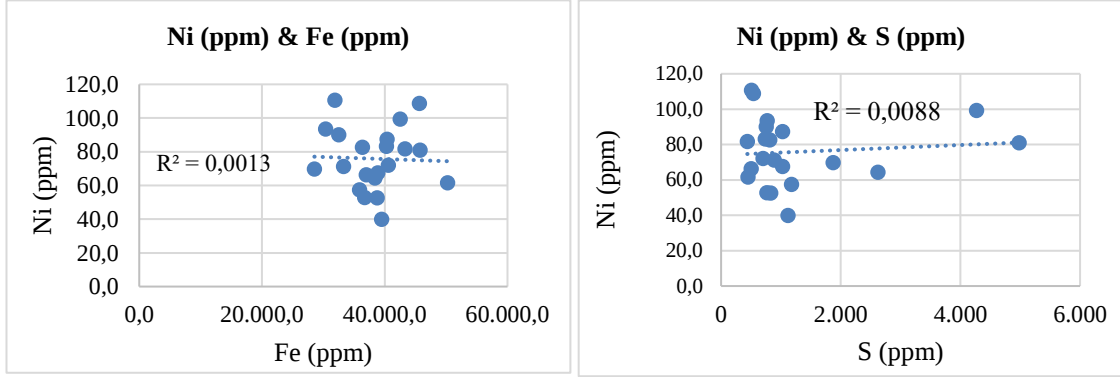
Tribovillard vd. (2006)'ya göre organik madde bünyesinde taşınan Ni, organik maddenin bozunma sürecinin başlamasıyla birlikte organometalik bileşiklerinden ayrılarak gözenek suyunda serbestleşebilir. Huerta-Diaz ve Morse (1992), Algeo ve Maynard (2004) ile Tribovillard vd. (2006)'ya göre suboksik/disoksik şartların hakim olduğu ve dolayısıyla sülfidler ile Mn'nin yokluğunun söz konusu olduğu durumlarda, Ni gözenek suyuna salınır. Alternatif olarak, O₂'nin minimum seviyede olduğu sülfat indirgeyici ortamlarda ise çözünmeyen nikel sülfür (NiS) oluşumu gözlenebilir ve bu bileşik, otojenik piritin kristal yapısına dahil olabilir. Bununla birlikte, Morse ve Luther (1999) ile Algeo ve Maynard (2004)'e göre bazı senaryolarda ortamdan Ni geçiş hızı düşük olabilir ve bu durum, otojenik sülfidlerdeki Ni konsantrasyonlarının sınırlı olmasına yol açabilir. Çizelge 4.4 ve şekil 4.6'da, incelenen örneklerde TOC (%) ile Ni (ppm) (r: -0,254) negatif korelasyon ilişkisi olup Ni elementinin tortullarda zenginleşmesi aşamasında %TOC ile ilişkisinin bulunmadığına yani OM'nin katkısı olmadığına işaret etmektedir.



Şekil 4.6 Ni (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu

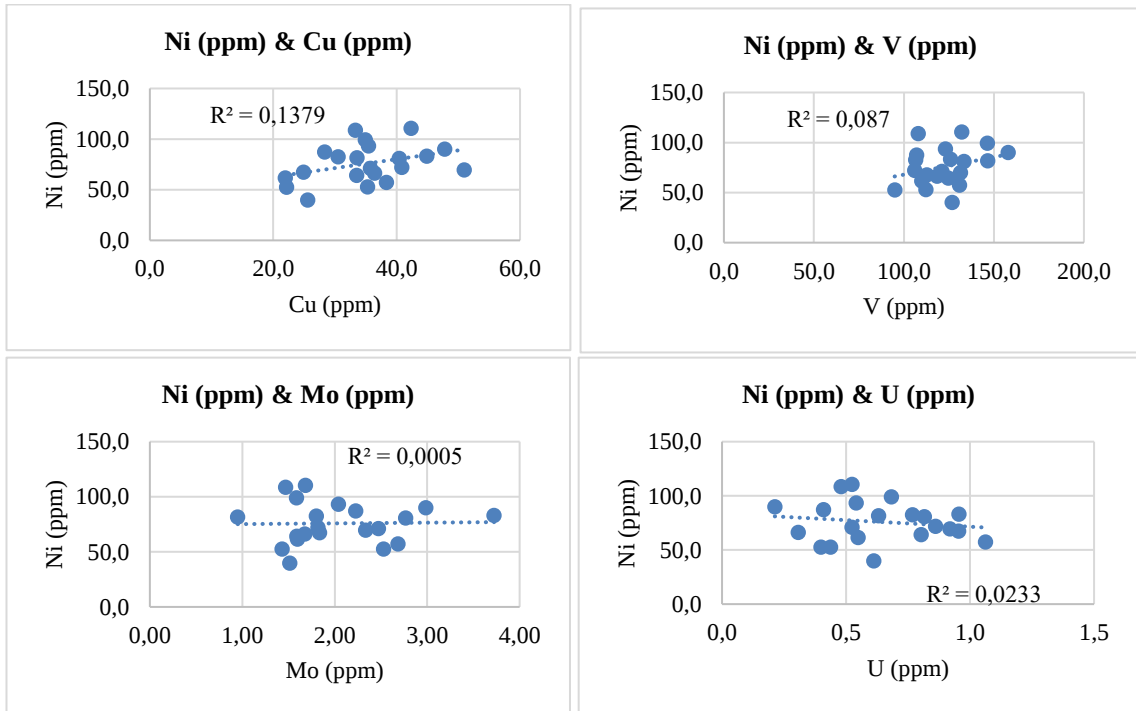
İncelenen örneklerdeki Ni'nin, Fe ile (r: -0,036) negatif ve S ile (r: 0,094) çok zayıf korelasyon ilişkisi ortamdaki Ni'nin çökeliminde piritin etkisinin olmadığına ve

pentlandit [(Fe,Ni)S] ve Nikel sülfat (NiSO₄) minerali şeklinde çökelmediğine işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.7).



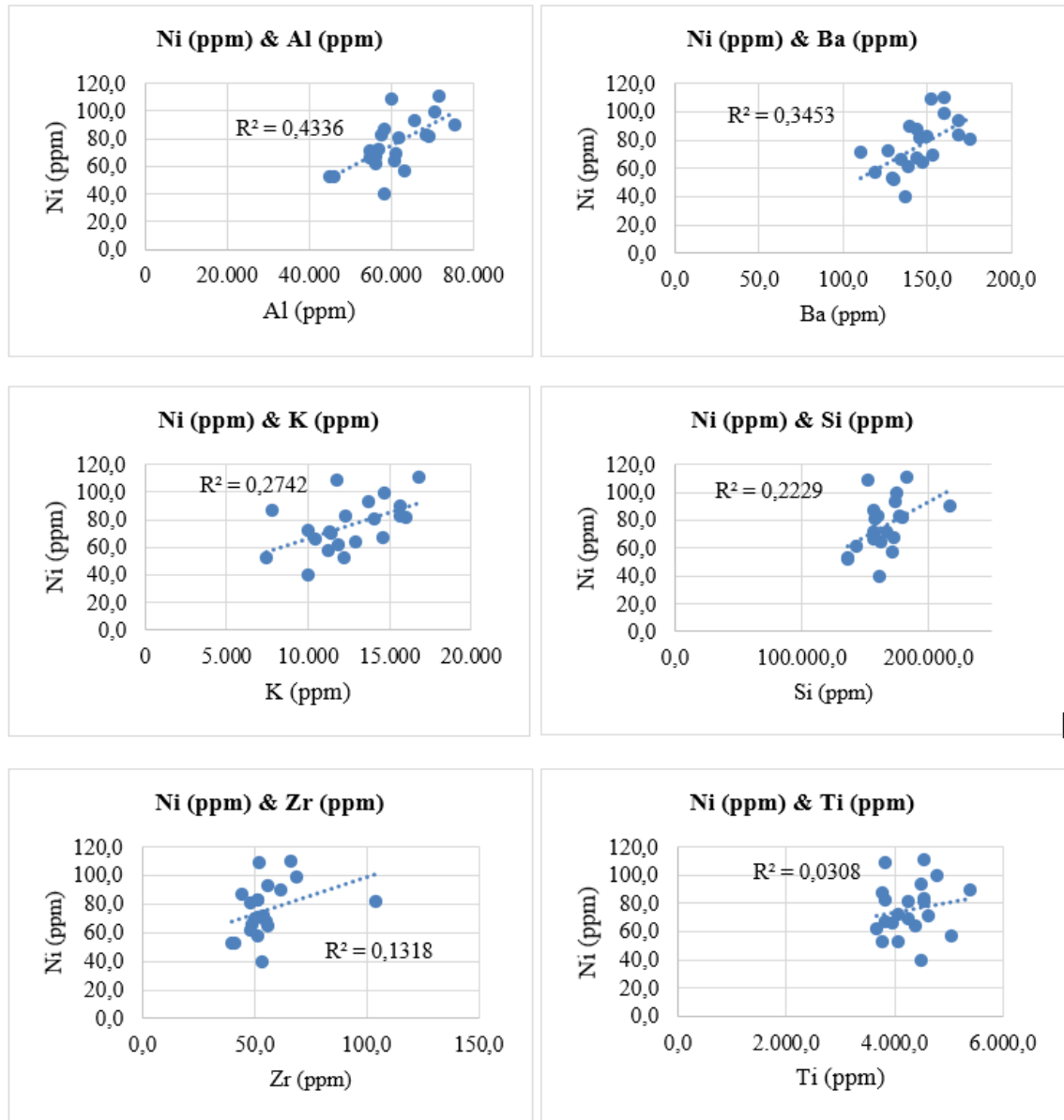
Şekil 4.7 Ni-Fe ve Ni-S korelasyonları

İncelenen örneklerdeki Ni'nin Co ile (r: 0,687) güçlü; Cu ile (r: 0,371) ve V ile (r: 0,295) zayıf; Mo ile (r: 0,023) çok zayıf; U ile (r: -0,153) negatif korelasyon ilişkisi olması nedeniyle çökelim ortamında Ni'nin biriktirilmesi sırasında sadece Co RDE'si ile uyumlu korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4 ve 4.8).



Şekil 4.8 Ni-Cu, Ni-V, Ni-Mo ve Ni-U korelasyonları

İncelenen Örneklerdeki Ni'nin; Al ile ($r: 0,658$) güçlü; Ba ile ($r: 0,588$), K ile ($r: 0,524$) ve Si ile ($r: 0,472$) orta düzey; Zr ile ($r: 0,363$) zayıf; Ti ile ($r: 0,175$) çok zayıf korelasyon ilişkilidir. Çökelme ortamında Ni'nin biriktirilmesi sırasında özellikle Al olmak üzere Ba, K ve Si gibi detritik kökenli elementler ile uyumlu korelasyon ilişkisinin olması, ortamda Ni'nin çoğunlukla detritik kaynaklı bir element olduğunu ve Ni'nin güvenilir bir redoks göstergesi element olmadığını gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.9).



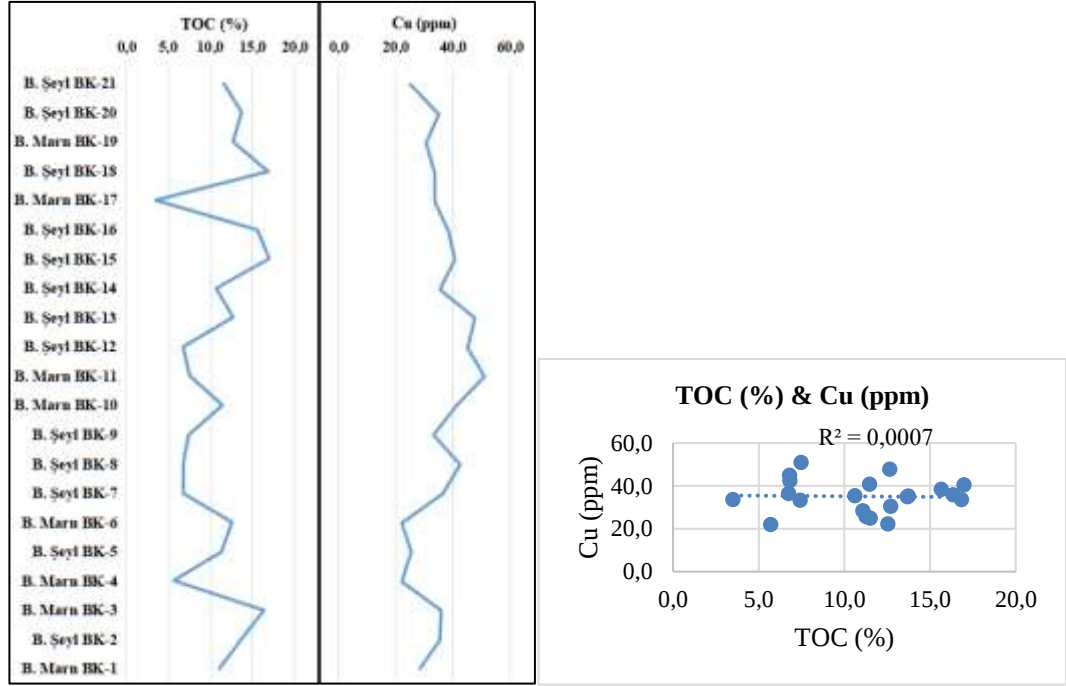
Şekil 4.9 Ni-Al, Ni-Ba, Ni-K, Ni-Si, Ni-Zr ve Ni-Ti korelasyonları

4.1.1.3 Bakır (Cu)

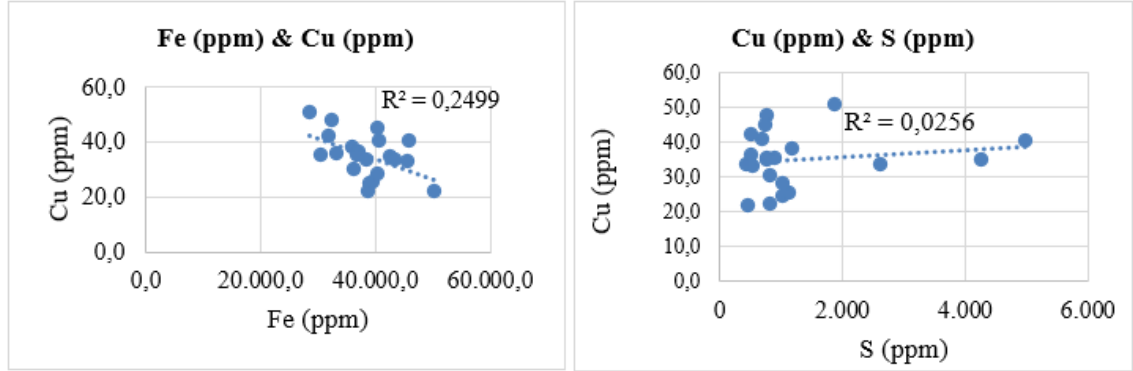
Calvert ve Pedersen (1993) ile Algeo ve Maynard (2004) tarafından belirtildiği üzere, oksik ortamlarda sıklıkla organometalik ligand (canlılarda yer alan metallerin bağlandığı kimyasal bağ) formunda bulunan Cu, bazı durumlarda CuCl^+ iyonu şeklinde de bulunabilir. Huerta-Diaz ve Morse (1992), Morse ve Luther (1999), Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre Cu'nun sedimanlardaki zenginleşme süreci, hümik asitlerle organometalik ligandların meydana gelmesi ve Mn-Fe oksihidroksit yüzeylerine adsorpsiyonla hızlanır. Tortul-su ara yüzeyine taşınabilen Cu, sülfat indirgeyen bakteriler OM'de bozuşmaya neden olur ve Mn-Fe oksihidroksitlerin redüktif çözünmesi neticesinde sedimanlarda, sediman-su ara yüzeyinde serbest kalır ve indirgen anoksik şartlarda Cu(II) formundan Cu(I) formuna indirgenir. Ek olarak, zamanla Cu, piritin katı çözeltisine dahil olabilir veya bakır sülfür (CuS) veya dikarbür sülfür (Cu_2S) gibi sülfid fazları olarak çökebilir. Cu, su kolonunda organometalik ligand olarak yer alır ve sucul ortamlarda yaşayan fito ve zooplankton mikro organizmalar için besin olup Inoceramids, pelecypodlar ve istiridyeler de dahil olmak üzere yumuşakçalara oksijen taşıyan bileşik olan hemosiyaninde (Fe yerine Cu bulunduran yumuşakçalarda-eklem bacaklılardaki mavi kan pigmenti) de bulunur (Tribovillard vd. 2006).

Çizelge 4.4 ve şekil 4.10'da, TOC (%) ile Cu (ppm) ($r: -0,026$) negatif korelasyon ilişkisi olup Cu'nun çökellerde birikmesi sırasında %TOC ile ilişkisi olmadığı yani OM'nin etkisiz olduğu anlaşılmaktadır.

Cu, sucul ortamlarda Fe-oksihidroksitlere adsorpsiyon ile killi sedimanlar içerisine taşınmaktadır. Cu'nun Fe ile ($r: -0,500$) negatif ve S ile ($r: 0,160$) çok zayıf ve Fe'nin S ile ($r: 0,215$) olan zayıf korelasyonu nedeniyle ortamda Cu'nun absorpsiyon veya adsorpsiyon ile sülfidli bileşikler olan pirit (FeS_2), bakır monosülfür (CuS), bakır (I) sülfür (Cu_2S) veya bakır sülfat (CuSO_4), kalkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_3FeS_3) fazında da çökeliminin olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.11).

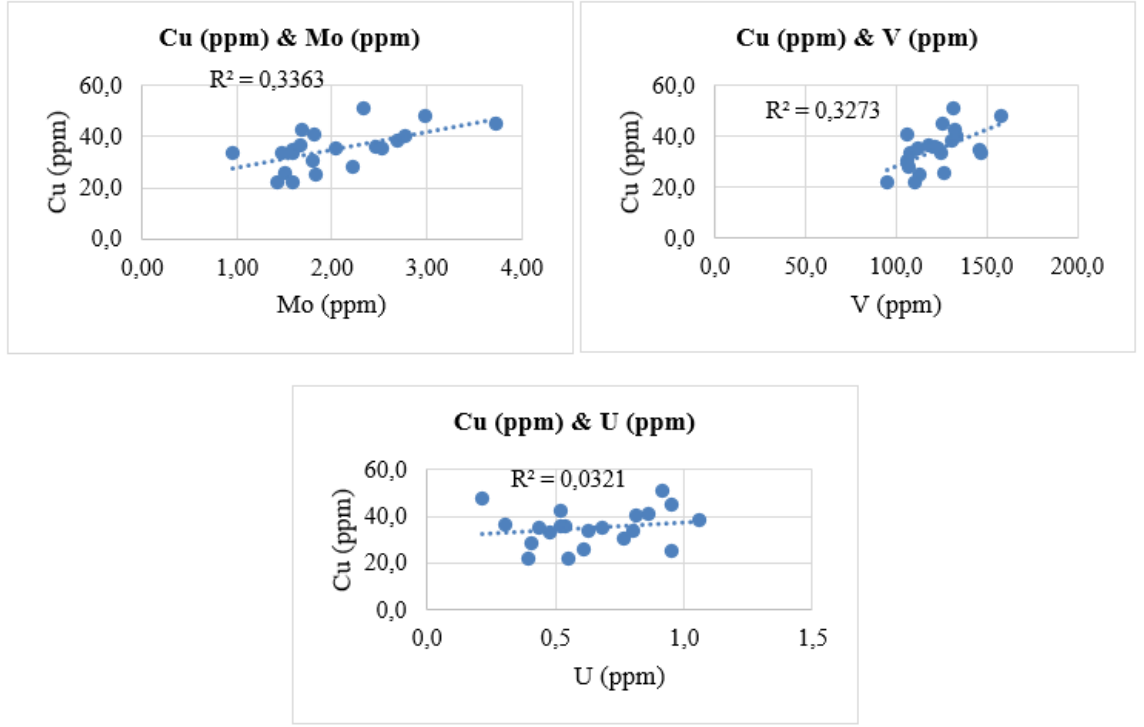


Şekil 4.10 Cu (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu



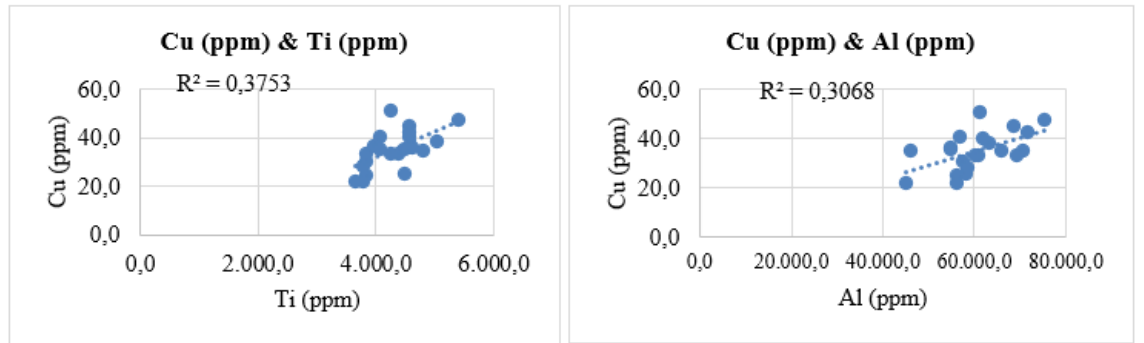
Şekil 4.11 Cu-Fe ve Cu-S korelasyonları

İncelenen örneklerdeki Cu'nun Mo ile ($r: 0,580$), V ile ($r: 0,572$) ve Co ile ($r: 0,438$) orta düzey; Ni ile ($r: 0,371$) zayıf; U ile ($r: 0,179$) çok zayıf korelasyon ilişkili olup çökelim ortamında Cu'nun biriktirilmesi sırasında Mo, V ve Co RDE'leri ile orta düzeyde uyumlu korelasyon ilişkisi olduğuna işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4, 4.8 ve 4.12).

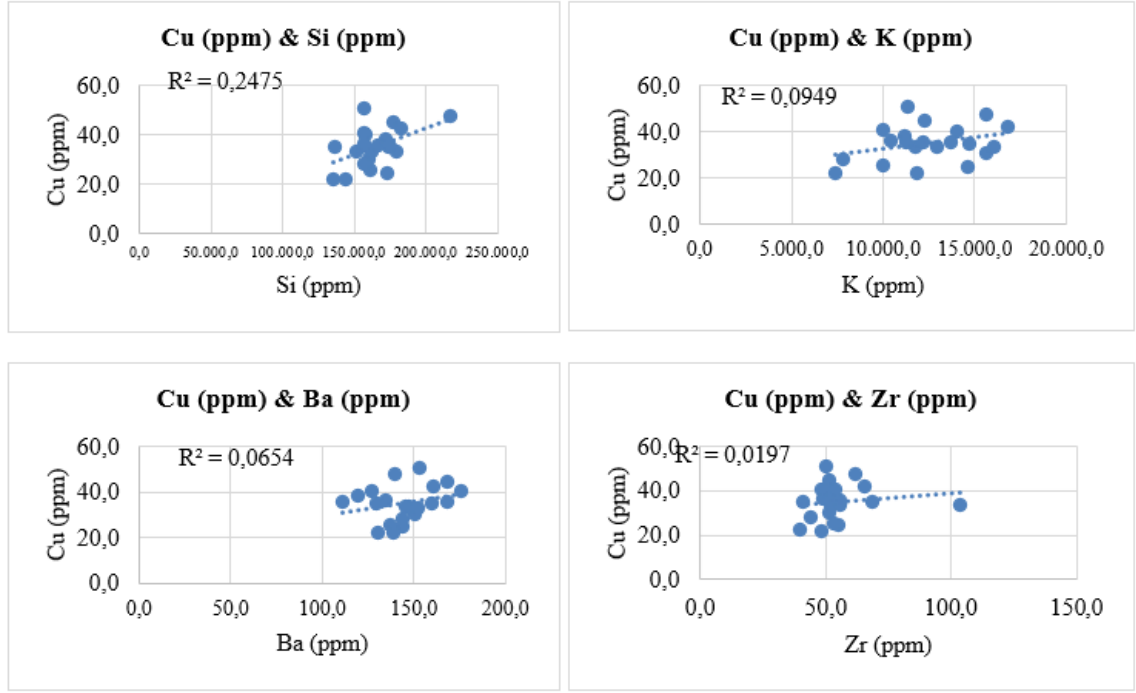


Şekil 4.12 Cu-Mo, Cu-V ve Cu-U korelasyonları

İncelenen örneklerdeki Cu'nun; Ti ile ($r: 0,613$) güçlü; Al ile ($r: 0,554$) ve Si ile ($r: 0,497$) orta düzey; K ile ($r: 0,308$) ve Ba ile ($r: 0,256$) zayıf; Zr ile ($r: 0,140$) çok zayıf korelasyon ilişkilidir. Çökeltme ortamında Cu'nun biriktirilmesi sırasında özellikle Ti olmak üzere Al ve Si detritik kökenli elementleri ile uyumlu korelasyon ilişkili olması, Cu'nun detritik kökenli olduğunu ve Cu'nun güvenilir bir redoks göstergesi element olmadığını vurgular (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.13).



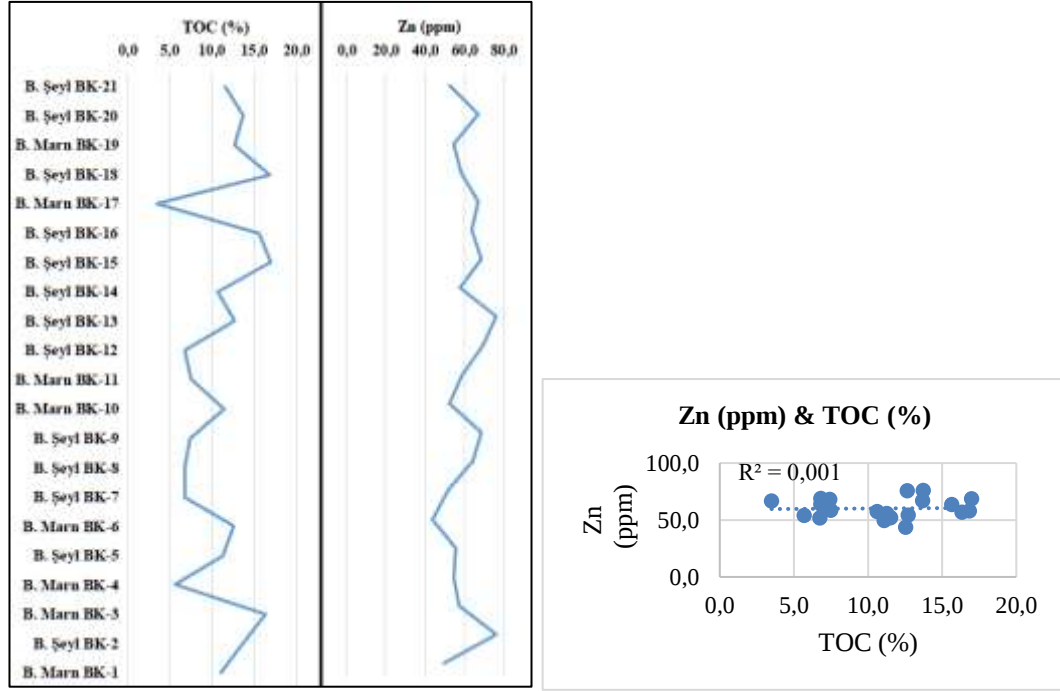
Şekil 4.13 Cu-Ti, Cu-Al, Cu-Si, Cu-K, Cu-Ba ve Cu-Zr korelasyonları



Şekil 4.13 Cu-Ti, Cu-Al, Cu-Si, Cu-K, Cu-Ba ve Cu-Zr korelasyonları (devam)

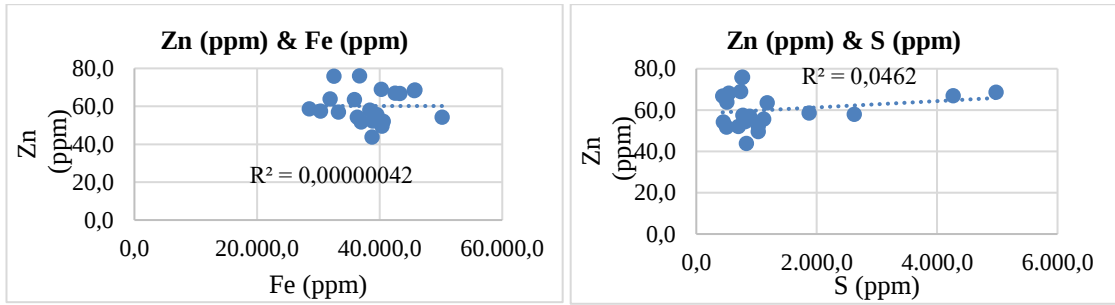
4.1.1.4 Çinko (Zn)

Calvert ve Pedersen (1993) ile Algeo ve Maynard (2004)'e göre oksik şartlarda Zn, Zn^{+2} şeklinde veya $ZnCl^+$ iyonu formunda bulunabilir ancak anoksik ortamlarda ise genellikle hümitik ve fülvik asit komplekslerinde yer alır. Aynı zamanda Tribovillard vd. (2006), Zn'nin sucul ortamlarda fito ve zooplankton algal canlılar için bir mikro besin maddesi olduğunu ve indirgen koşullarda Fe-Mn oksihidroksitlere adsorbe edildiğini vurgulamıştır. Morse ve Luther (1999), Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre ise anoksik ortamlarda sülfat indirgen zonda sülfat indirgeyici bakterilerle gözenek sularında OM'nin bozulmasıyla Zn, organometalik komplekslerden ayrılır ve çözünmüş Zn şeklinde serbestleşir. Zn, zamanla piritle ve ZnS formlarında depolanabildiği gibi bağımsız bir şekilde otojenik sfalerit de (ZnS) çökelebilmektedir. Çökeltiler indirgen şartlarda, özellikle Zn ve Cu RDE'leri bakımından zenginleştiğinden bu elementler paleo-ortamları yorumlamada kullanılır. Çizelge 4.4 ve şekil 4.14'te, TOC (%) ile Zn (ppm) (r : 0,031) çok zayıf korelasyon ilişkili olup Zn'nin su sütunundan OM'ye absorpsiyon şeklinde bağlanarak organometalik kompleksler şeklinde sediman içerisine taşınmasında %TOC ile ilişkisinin bulunmadığını yani OM'nin etkili olmadığı görülmektedir.



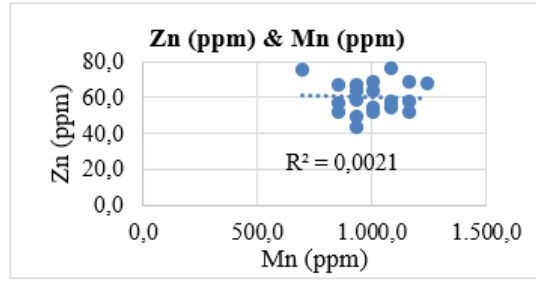
Şekil 4.14 Zn (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu

İncelenen örneklerdeki Zn'nin Fe ile ($r: -0,001$) negatif ve S ile ($r: 0,215$) zayıf korelasyon ilişkisi olduğundan Zn'nin çökelimde ortamındaki piritin etkisinin olmadığını ve ayrıca otojenik sfalerit ZnS , çinko sülfat ($ZnSO_4$) ve melanterit $[(Fe,Zn)SO_4 \cdot 7H_2O]$ olarak da çökelmediğini gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.15).



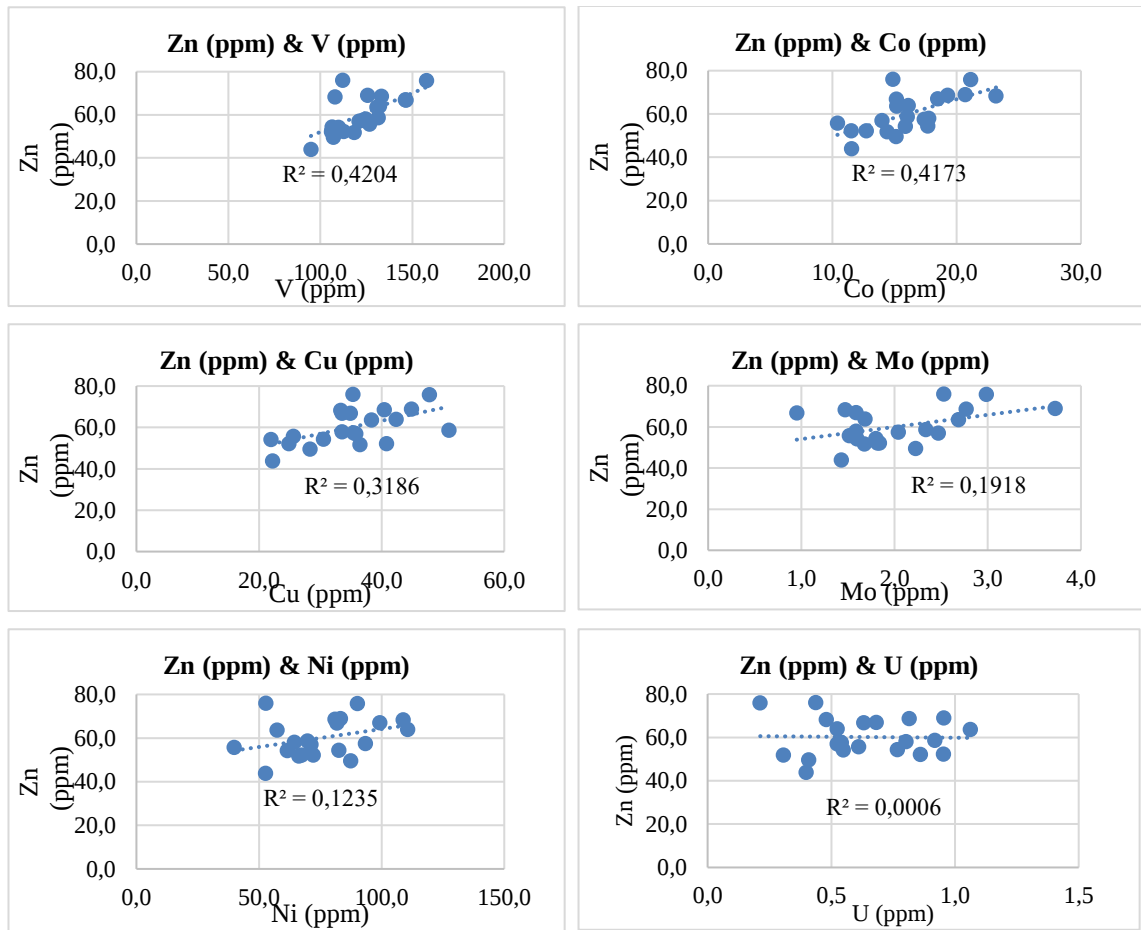
Şekil 4.15 Zn-Fe ve Zn-S korelasyonları

Yine, Zn'nin Mn ile ($r: -0,046$) negatif bir korelasyon ilişkisi olduğundan ortamdaki Zn'nin çökeliminde mangan oksit/hidroksitlerin hiçbir etkisinin olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.16).



Şekil 4.16 Zn-Mn korelasyonu

İncelenen örneklerdeki Zn'nin V ile ($r: 0,648$) ve Co ile ($r: 0,646$) güçlü; Cu ile ($r: 0,564$) ve Mo ile ($r: 0,438$) orta düzey; Ni ile ($r: 0,351$) zayıf; U ile ($r: -0,025$) negatif korelasyon ilişkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu durum, çökeltme ortamında Zn'nin biriktirilmesi sırasında özellikle V ve Co olmak üzere Cu ve Mo gibi RDE'leri ile uyumlu korelasyon ilişkili olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.17).



Şekil 4.17 Zn-V, Zn-Co, Zn-Cu, Zn-Mo, Zn-Ni ve Zn-U korelasyonları

Bunun yanı sıra, incelenen örneklerdeki Zn'nin; Ti ile ($r: 0,593$), K ile ($r: 0,558$), Al ile ($r: 0,520$), Si ile ($r: 0,435$) ve Cr ile ($r: 0,402$) orta düzey; Zr ile ($r: 0,312$) ve Ba ile ($r: 0,289$) zayıf korelasyon ilişkisi bulunmaktadır. Zn'nin Ti, K, Al, Si ve Cr gibi detritik kökenli elementler ile orta düzeyde uyumlu korelasyon ilişkisinin olması çökelim ortamında Zn'nin detritik kökenli bir element olduğuna ve bu çalışma için güvenilir bir redoks göstergesi element olmadığına işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.18).



Şekil 4.18 Zn-Ti, Zn-K, Zn-Al, Zn-Si, Zn-Cr, Zn-Ba ve Zn-Zr korelasyonları

4.1.1.5 Vanadyum (V)

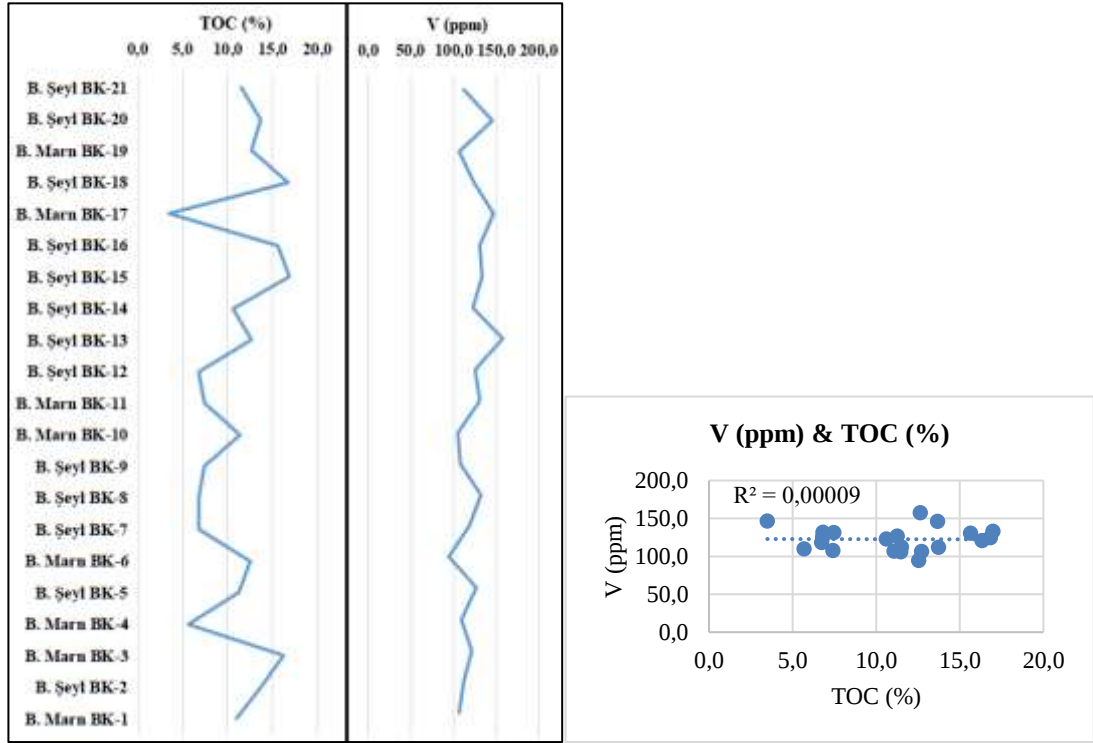
Calvert ve Piper (1984), Wehrli ve Stumm (1989) ile Morford ve Emerson (1999)'a göre vanadatın, Mn-Fe oksihidroksitlere adsorbesi kolaydır. Tribovillard vd. (2006), vanadatın V (V), oksik sularda kararlı halde $H_2VO_4^{4-}$ ve HVO_4^{3-} oksi-anyonlar olarak yer aldığını belirtmiştir. Emerson ve Husted (1991), Morford ve Emerson (1999), Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre ortam anoksik şartlara geçtiğinde vanadat, V (V), V (IV) formuna dönüşür ve vanadili (VO^{2+}) meydana getirir. Tribovillard vd. (2006), hümkik ve fulvik asitlerin olduğu ortamda vanadatın V (V), vanadile V (IV) indirgenmesinin daha kolay olduğunu belirtmiştir. Vanadatın iyonik V (IV) türleri, yüzey adsorpsiyon süreçleriyle veya organometalik lijan oluşumuyla tortullara yerleşebilir. Breit ve Wanty (1991), Wanty ve Goldhaber (1992), Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre öksinik şartlardaki hidrojen sülfür (H_2S), V'yi daha düşük bir oksidasyon durumu olan V(III)'e indirgeyebilir. Bu indirgenmiş vanadyum türü, jeoporifirinlerle (organometalik ligandlarla aynı anlamdadır. Örneğin, vanadyum porfirinler gibi) bileşikler oluşturur veya katı oksit (V_2O_3) ya da hidroksit ($V(OH)_3$) formunda depolanabilir.

Çizelge 4.4 ve şekil 4.19'da, TOC (%) ile V (ppm) (r: -0,010) negatif korelasyon ilişkili olup V'nin bitümlü çökellerde zenginleşmesi sırasında %TOC ile ilişkisinin bulunmadığı yani OM'nin etkisiz olduğunu vurgular.

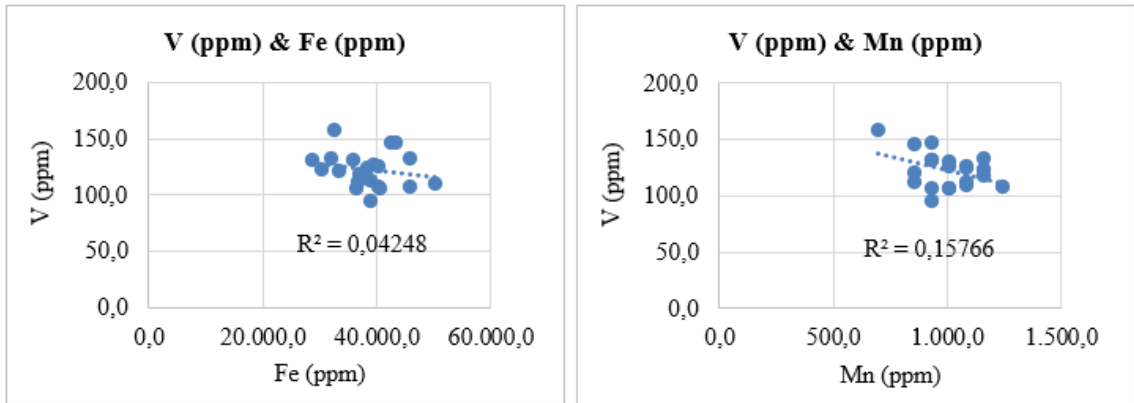
Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre demir sülfürler, katı çözeltide V'yi tutamazlar ve ayrıca Morford ve Emerson (1999)'a göre V, mangan (Mn) veya demir (Fe) oksitlerin indirgenme potansiyelinin altında kalan gözenek sularından uzaklaştırılır. Tribovillard vd. (2006), diyajenetik evrede V(III) formunun kil minerallerine absorbe veya adsorbe olabileceğini ve bu durumun da, V(III) formundaki kil mineral yapısındaki Al'nin yerini alabilme özelliğinden kaynaklandığını vurgulamışlardır.

İncelenen örneklerdeki V'nin Fe ile (r: -0,206) olan negatif ve S ile (r: 0,353) orta düzey korelasyonu ortamda V'nin birikmesinde piritin etkisiz olduğuna işaret ederken, V'nin

Mn ile ($r: -0,397$) olan negatif korelasyon ilişkisi ise ortamdaki V'nin depolanmasında Mn oksit/hidroksitlerin de katkısı olmadığını gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.20).



Şekil 4.19 V (ppm) ile %TOC dağılımı ve korelasyonu

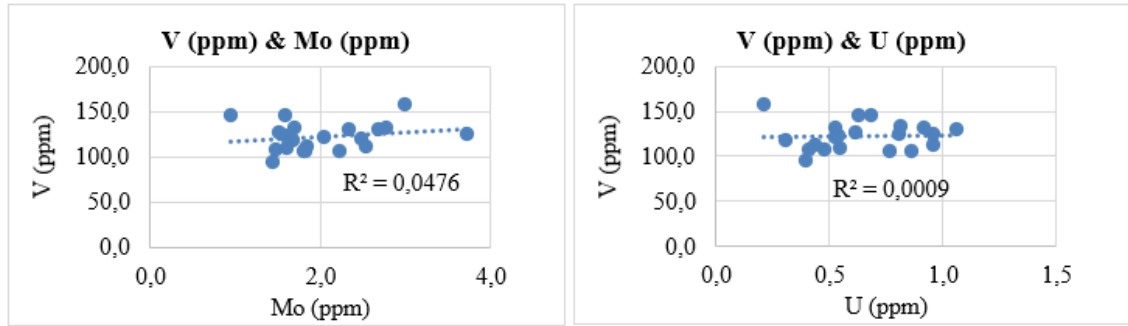


Şekil 4.20 V-Fe ve V-Mn korelasyonları

Tribovillard vd. (2006)'ya göre anoksik şartlarda, su kolonunda bulunan pentavalan vanadyum V(V), organik asitlerin bulunduğu ortamda tetravanadyum V(IV)'a indirgenir ve bu indirgenme sonucunda çözünmeyen vanadil hidroksit bileşikler oluşur ve ayrıca

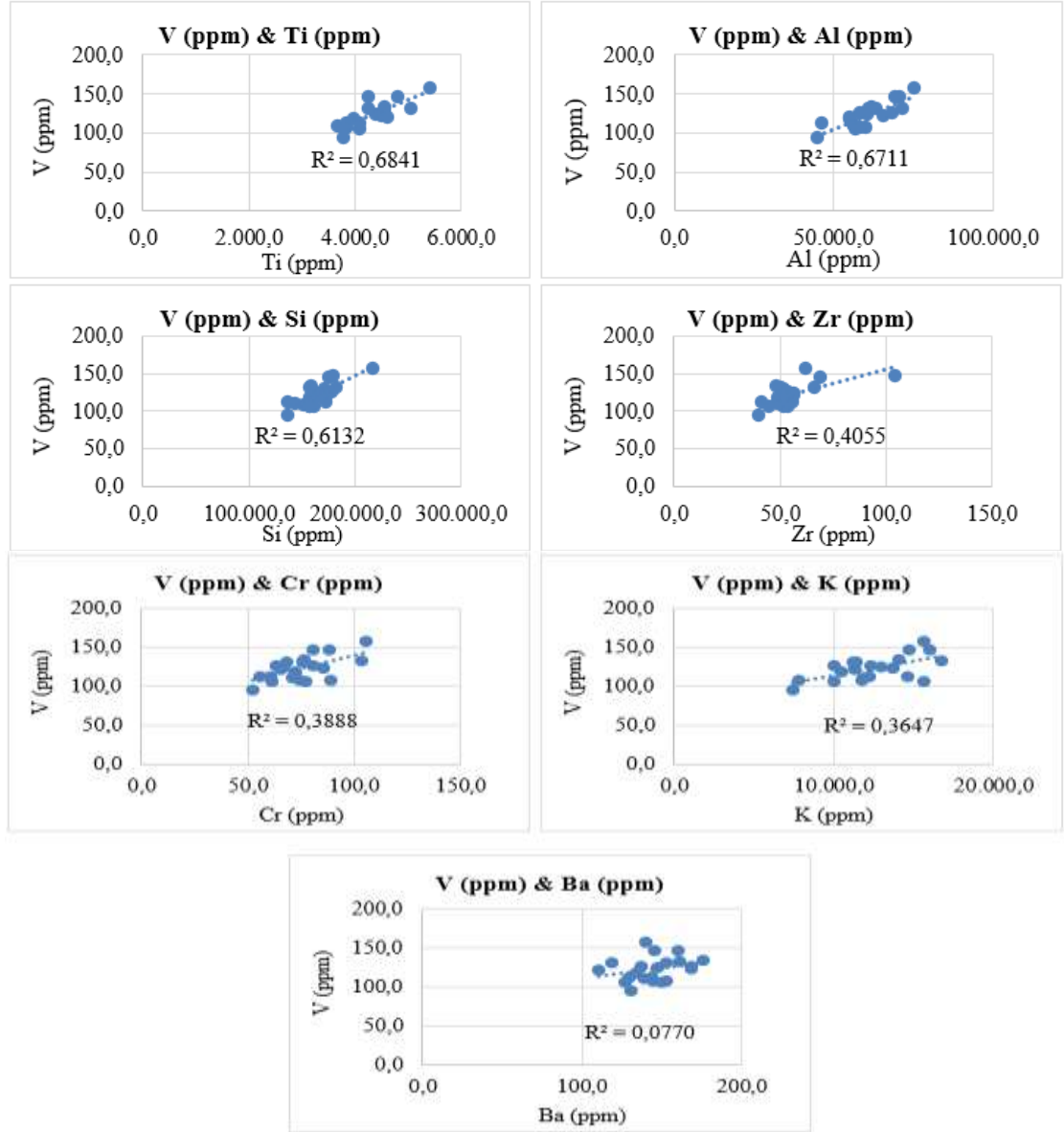
öksinik koşullarda ise sediman içerisinde V zenginleşmesini her zaman arttırmaz. Bundan dolayı V, anoksik ortamın mükemmel bir göstergesi iken öksinik ortam göstergesi değildir.

İncelenen örneklerdeki V'nin Cu ile ($r: 0,572$) orta düzey; Co ile ($r: 0,367$), Ni ile ($r: 0,295$) ve Mo ile ($r: 0,218$) zayıf; U ile ($r: 0,031$) çok zayıf korelasyon ilişkilidir. Dolayısıyla, çökelme ortamında V'nin biriktirilmesi sırasında sadece Cu RDE'si ile uyumlu korelasyon ilişkili olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4, 4.8, 4.12 ve 4.21).



Şekil 4.21 V-Mo ve V-U korelasyonları

İncelenen örneklerdeki V'nin; Ti ile ($r: 0,827$) ve Al ile ($r: 0,819$) çok güçlü; Si ile ($r: 0,783$), Zr ile ($r: 0,637$), Cr ile ($r: 0,624$) ve K ile ($r: 0,604$) güçlü; Ba ile ($r: 0,278$) zayıf korelasyon ilişkisi vardır. Çökelme ortamında V'nin biriktirilmesi sırasında Ti, Al, Si, Zr, Cr ve K gibi detritik kökenli elementler ile uyumlu korelasyon ilişkisinin olması, V'nin de detritik kaynaklı olduğuna ve bu çalışmada güvenilir redoksa duyarlı bir element olmadığına işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.22).



Şekil 4.22 V-Ti, V-Al, V-Si, V-Zr, V-Cr, V-K ve V-Ba korelasyonları

4.1.1.6 Uranyum (U)

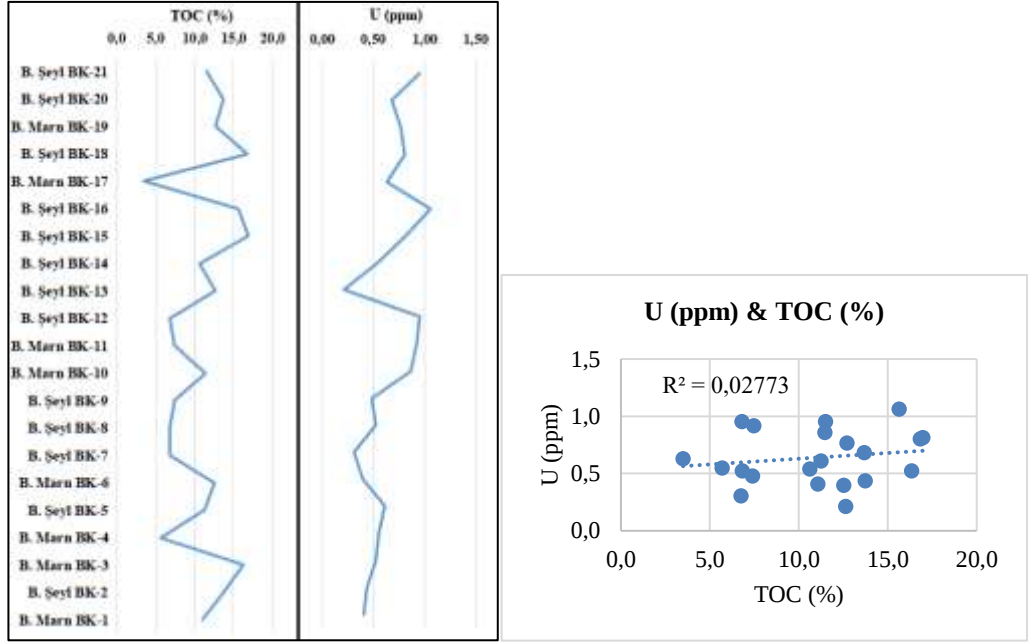
Tribovillard vd. (2006) tarafından deniz suyunda U'nun kararlı formu, hegzavalan uranil iyonu U(VI) olup karbonat iyonlarıyla tris(karbonato)uranilat(VI) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ komplekslerini oluşturduğu belirtilmektedir. Klinkhammer ve Palmer (1991), Morford ve Emerson (1999), Tribovillard vd. (2006) ve Morford vd. (2009)'a göre sedimanlarda veya tortul-su arayüzeyinde uranyumun zenginleşmesi, bu karbonat komplekslerinin su kütlesinden indirgenerek sediman-su ara yüzeyine difüzyonuyla, anoksik koşullarda

yüzeye tutunma (adsorpsiyon) mekanizması ve/veya uraninit (UO_2 , en yaygın formu), U_3O_7 veya U_3O_8 gibi uranyum oksit mineralleri şeklinde çökelmesiyle meydana gelir.

Zheng vd. (2002a,b) ile Algeo ve Tribovillard (2009), U'nun indirgenmesinin Fe (II) ve Fe (III) redoks koşullarının sınırlarında başladığını ile ortamdaki H_2S varlığının yanı sıra mikrobiyal oluşumlu Fe redoks reaksiyonları tarafından kontrol edildiğini vurgulamışlardır. Böylece Algeo ve Tribovillard (2009) ile Morford vd. (2009)'a göre tortul kolonunda otojenik U zenginleşmeleri, daha sık yerlerde daha az indirgenme koşullarında Mo zenginleşmesi olmadan gerçekleşebilmektedir.

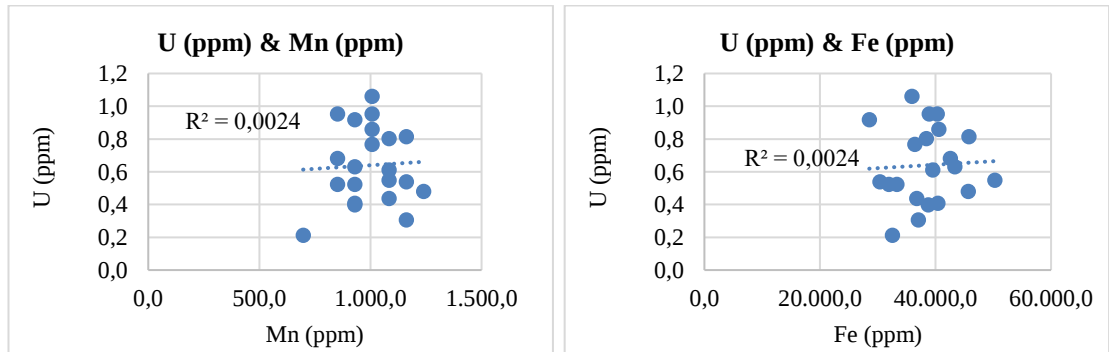
Tribovillard vd. (2006), U otojenik zenginleşmesinin öncelikle çökeltelerde meydana geldiğini ve sedimentasyon hızının azalmasıyla birlikte su kütlesinden uranil iyonlarının tortuya difüzyonu için gereken sürenin uzadığını ifade etmektedir. Klinkhammer ve Palmer (1991), Zheng vd. (2002a,b), McManus vd. (2005) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre indirgeyici koşullar altında, U'nun su kolonundan sedimanlara taşınma hızı, hümit asitlerdeki organometalik ligandlar aracılığıyla artırılabilir. U'nun zenginleşme seviyesi, McManus vd. (2005) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre organik karbonun çökeltme hızı ile Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre ise sülfür içermeyen anoksik ortamlardaki %TOC içeriği ile uyumlu doğrusal korelasyon ilişkisi sergilemektedir. Çizelge 4.4 ve şekil 4.23'te TOC (%) ile U (ppm) ($r: 0,167$) çok zayıf korelasyon ilişkili olup U'nun tortullarda depolanması sırasında %TOC ile uyumlu olmadığı yani OM'nin etkisiz kaldığı görülmektedir.

U için ana çökeltim kaynakları; suboksik sularda çökelmiş sedimanlar, biyojenik karbonatlar, anoksik (öksinik ortam da dahil) sularda çökelmiş sedimanlar ve hidrotermal aktivite ile bozuşmuş olmuş okyanussal kabuktur. U elementi için nodüller, Fe-Mn hidro-oksitler ve oksik taban suları gibi metal içeren tortullar, düşük miktarlarda gerçekleşen bir depolanma kaynağıdır.



Şekil 4.23 U (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu

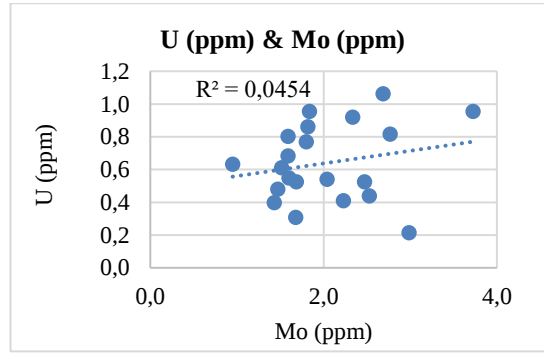
İncelenen örneklerdeki U'nun Mn ile ($r: 0,049$) çok zayıf korelasyon ilişkisi olması U depolanmasında Mn-oksihidroksitlerin etkisiz olduğunu gösterir. U'nun Fe ile ($r: 0,049$) çok zayıf ve S ile ($r: 0,318$) zayıf korelasyon ilişkisi olması da ortamdaki U depolanmasında FeS_2 (pirit) ve Fe oksi/hidroksitlerin etkisiz olduğunu gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.24).



Şekil 4.24 U-Mn ve U-Fe korelasyonları

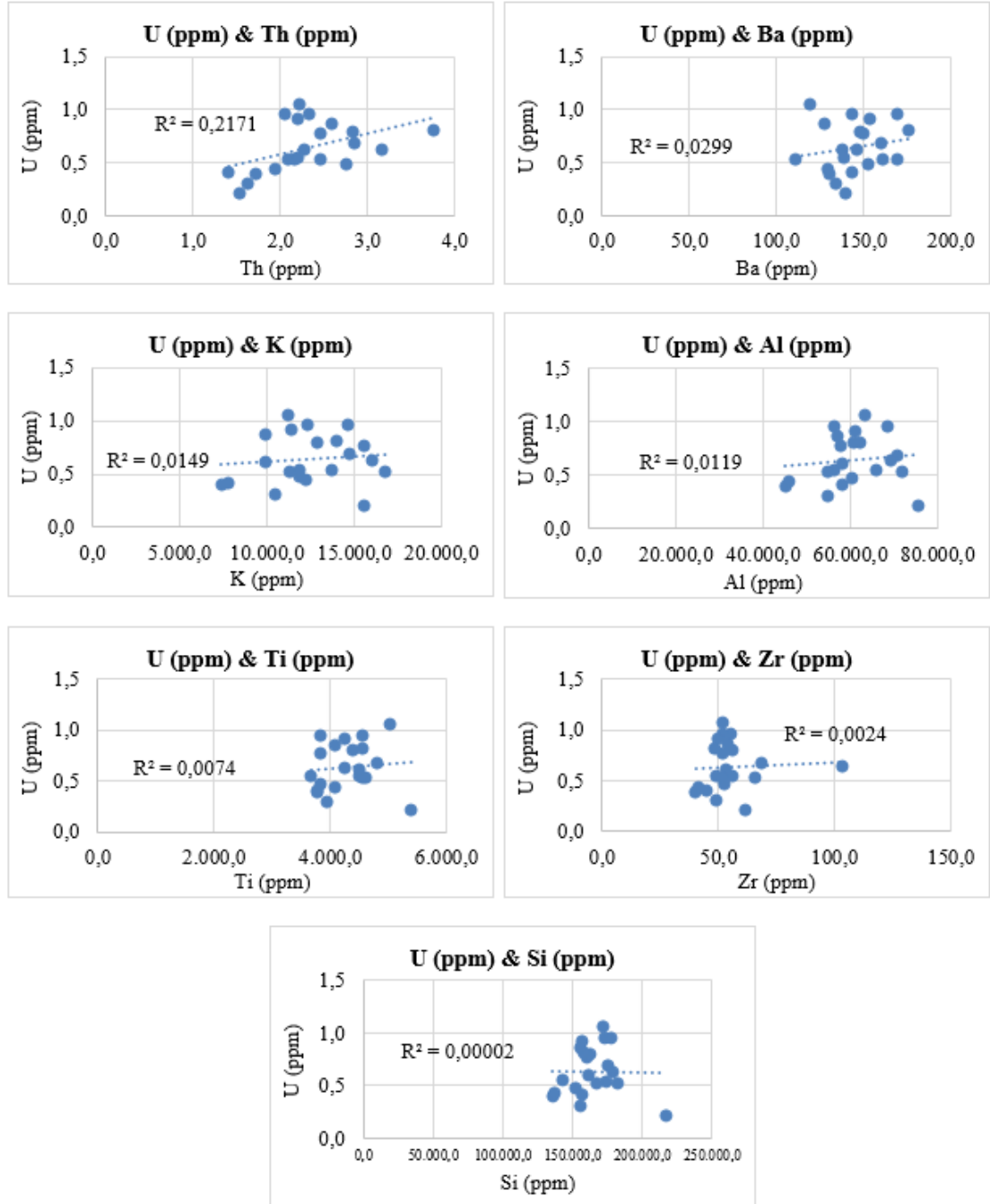
Algeo ve Tribovillard (2009), sedimanlarda U'nun gömülme oranı için çökelti gözeneklerindeki koşulların indirgen olmasının önem arz ettiğini ve molibdene göre ortamdaki çözünmüş H_2S 'in varlığının daha az önemli olduğunu vurgulamıştır. İncelenen

örneklerdeki U'nun Mo ile ($r: 0,213$) zayıf korelasyon ilişkisi, ortamdaki U depolanmasında çözünmüş kısmi H_2S 'in bulunması ortamın indirgen olduğunu göstermez. İncelenen örneklerdeki U'nun Cu ile ($r: 0,179$) ve V ile ($r: 0,031$) çok zayıf; Ni ile ($r: -0,153$) ve Co ile ($r: -0,048$) negatif korelasyon ilişkili olduğu görüldüğünden çökelme ortamında U'nun biriktirilmesi sırasında U'nun RDE'leri ile uyumlu korelasyon ilişkili olmadığını gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4, 4.8, 4.12, 4.21 ve 4.25).



Şekil 4.25 U-Mo korelasyonu

İncelenen örneklerdeki U'nun; Th ile ($r: 0,466$) orta düzey; Ba ile ($r: 0,173$), K ile ($r: 0,122$), Al ile ($r: 0,109$), Ti ile ($r: 0,086$), Zr ile ($r: 0,049$) ve Fe ile ($r: 0,049$) çok zayıf; Si ile ($r: -0,005$) negatif korelasyon ilişkili olduğu görülmüştür. Bu durum, çökelme ortamında U'nun biriktirilmesi sırasında U'nun kendisi gibi radyoaktif element olan Th dışında diğer detritik kökenli elementler ile uyumlu korelasyon ilişkisinin olmadığını ve U'nun otojen bir element olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.24 ve 4.26).

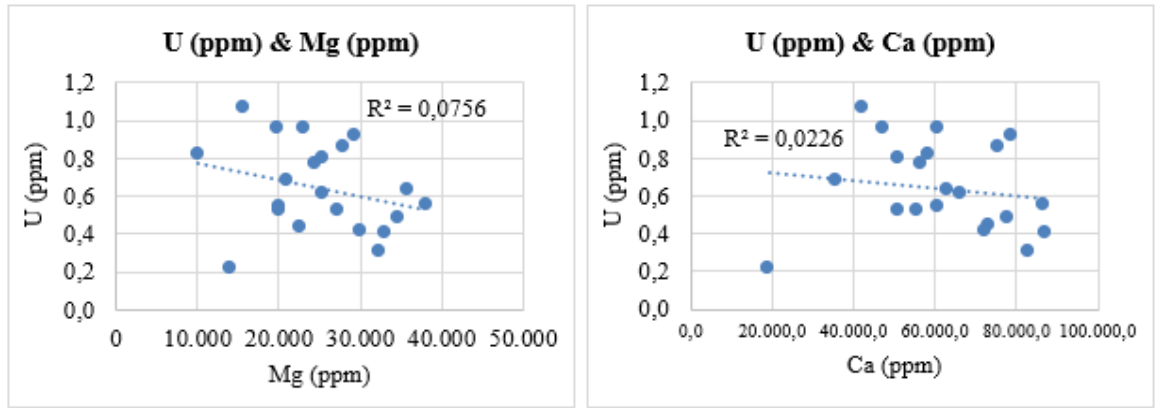


Şekil 4.26 U-Th, U-Ba, U-K, U-Al, U-Ti, U-Zr ve U-Si korelasyonları

Tribovillard vd. (2006), U'nun oksijenli deniz su ortamlarında karbonatın anyonlarına bağlanarak yüksek çözünürlüğe sahip heksavalan uranil U(VI) katyonu formunda bulunduğunu belirtmektedir. Bu oksik valans hali, su kolonundaki indirgeyici şartlardan etkilenmezken, sediment içindeki indirgeyici ortamdan önemli ölçüde etkilenir. Sonuç olarak, U(VI) su-tortul ara yüzeyince serbestleşir ve tortulda indirgeyici koşulların

mevcut olması durumunda, uraninit (UO_2) olarak depolanan tetravalan uranyum U(IV) 'ü oluşturarak zenginleşir.

İncelenen örneklerdeki U'nun Mn ile ($r: 0,049$) çok zayıf; Mg ile ($r: -0,275$) ve Ca ile ($r: -0,150$) olan negatif korelasyon ilişkisi ise U çökeliminin, ortamdaki karbonat yapıcı elementlerden etkilenmediğine işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.24 ve 4.27).

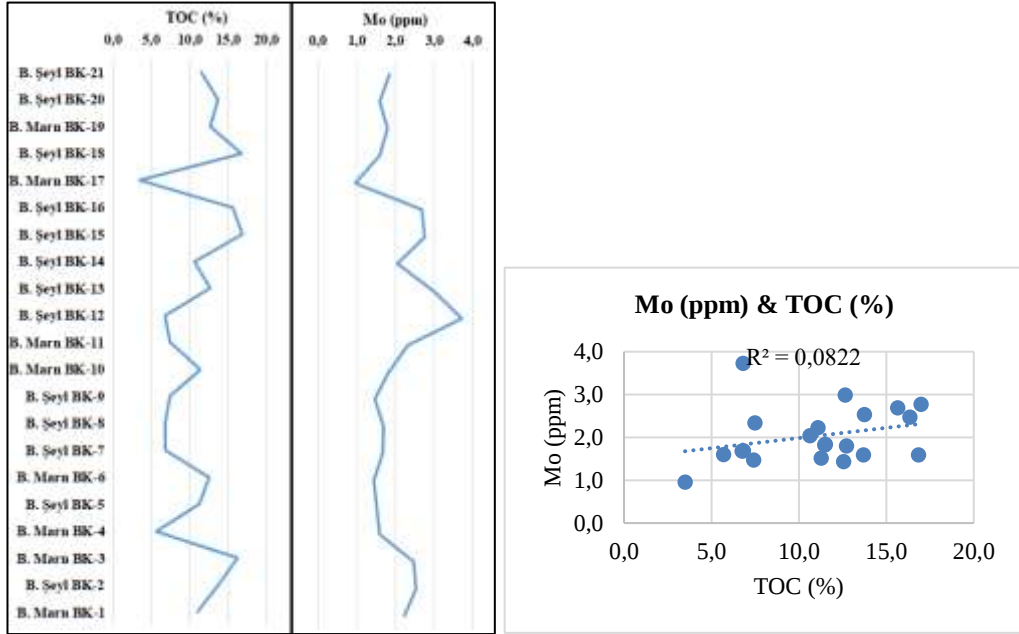


Şekil 4.27 U-Mg ve U-Ca korelasyonları

4.1.1.7 Molibden (Mo)

Algeo ve Tribovillard (2009), Mo'nun oksik ortamlarda kararlı olup genellikle reaktifleşemeyen molibdat oksianyonu (MoO_4^{2-}) şeklinde bulunduğunu belirtmişlerdir. Brumsack (1989) ile Algeo ve Maynard (2004) ise molibdat oksianyonun, humik OM'lere veya Mn-Fe oksihidroksit partüküllere adsorpsiyonuyla, sediman ile su arayüzeyine taşınmasının mümkün olduğunu vurgulamışlardır. Calvert ve Pedersen (1993), Zheng vd. (2000) ile Algeo ve Maynard (2004)'e göre anoksik ortamlarda MoO_4^{2-} , tortul gözeneklerindeki sularda sülfat bakterileri tarafından indirgenerek bozuşan OM'den ayrıştırılarak Mo (V)'e dönüşür. Helz vd. (1996), Morford ve Emerson (1999) ile Algeo ve Maynard (2004)'e göre bu dönüşümle eş zamanlı olarak, katı çözelti ortamında demir sülfürlerle etkileşime girerek daha ileri bir indirgenme fazına girebilir. Brumsack (1989), anoksik indirgen ortamlarda Mo'nun S ile çok güçlü korelasyonu ($r: 0,85$) olduğunu ortaya koymuştur. Algeo vd. (2007), genellikle indirgen anoksik ortamlarda OM'nin yüksek TOC değerlerine bağlı olarak paleoredoks göstergesi için

kullanılan Mo'nun çökeltilerde zengileştiğini belirtmiştir. Çizelge 4.4 ve şekil 4.28'de, TOC (%) ile Mo (ppm) ($r: 0,287$) zayıf korelasyon ilişkili olup Mo'nun bitümlü çökellerde zenginleşmesi sırasında OM'nin etkisinin olmadığına işaret etmektedir.

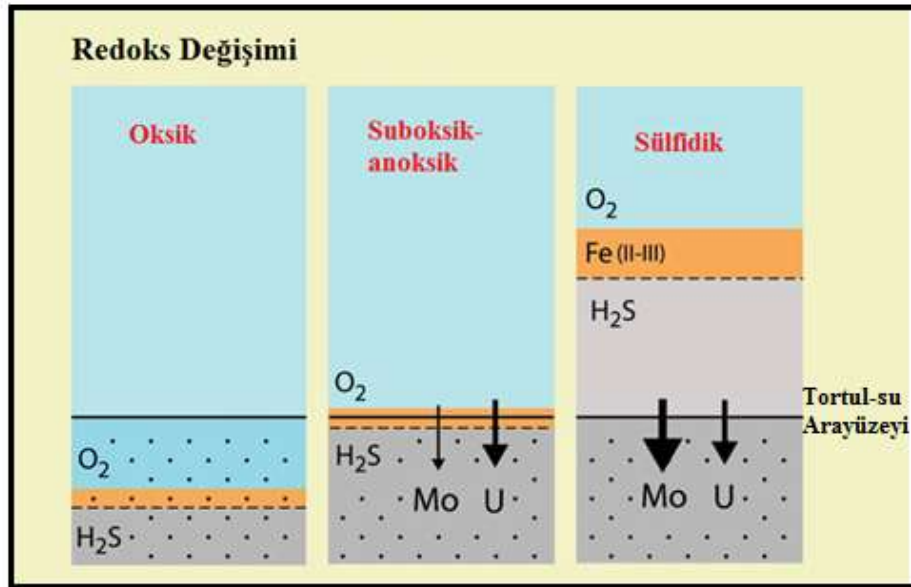


Şekil 4.28 Mo (ppm) ve %TOC dağılımı ve korelasyonu

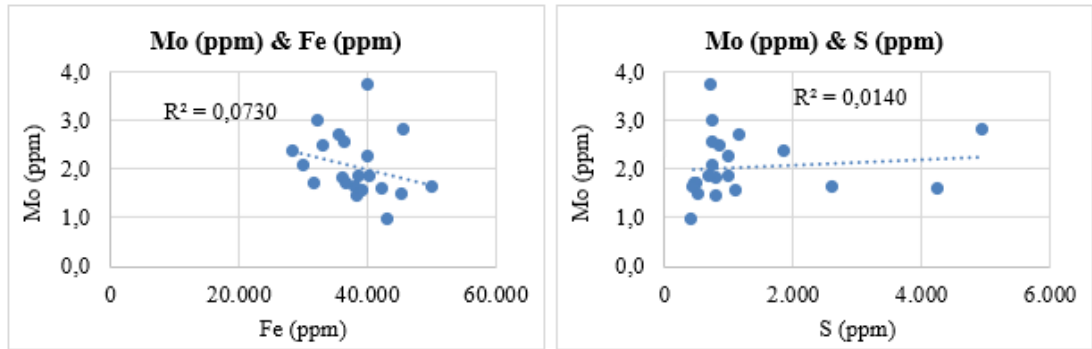
Algeo ve Tribovillard (2009)'a göre Mo ve U'nun indirgen anoksik ortamdaki konsantrasyonları çoğunlukla deniz su kolonundan otojenik olarak zenginleştikleri belirtilmiştir. Zheng vd. (2002a,b) ile Algeo ve Tribovillard (2009)'a göre otojenik U zenginleşmesinin Fe(II) ve Fe(III) redoks şartları sınırlarında harekete geçer ancak Helz vd. (1996), Zheng vd. (2000) ile Algeo ve Tribovillard (2009)'a göre otojenik molibden (Mo) zenginleşmesinde bu sınır daha erkendir ve Mo zenginleşmesinin gerçekleşebilmesi için öksinik ortamlarda H_2S 'in varlığı gereklidir. Şekil 4.29'da görüldüğü üzere, Algeo ve Tribovillard (2009)'a göre sülfidik anoksik ortamlarda sediman kolon içerisinde Mo zenginleşmesi U'ya göre çok daha fazlayken, sediman kolonunun daha yüzeysel kısımlarında daha zayıf suboksik indirgenme koşulları altında otojenik U zenginleşmesi Mo zenginleşmesine göre daha fazladır.

H_2S 'ce zengin öksinik ortamlarda molibdat anyonunun dönüşümünden serbest hale gelen Mo, ortamda Mo ve S bileşiklerini içeren organik tiyomolibdatları ve Mo-Fe-S

komplekslerini oluşturur ve sonra bunlar, otojenik FeS_2 veya yüksek kükürtlü organik moleküller tarafından uzaklaştırılır. İncelenen örneklerdeki Mo'nun TOC ile ($r: 0,287$) zayıf, S ile ($r: 0,118$) çok zayıf ve Fe ile de ($r: -0,270$) negatif korelasyonunun olduğu işaret eder. Dolayısıyla, Mo'nun çökelişi sırasında ortamın zayıf sülfidik suboksik koşullarda olduğuna ve pirit'in etkisinin olmadığına, Mo'nun Ferrimolibdit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) şeklinde çökmediğine ve Fe oksihidroksit partiküllere de adsorpsiyonun olmadığına, Mo'nun S ile ($r: 0,118$) çok zayıf korelasyon ilişkisi de Mo'nun çalışma sahasında molibdenit (MoS_2) minerali şeklinde çökme ihtimalinin olmadığına işaret etmektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.30).

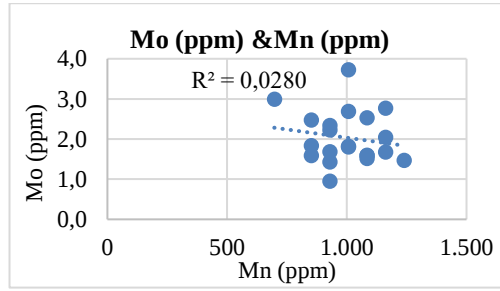


Şekil 4.29 Mo ve U çökelişinde redoks değişimi (Algeo ve Tribovillard 2009)



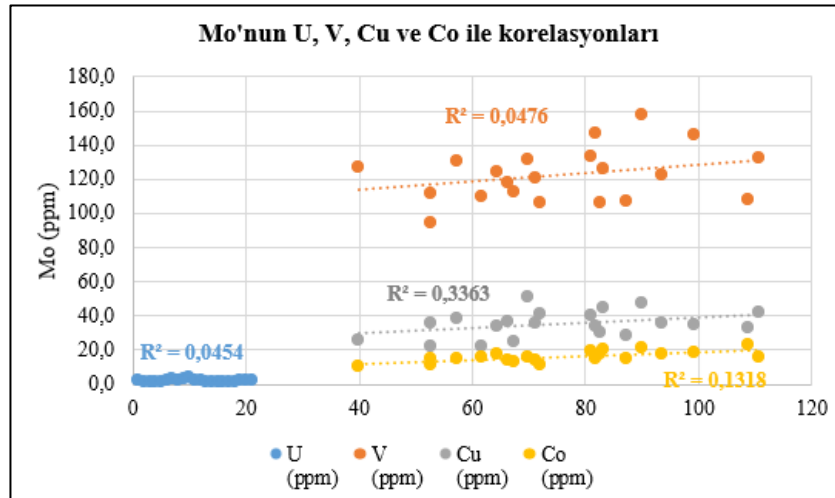
Şekil 4.30 Mo-Fe ve Mo-S korelasyonları

Morford ve Emerson (1999)'a göre zengin MnO_2 bileşiğine sahip sedimanlarda Mo'nun Mn-oksihidroksitler tarafından hızlı bir şekilde adsorblanması nedeniyle ortamda Mo'nun konsantrasyonunun arttığı belirtmiştir. İncelenen örneklerdeki Mo'nun Mn ile (r : -0,167) negatif korelasyon ilişkili olması nedeniyle Mn-oksi/hidroksit komplekslerinin ortamda Mo zenginleşmesinde etkili olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.31).



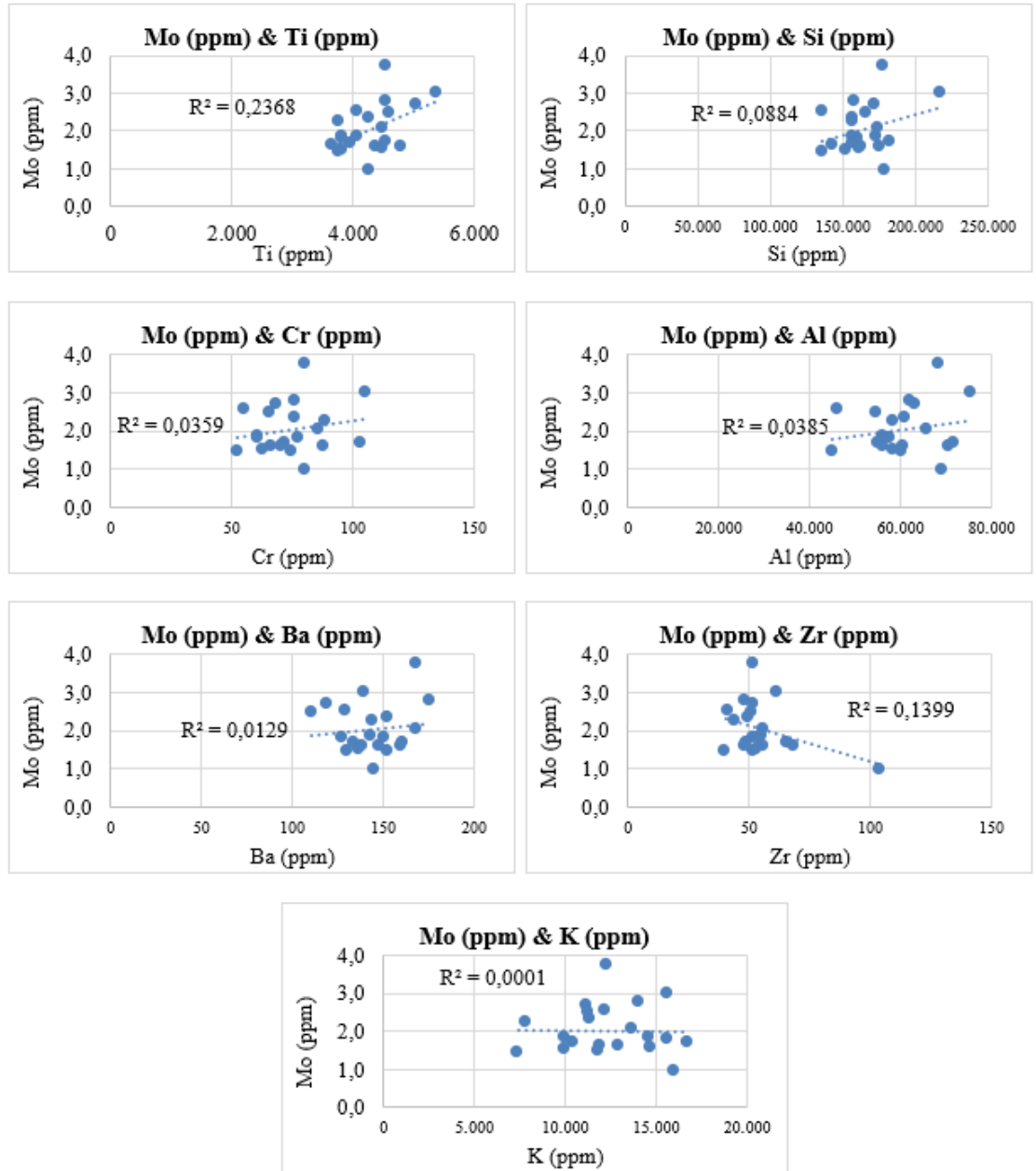
Şekil 4.31 Mo-Mn korelasyonu

Anoksik veya öksinik koşullarda Mo'nun genellikle V, U, Cu, Co ve Ni RDE'leri ile birlikte zenginleşmeleri bilinmektedir. İncelenen örneklerde Mo'nun Cu ile (r : 0,580) orta düzey; Co ile (r : 0,363), V ile (r : 0,218) ve U ile (r : 0,213) zayıf; Ni ile (r : 0,023) çok zayıf korelasyon ilişkisi nedeniyle çökelme ortamında Mo'nun biriktirilmesi sırasında Mo'nun sadece Cu RDE'si ile uyumlu korelasyon ilişkili olduğunu gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4, 4.8, 4.12, 4.21, 4.25 ve 4.32).



Şekil 4.32 Mo'nun Cu, Co, V, U ve Ni ile korelasyonları

İncelenen örneklerdeki Mo'nun; detritik elementlerden Ti ile ($r: 0,487$) orta düzey; Si ile ($r: 0,297$) zayıf; Cr ile ($r: 0,189$), Al ile ($r: 0,196$) ve Ba ile ($r: 0,113$) çok zayıf; Zr ile ($r: -0,374$), Fe ile ($r: -0,270$) ve K ile ($r: -0,009$) negatif korelasyon ilişkili olduğu görülmüştür. Bu durum, Mo'nun sadece Ti detritik elementi ile orta düzeyde ilişkili olduğu, Mo'nun genel olarak detritik kaynaklı bir element olmadığını aksine otojen bir element olduğunu ve redoks göstergesi bir element olarak kullanılabileceğini gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.33).



Şekil 4.33 Mo-Ti, Mo-Si, Mo-Cr, Mo-Al, Mo-Ba, Mo-Zr ve Mo-K korelasyonları

4.1.2 Paleoredoks şartlarının belirlenmesi

Ni /Co, V/Cr, V/(V + Ni) iz elementlerinin oranları paleoredoks şartlarını belirlemede kullanılır. Hatch ve Leventhal (1992) ile Jones ve Manning (1994), Ni /Co, V/Cr, V/(V+Ni) iz elementlerin oranlarını değerlendirerek paleoredokslarının şartlarını oksik, suboksik ve anoksik şeklinde sınıflandırmıştır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 Ni /Co, V/Cr, V/(V + Ni) oranları-paleoredoks şartları sınıflandırması
(^aJones ve Manning 1994, ^bHatch ve Leventhal 1992)

Element Oranları	Oksik	Disoksik/Suboksik	Anoksik
Ni/Co ^a	<5,0	5,0-7,0	>7,0
V/Cr ^a	<2,0	2,0-4,25	>4,25
V/(V+Ni) ^b	<0,46	0,46-0,54	0,54-0,82

Rimmer (2004) ve Riquier (2006), V/Cr, Ni/Co, V/(V+Ni) oranlarının ayrı ayrı güvenilir belirteçler olarak kullanılmaması gerektiğini, bunların toplu bir şekilde değerlendirilmesini ve diğer organik-inorganik jeokimya redoks göstergeleriyle birlikte değerlendirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.8’de, incelenen örneklerin V/Cr oranlarına göre ortam redoks koşulunun hemen hemen tamamı (suboksik ortama işaret eden BK-2 ve BK-5 örnekleri hariç) oksik ortamı yansıtmaktadır. Ortamın oksik olması durumunu, TOC ile V/Cr arasındaki (r: 0,365) zayıf korelasyon ilişkisi desteklemektedir.

Ni/Co oranlarına göre ortamın redoks koşulunun baskın (13 örnek) oksik yer yer suboksik/disoksik (BK-21, BK-20, BK-17, BK-14, BK-10, BK-8, BK-3 ve BK-1) olduğu görülmektedir. Ortamın oksik/suboksik olması durumunu, TOC ile Ni/Co arasındaki (r: -0,265) negatif korelasyon ilişkisi desteklemektedir.

Bunun yanı sıra çalışma sahasındaki bitümlü kayaçlarda %TOC ile V (r: -0,010) ve Ni (r: -0,254) negatif korelasyon ilişkili olması nedeniyle V ve Ni’nin bitümlü depozitlerde zenginleşmesinde %TOC yani OM’nin katkısının olmadığını göstermektedir. V/(V+Ni) oranlarına göre ise sadece BK-8 ve BK-9 numaralı örneklerin redoks koşulu

disoksik/suboksik ortamı yansıtırken diğer tüm örnekler ise anoksik ortama işaret etmektedir. $V/(V+Ni)$ oranlarına göre incelenen örneklerin baskın olarak redoksa duyarlı indirgen ortamda çökeldiğine işaret eder ancak TOC (%) ile $V/(V+Ni)$ arasındaki zayıf ($r: 0,241$) korelasyonu ise OM ile ilişkisinin çok zayıf olduğuna işaret etmesi nedeniyle bu çalışmada $V/(V+Ni)$ oranının tek başına güvenilir bir paleoredoks belirteci olmadığı değerlendirilmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 İncelenen örneklere ait iz elementleri oranları-paleoredoks koşulları (Jones ve Manning 1994, Hatch ve Leventhal 1992)

Litoloji	Örnek No	V/Cr	Yorum	Ni/Co	Yorum	$V/(V+Ni)$	Yorum
Bitümlü Şeyl	BK-21	1,85	Oksik	5,30	Disoksik /Suboksik	0,63	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-20	1,67	Oksik	5,37	Disoksik /Suboksik	0,60	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-19	1,38	Oksik	4,67	Oksik	0,56	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-18	1,87	Oksik	3,63	Oksik	0,66	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-17	1,82	Oksik	5,39	Disoksik /Suboksik	0,64	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-16	1,91	Oksik	3,78	Oksik	0,70	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-15	1,74	Oksik	4,20	Oksik	0,62	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-14	1,43	Oksik	5,37	Disoksik /Suboksik	0,57	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-13	1,50	Oksik	4,27	Oksik	0,64	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-12	1,56	Oksik	4,02	Oksik	0,60	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-11	1,73	Oksik	4,35	Oksik	0,65	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-10	1,73	Oksik	6,25	Disoksik /Suboksik	0,60	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-9	1,45	Oksik	4,69	Oksik	0,50	Disoksik /Suboksik
Bitümlü Şeyl	BK-8	1,28	Oksik	6,86	Disoksik /Suboksik	0,54	Disoksik /Suboksik
Bitümlü Şeyl	BK-7	1,64	Oksik	4,60	Oksik	0,64	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-6	1,81	Oksik	4,55	Oksik	0,64	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-5	2,01	Disoksik/Suboksik	3,84	Oksik	0,76	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-4	1,55	Oksik	3,88	Oksik	0,64	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-3	1,84	Oksik	5,09	Disoksik /Suboksik	0,63	Anoksik
Bitümlü Şeyl	BK-2	2,02	Disoksik/Suboksik	3,55	Oksik	0,68	Anoksik
Bitümlü Marn	BK-1	1,21	Oksik	5,77	Disoksik /Suboksik	0,55	Anoksik

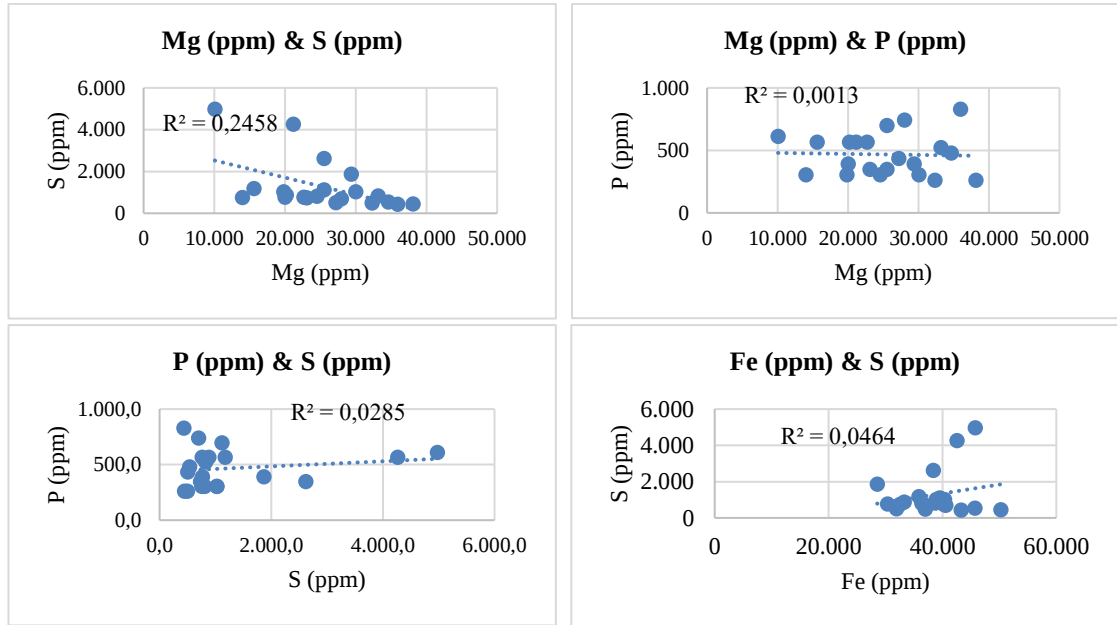
U'nun daha fazla zenginleşmesi için anoksik ortamlar, oksik ortamlara göre uygundur çünkü oksik ortamlarda U, çözülmüş haldeki uranilli (U^{+6}) karbonatlara dönüşebilirken indirgen anoksik koşullarda ise kararlı halde olup çözünemeyen U^{+4} florid bileşiklerine dönüşür. Wignall ve Twitchett (1996)'ya göre genellikle detritik olarak tortuya giren Th, deniz suyunda çözünmez. Th, redoks koşullarından uranyum gibi çok fazla etkilenmemekte olup kararlı hale gelen Th^{+4} şeklinde kalır. Adams ve Weaver (1958)'e göre Th/U'nun anoksik sedimanlarda 2'den küçük olduğu, suboksik tortullarda 2 ile 7 arasında seyrettiği ve oksik şartlarda ise 7'den büyük olduğu ifade edilmiştir. Çizelge 4.9'da incelenen örneklerin ortam redoks koşullarının suboksik olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9 İncelenen örneklerin Th/U - paleoredoks şartları (Adams ve Weaver 1958)

Örnek No	Th (ppm)	U (ppm)	Th/U	Yorum
BK-21	2,3	1,0	2,4	Suboksik
BK-20	2,8	0,7	4,2	Suboksik
BK-19	2,5	0,8	3,2	Suboksik
BK-18	2,8	0,8	3,5	Suboksik
BK-17	2,3	0,6	3,6	Suboksik
BK-16	2,2	1,1	2,1	Suboksik
BK-15	3,8	0,8	4,6	Suboksik
BK-14	2,5	0,5	4,5	Suboksik
BK-13	1,5	0,2	7,2	Oksik
BK-12	2,1	1,0	2,2	Suboksik
BK-11	2,2	0,9	2,4	Suboksik
BK-10	2,6	0,9	3,0	Suboksik
BK-9	2,8	0,5	5,7	Suboksik
BK-8	2,2	0,5	4,1	Suboksik
BK-7	1,6	0,3	5,3	Suboksik
BK-6	1,7	0,4	4,3	Suboksik
BK-5	3,2	0,6	5,2	Suboksik
BK-4	2,2	0,5	4,0	Suboksik
BK-3	2,1	0,5	4,0	Suboksik
BK-2	1,9	0,4	4,4	Suboksik
BK-1	1,4	0,4	3,4	Suboksik

4.1.3 Redoks şartlarıyla S, Mg, P ve Fe elementleri arasındaki ilişki

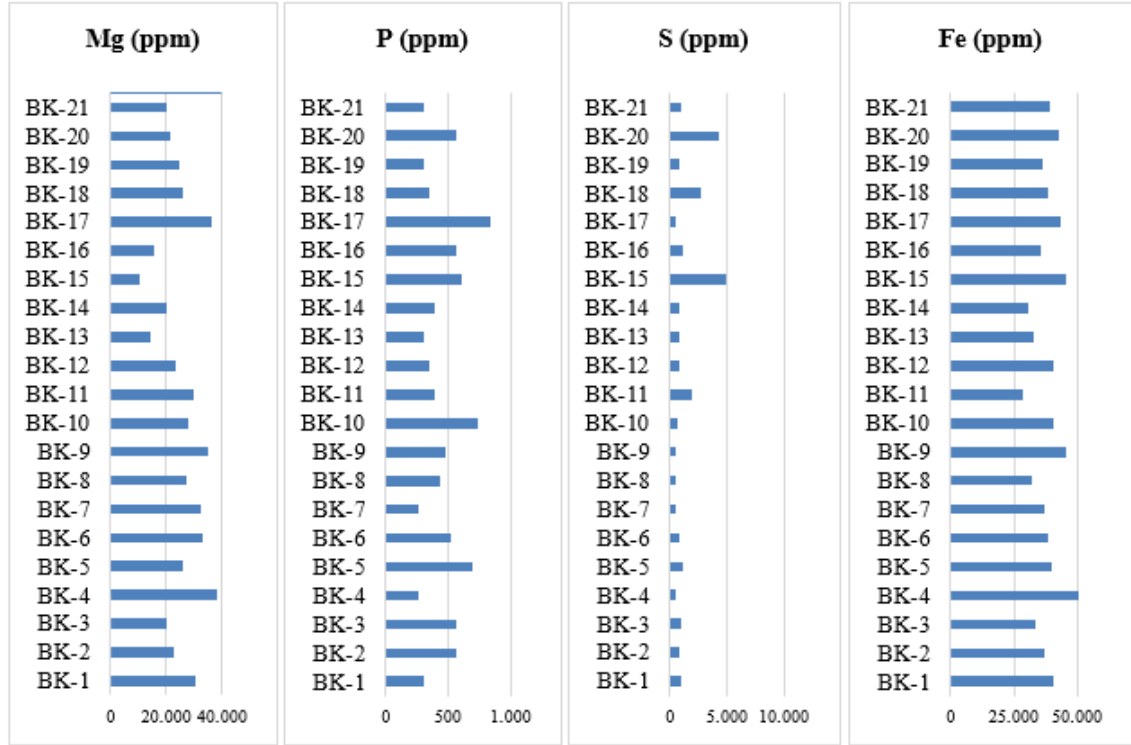
S-Mg-P kemostratigrafik grafiklerinde, aynı çevresel süreçlerden etkilendiğini gösteren pikler bulunmakta olup benzer eğilimler gösterebilmektedirler. İncelenen örneklerde ise Mg, P ile ($r: 0,036$) çok zayıf ve S ile ($r: -0,496$) negatif korelasyon ilişkilidir. P, S ile de ($r: 0,168$) çok zayıf korelasyon ilişkilidir. Bu nedenle çalışma sahasında Mg, S ve P'nin birbirleriyle uyumlu ilişkisi görülmemektedir. Yine, Fe'nin S ile ($r: 0,215$) zayıf korelasyon ilişkili olması, ortamın redoks şartlarının oksik/suboksik olduğuna işaret eder ve ortamda Fe'nin S ile pirit (FeS_2) şeklinde çökelmediğini gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.34 ve 4.35).



Şekil 4.34 Mg-S, Mg-P, P-S ve Fe-S korelasyonları

Tsander ve Slomp (2009), fosfor döngülerindeki değişikliklerin, okyanusal anoksik dönemlerin başlatılması ve sonlandırılması için özel bir önem taşıdığını belirtmiştir. Fosfor, anoksik olayları tetikleyip bitirebilir. Şöyle ki, Mort vd. (2007)'ye göre artan organik üretkenlik nedeniyle fosfordaki artışın, Cenomaniyen-Turoniyen sınırı sırasında okyanusal anoksik ortamın başlangıcında çökeltilerde artan fosfor pikleri ile ilişkili olduğu vurgulanmıştır. Wallman (2003) ise derin deniz çökellerinden fosfor salındığı

zaman derin deniz oksijen seviyelerinin bir eşiğin altına düştüğünü ve anoksiye neden olan popülasyonundaki aşırı canlı artışına neden olduğunu ortaya koymuştur.



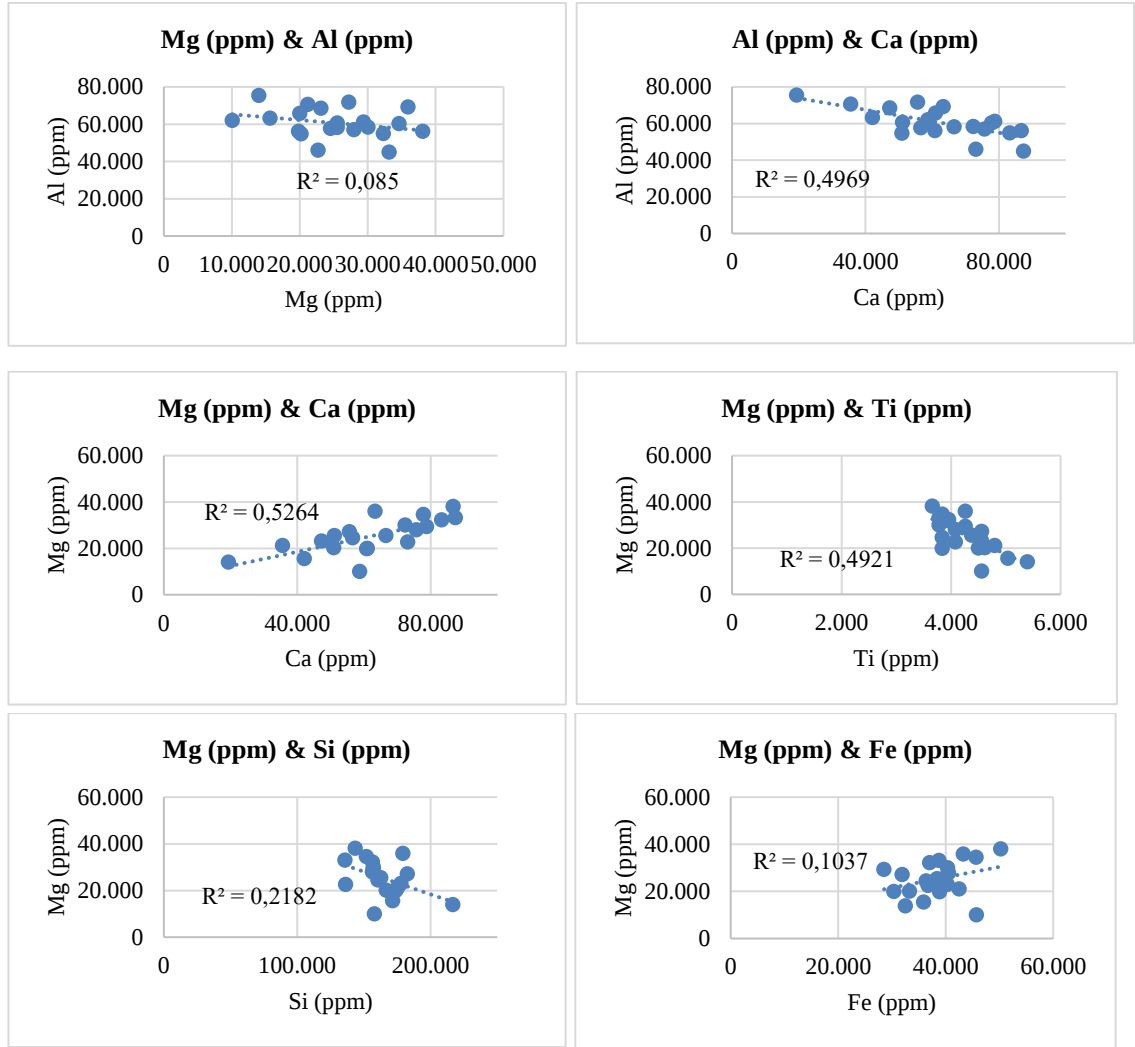
Şekil 4.35 Mg, P, S ve Fe (ppm) dağılımları

Denizel ortamlarda çökelen kayalarındaki Mg ve P arasındaki uyumlu ilişki, kil minerallerinin yapısını giren Mg'nin tipik olarak kıttadan gelmesi nedeniyle okyanus sularına giren P'nin de kıttasal bir kaynaktan kaynaklandığı fikrini desteklemektedir. İncelenen örneklerde görülen Mg ve P bollukları ise çalışma alanı ve çevresinde Eosen dönemindeki değişken iklim koşullarından dolayı kayalarda görülen alterasyonla bozuşan kayaların yağışlardaki artış gibi nedenlere havzaya taşınmasına bağlanabilir.

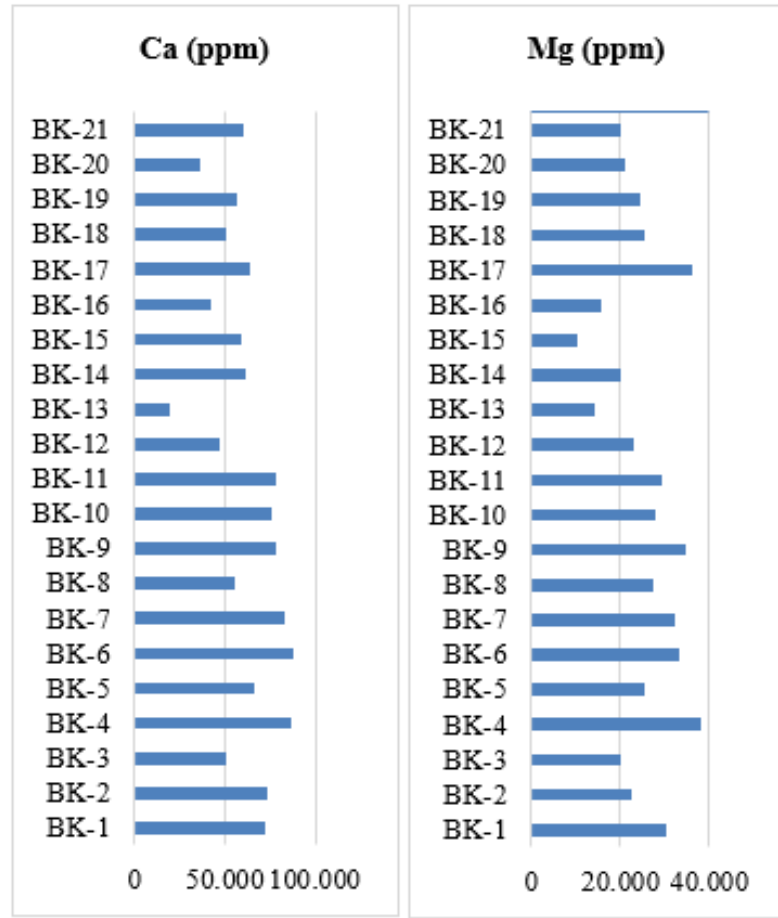
Dip çökellerindeki O₂ eksikliği, ortamda artan S ve buna bağlı olarak gelişen H₂S zenginleşmesi anoksik ortamın oluşmasına neden olur. H₂S zehirleyici ve öldürücü bir gaz olup ortamdaki H₂S zenginleşmesi ölen canlıların sedimanlar içerisinde bozunmadan korunmasında etkindir. Ortamda sudaki çözünmüş ve serbest kükürt bolluğu, hem H₂S zenginleşmesine hem de sudaki çözünmüş metallerin dip çamurları içerisinde metal sülfidler şeklinde çökmesine neden olur. Çözünmüş metale örnek olarak, oksijenli

ortamlarda Fe, Hematit (Fe_2O_3) minerali şeklinde çökelirken, yarı oksijenli/suboksik ortamlarda Siderit minerali (FeCO_3) şeklinde, indirgen/anoksik ortamlarda ise pirit (FeS_2) minerali şeklinde çökelir. İncelenen örneklerde Fe ve S arasında ($r: 0,215$) gibi zayıf korelasyon ilişkisi olmasından dolayı çökelim ortamının geneli için indirgen şartların yeterince uygun olmadığını gösterir. Yine, şekil 4.35’de Mg, P ve Fe elementlerinin dağılımı incelendiğinde, sucul ortamda fitoplankton alg gibi canlıların birincil üretkenliklerinde üremesi ve çoğalması için gerekli olan besin kaynağı olan P’nin suda var olduğunu, sudaki çözünmüş oksijen ve P kaynağının fitoplankton algler tarafından tüketilmelerinden sonra ortamdaki S azlığı nedeniyle sucul ortamın tabanında indirgen şartların yeterince yüksek olmadığına işaret etmektedir.

İncelenen örneklerin bazılarında Mg elementinin P ve S’den farklı bolluklarda görülmesinin nedeni Mg elementi dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) gibi karbonat kökenli ya da kil gibi detritik kaynaklı olabilir (Şekil 4.35). Magnezyum’un bir kısmı da bitümlü kayalarda ankerit veya siderit olarak da bulunabilir. Çalışma sahasındaki Mg’nin kaynağının çoğunlukla incelenen örneklerin XRD analizlerinde gözlenen dolomitten kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Mg’nin Ca ile ($r: 0,726$) güçlü korelasyon ilişkisi Mg ana kaynağının dolomit olduğu, Mg’nin detritik elementlerden Ti ile ($r: -0,702$), Al ile ($r: -0,292$), Si ile ($r: -0,467$) ve K ile ($r: -0,328$) negatif ve Fe ile ($r: 0,322$) zayıf korelasyon ilişkisi olması nedeniyle Mg kaynağının doğrudan kil kökenli olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.4 ile Şekil 4.36 ve 4.50). Şekil 4.37’de Mg’nin çoğunlukla Ca elementine benzer bir trend izlerken, bazı örneklerde de Ca’dan ayrıldığı görülmekte olup bu farklı trendin nedeni Mg’nin bu seviyelerde kil minerallerinin yapısına girmesidir. Çalışma sahasında Al’nin, Mg ile ($r: -0,292$) ve Ca ile ($r: -0,705$) negatif korelasyon ilişkisi nedeniyle Mg ve Ca elementlerinin karbonat, Al elementinin ise kaynağının detritik kaynaklı olduğuna işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.36).



Şekil 4.36 Al-Mg, Al-Ca, Mg-Ca, Mg-Ti, Mg-Si ve Mg-Fe korelasyonları



Şekil 4.37 Ca ve Mg dağılımları

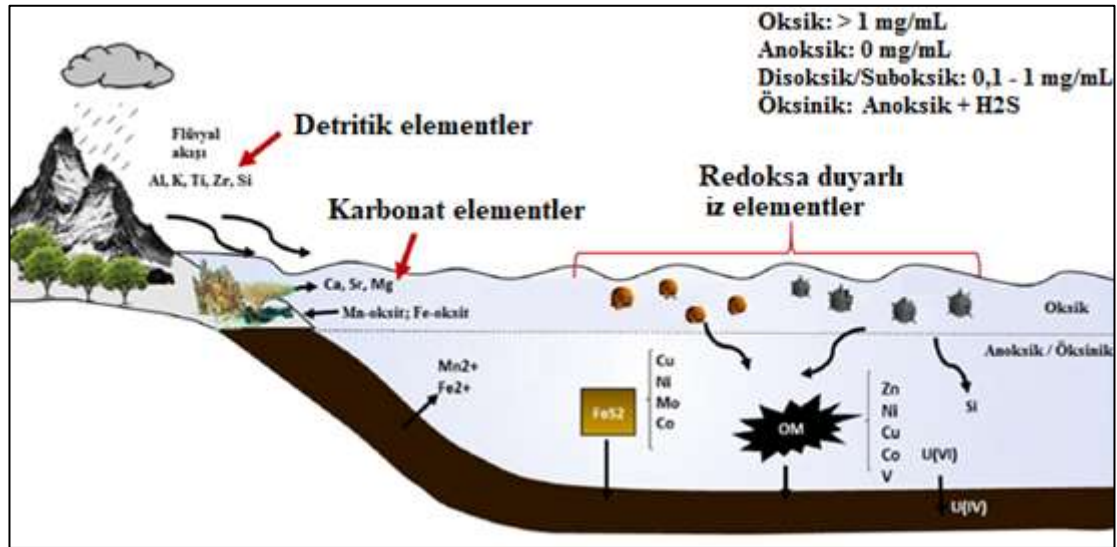
4.1.4 RDE'lerin sapropelik çökellere taşınma mekanizmaları

İz elementlerin su ortamına eklenmesi, su ortamında hareketi, su ortamından tabanındaki tortullara taşınması ve tortullarda çökmesi farklı biyogenik-kimyasal aşamalarda meydana gelir. Neumeister vd. (2016)'ya göre, kıtasal kabuğun aşınmasından sonra okyanuslara flüviyal/eoliyen şeklinde taşınarak ve hidrotermal aktivitelerle denizel sistemlerdeki su kütlesinde ve deniz tabanındaki tortullarda iz element zenginleşmesi olduğu belirtilmiştir. Tribovillard vd. (2006), genellikle Ba, Sr, Pb, Zn ve Mn gibi iz elementlerin ortamda hidrotermal aktivite ile zenginleştiğini vurgulamıştır.

Algeo ve Maynard (2004), Brumsack (2006) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre OM'nin sulu ortamdaki ilksel üretkenliğinin çoğalması, iz metallerin su tabanındaki sedimanlara

taşınmasını hızlandırdığını, sulu ortamda çözünmüş iz elementlerin tortullara taşınmasındaki biyolojik süreçlerde Zn, Ni, Cd, Cu gibi birtakım iz metallerin planktonlarca ve organizmalarca mikrobesein olarak tüketilmektedir. Tribovillard vd. (2006)'ya göre biyojenik olmayan yani kimyasal süreçler ise oksik şartlarda sınırlı düzeydeyken, suboksik koşullarda ise iz elementler su kütlesinden tortul-su arayüzeyine difüzyon ile zenginleşebilir.

Algeo ve Maynard (2004) ile Tribovillard vd. (2006)'ya göre gerçekte, indirgeyici koşullar altında abiyojenik süreçler çok daha baskın olup eser elementler mineral yüzeylerindeki veya OM'ye tutunan iyonik cinslere ve organometalik ligandlara adsorblanırken, demir sülfidler, otojenik sülfürler (eser element taşıyıcı pirit gibi) ve çözünememiş oksidoksidlerle birlikte eş çökelme gösterebilirler. Ana oksitlerin ve eser elementlerin tortullara taşınmasına aracılık eden yöntemler Şekil 4.38'de şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 4.38 Ana oksitlerle ve eser elementlerin sedimanlara taşınım türleri (Berryman 2008, Ekwunife 2017)

Sapropelik çökelere iz element taşınma mekanizmaları: OM, pirit (FeS₂), Mn-oksihidroksitler ve metal sülfidlerdir (FeS₂, CuS, ZnS, vb.).

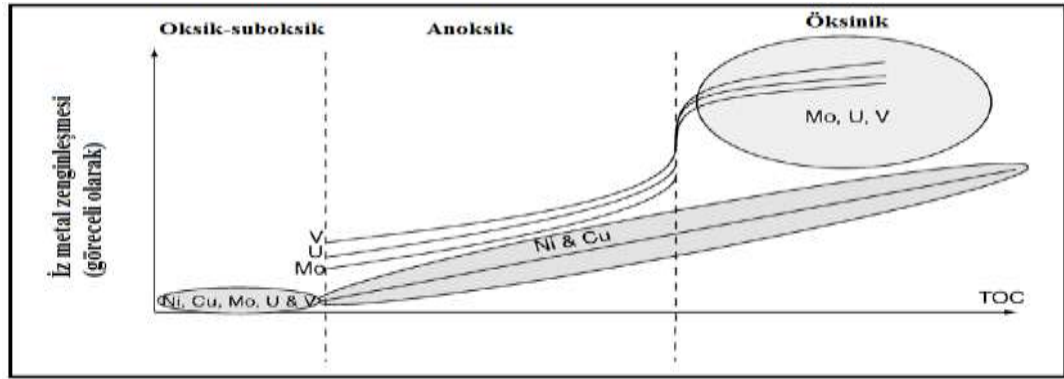
4.1.4.1 Sapropelik çökellere OM ile iz element taşınımı

Su kolonundaki ve sedimanlardaki iz element zenginleşmelerinde OM ile iz element etkileşimi önem arz etmektedir. Literatürde belirtildiği üzere, planktonik organizmalar tarafından bazı eser metallerin biyolojik besin maddesi olarak kullanılması, bu metallerin su kolonundan uzaklaştırılarak sedimentlere taşınmasına neden olan biyolojik bir süpürme mekanizmasını tetikler. Bunu, Algeo ve Maynard (2004)'e göre ise su kütlesinde birincil üretkenliklerin çoğalmasıyla tortullara iz metal taşınımının hızlanmasıdır. Tribovillard vd. (2006), Ni ve Cu'yu sudan uzaklaştıracak kadar OM çökeli var ise Ni ve Cu, sedimana OM taşınımının korelasyon belirteci olabileceği, yükseltgen şartlarda OM'nin oksidasyonu sırasında Ni ve Cu'nun element veya sülfid bileşiği şeklinde serbest hale gelebileceği vurgulanmıştır. Morford ve Emerson (1999)'a göre Zn ve Cd'nin besin gibi hareket etmesinden dolayı okyanusta kalış sürelerinin (~ 50 k.y) göreceli olarak kısa olduğu belirtilmiştir. Tribovillard vd. (2006)'ya göre Zn ve Cd elementlerinin OM ile ilişkilendirilebildiği, anoksik şartlarda gözenek suyuna bırakılarak sülfid bileşikleri oluşturabildiği ifade edilmiştir.

Algeo ve Maynard (2004) ile Tribovillard vd. (2006) tarafından belirtildiği üzere, oksik koşullar-suboksik ortamlarda iz elementlerin genellikle %TOC ile anlamlı bir ilişkisi bulunmamaktadır ve bu elementler detritik materyal ile birlikte tortullara taşınmaktadır. Ancak, serbest H_2S 'in bulunmadığı anoksik koşullarda, su kütlesindeki uygun OM yoğunluğunun tortula iz element taşınımını kontrol etmesi nedeniyle %TOC ile iz element korelasyonları güçlüdür. U ve V'nin sedimanlara difüzyonla ve otojenik bir şekilde çökeli redoks sınır çizgisinde başlamakta olup bu sınırdaki Mo zenginleşmesi U ve V'ye kıyasla daha düşüktür. Serbest H_2S içeren öksinik koşullarda ise iz elementler en düşük değerlikli hale indirgenerek direkt su kütlesinde veya sediman-su ara yüzeyinde oksihidroksit ve çözünemeyen metal sülfidler şeklinde depolanabilir. U ve V elementlerinin organik olarak değil de çoğunlukla otojenik mineral formda yer alması, %TOC ile zayıf bir korelasyon göstermelerine rağmen U ve V'nin güçlü zenginleşmelerine yol açar. Organik formdaki Ni ve Cu pirit mineraline katılırken, Mo ise FeS_2 ve OM ile etkileşimiyle yeterli birikme sağlayabilir. Oksik/disoksik şartlarda Ni, Cu, Mo, U ve V'nin OM ile herhangi bir ilişki saptanmamıştır. Ortamın sülfürlü koşullara

geçmeye başlamasıyla birlikte ise Ni, Cu, Mo, U ve V; OM ile uyumlu bir korelasyon kurmaya başlar (Şekil 4.39).

Şekil 4.39’da özetle; oksik-disoksik şartlarda “Redoksa Duyarlı Element” (RDE) zenginleşmesiyle TOC arasında uyumlu bir korelasyon ilişkisinin kurulamadığı, indirgen anoksik koşullarda RDİE zenginleşmesiyle TOC arasında iyi korelasyon ilişkisi olduğu, öksinik şartlarda ise çözünmeyen metal sülfidlerin su kütlesinden doğrudan çökelebildiği ve TOC ile zayıf korelasyonu olan U, V ve Mo otojenik formda zenginleşirken Ni ve Cu’nun organik fazda kaldığı görülmektedir.

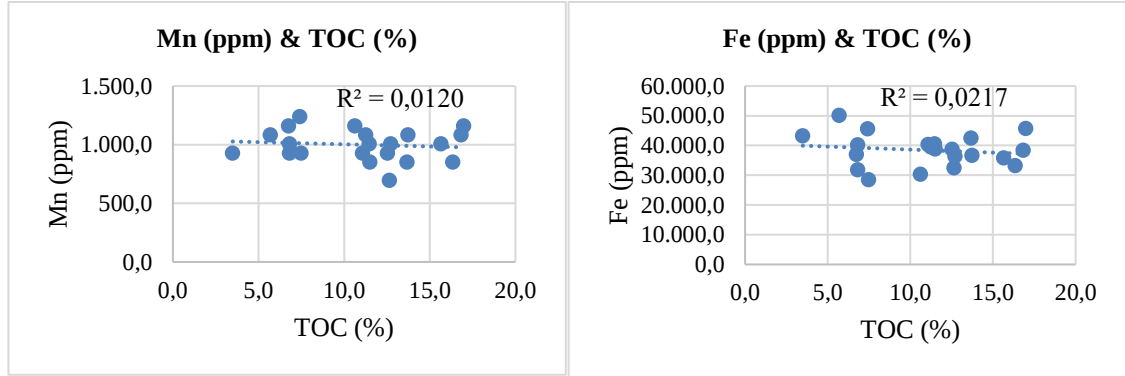


Şekil 4.39 TOC’ye bağlı olarak RDE’lerin davranışları (Tribovillard vd. 2006)

İncelenen örneklerde TOC’nin (%); Mo ile ($r: 0,287$) zayıf; U ile ($r: 0,167$) ve Zn ile ($r: 0,031$) çok zayıf; Ni ile ($r: -0,254$) negatif korelasyon ilişkili olmasından dolayı Mo, U, Zn ve Ni’nin deniz suyundan tortul içerisine taşınmasında depolanma ortamının redoks şartlarının oksik/suboksik olması dolayısıyla OM’nin hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.6, 4.14, 4.23, 4.28, 4.39).

V, Cu ve Co, sülfidik redoks şartları nedeniyle OM ile uyumlu korelasyon ilişkilidir ve redoks belirteci olarak kullanılırlar ancak incelenen örneklerde %TOC’nin; Co ile ($r: -0,058$), Cu ile ($r: -0,026$) ve V ile ($r: -0,010$) negatif korelasyon ilişkisi ve depolanma ortamının redoks şartlarının oksik/suboksik olması nedeniyle Co, Cu ve V’nin güvenilir birer redoks göstergesi olamayacaklarını göstermektedir (Çizelge 4.4. ve Şekil 4.2, 4.10, 4.19, 4.39).

Su kütlesinden tortu içerisine TOC'nin, Mn'nin oksihidroksitlerin ve Fe'nin pirit şeklinde birlikte taşınmasında herbiri birer taşıma ajanıdır. İncelenen örneklerde %TOC'nin; Mn ile ($r: -0,109$) ve Fe ile ($r: -0,147$) negatif korelasyon ilişkili olmasından dolayı depolanma koşulları sırasında Mn ve Fe'nin, TOC'den bağımsız hareket ettikleri ve bu elementlerin çökeliminde OM'nin etkisiz kaldığı görülmektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.40).



Şekil 4.40 TOC-Mn ve TOC-Fe korelasyonu

4.1.4.2 Sapropelik çökellere pirit ile iz element taşınımı

Ortamdaki OM zenginleşmesinde genellikle mikrobiyal sülfat indirgemesine bağlanması, sülfür ve demir zenginleştirilmesi ile ilgilidir. Reaktif demir ile organik sülfür bileşikleri oluşturmak için OM ile reaksiyona girebilen hidrojen sülfid oluşumuna ihtiyaç duyulur. Huerta-Diaz ve Morse (1992)'ye göre FeS_2 , OM'ce zengin sedimanlarda yaygın olup pirit adsorblanan veya Fe-sülfitlerle ilişkili RDE'ler piritle birlikte depolanabilmektedir. Bu nedenle, oksijenin yetersiz olduğu ortamlarda pirit paleo-redoks belirteci olarak kullanılabilir. Tribovillard vd. (2006)'ya göre diyajenez sürecinde kararlı sülfidler hareket edememektedir ve Mo, V, Ni, Cd, Cu, Co, Zn ve Pb elementleri ise bu evrede hareket edemeyen Fe-sülfidlere tutunarak pirit (FeS_2) katılmaktadır.

Berryman (2008), oksik koşullar altında Fe'nin, Fe^{+3} ve Fe-oksit bileşiği olarak depolandığını, indirgen anoksik şartlarda ise Fe^{+3} oksit bileşiği yapamayan Fe^{+2} 'ye indirgendiğinden ortamda bulunan Fe-oksit çözünerek içeriğindeki çözünmüş Fe'nin suya salındığını ve ortamda S varsa Fe^{+2} ile tepkimeye girerek piriti (FeS_2) oluşturduğunu belirtmiştir. Riquier vd. (2006)'ya göre ise pirit redoks şartları sınırından hemen

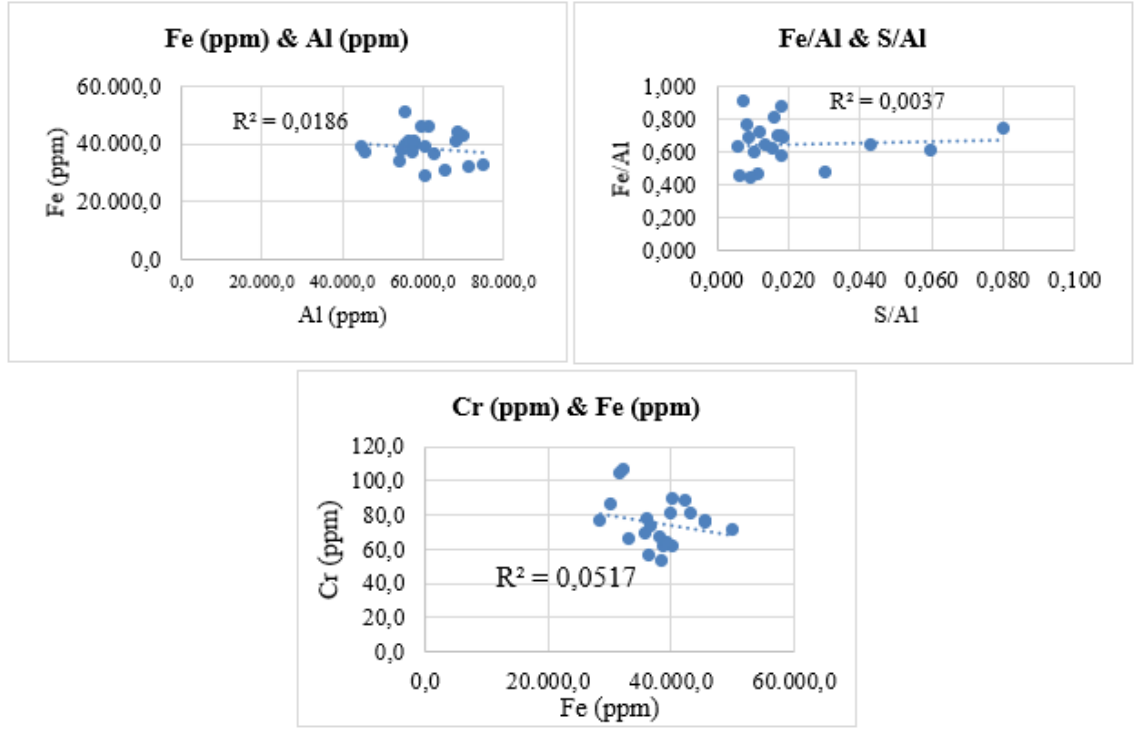
önce/sınıra çok yakın yerde oksitlenerek kükürt oluşumuyla meydana geldiğini ve öksinik ortamlarda bu oluşumun su kolonunda veya sedimanlarda olabileceğini ifade etmiştir.

Fe, detritik olmadığı gibi özellikle detritik olan Al ile güçlü korelasyonlar yapması durumunda Fe'nin kil mineralleri ile ilişkili olduğu değerlendirilir. İllit veya şamozit, Fe içeren kil mineralleridir ancak şamozit doğada çok sık bulunmaz dolayısıyla ortamdaki Fe zenginliği çoğunlukla pirit (FeS_2) ve siderit (FeCO_3) ile ilişkili olabilir. H_2S 'ce zengin indirgen ortamlarda Fe'nin tercihi kil yapısına girmek yerine FeS_2 şeklinde pirit minerali oluşturmayı tercih eder (Rivas-Sanchez 2006).

İncelenen örneklerde Fe'nin Al ile çok zayıf ($r: -0,136$) bir ilişki kurması, kil mineral fazında olmadığını göstermektedir. Fe ile S ($r: 0,215$) arasında zayıf korelasyon olmasından dolayı pirit olarak çökelme ihtimalinin de düşük olması nedeniyle OM'ce zengin olan incelenen örneklerdeki Fe'nin siderit (FeCO_3) veya diğer Fe bileşikleriyle ilişkili olabileceğini gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.34 ve 4.41).

İncelenen örneklerdeki S/Al ve Fe/Al oranları değerlendirildiğinde ($r: 0,061$) çok zayıf korelasyon ilişkisi gözlenmiştir. Dolayısıyla, çalışma sahasındaki çökelme ortamı zayıf sülfidik şartlarda yani oksik/suboksik olduğunun en önemli göstergesidir çünkü güçlü indirgen anoksik ve öksinik şartlarda Fe ve S elementleri çok güçlü korelasyon ilişkisi kurmaktadır (Şekil 4.41).

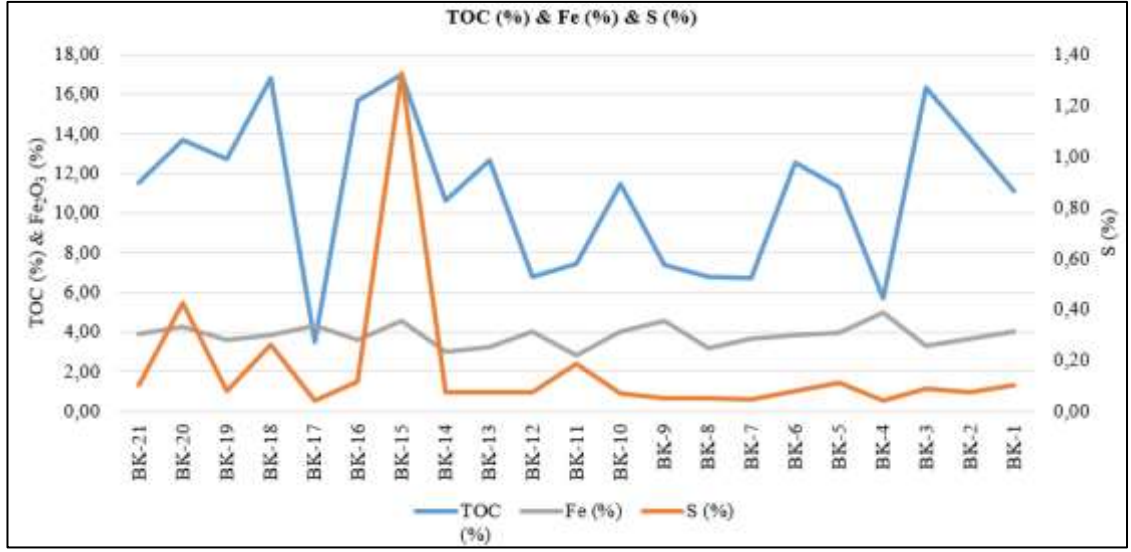
İncelenen örneklerde Fe'nin; Cu ile ($r: -0,500$), Cr ile ($r: -0,227$) ve V ile ($r: -0,206$) olan negatif korelasyonu, ortamın redoks koşulunun oksik/suboksikliği ve pirit mineralinin çok sınırlı miktarda bulunması nedeniyle bu elementlerin deniz suyu ortamından tortula taşınmasında piritin ve Fe-oksihidroksitlerin etkisiz olduğunu gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.11, 4.20 ve 4.41).



Şekil 4.41 Fe-Al, Fe/Al-S/Al ve Fe-Cr korelasyonu

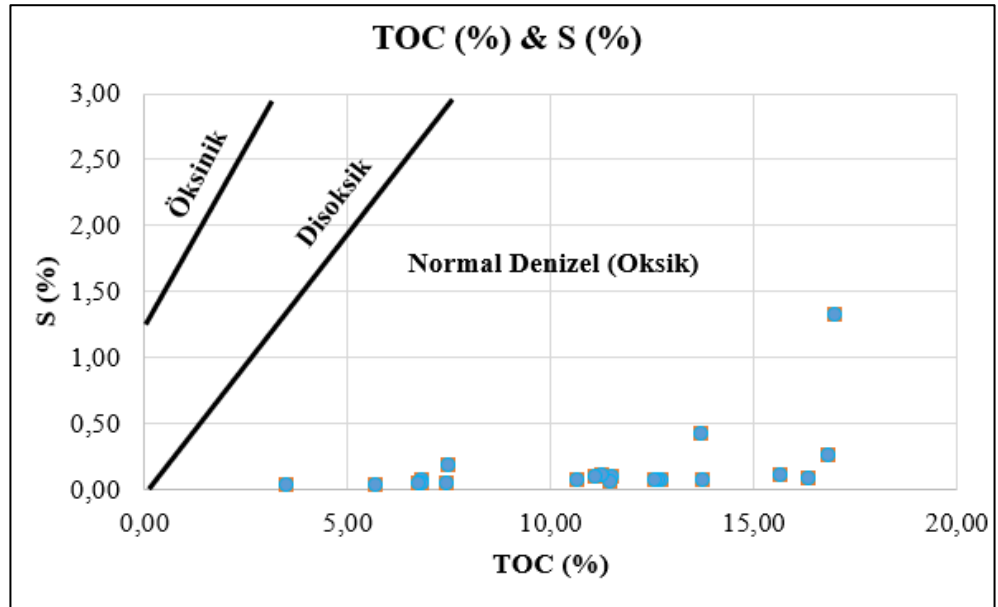
Yine, incelenen örneklerde Fe'nin; Co (r : 0,112) ve U (r : 0,049) çok zayıf; Mo (r : -0,270), Ni (r : -0,036) ve Zn ile (r : -0,001) negatif korelasyon ilişkili olması nedeniyle bunların deniz suyundan tortula taşınmasında pirit ve Fe oksit/hidroksitlerin katkısının olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3, 4.7, 4.15, 4.24 ve 4.30).

İncelenen örneklerde TOC-S-Fe arasındaki ilişki araştırılmış olup genellikle birbirleriyle uyumlu olmadıkları, TOC ile S arasında (r : 0,536) orta dereceli pozitif, TOC ile Fe arasında (r : -0,147) negatif ve Fe ile S arasında (r : 0,215) zayıf pozitif korelasyon ilişkili oldukları görülmüştür (Çizelge 4.4 ve Şekil 3.34, 4.40, 4.42). Bu da depolanma ortamında piritleşmenin çok sınırlı miktarda ve sülfidik etkinin de az olduğunu göstermektedir.



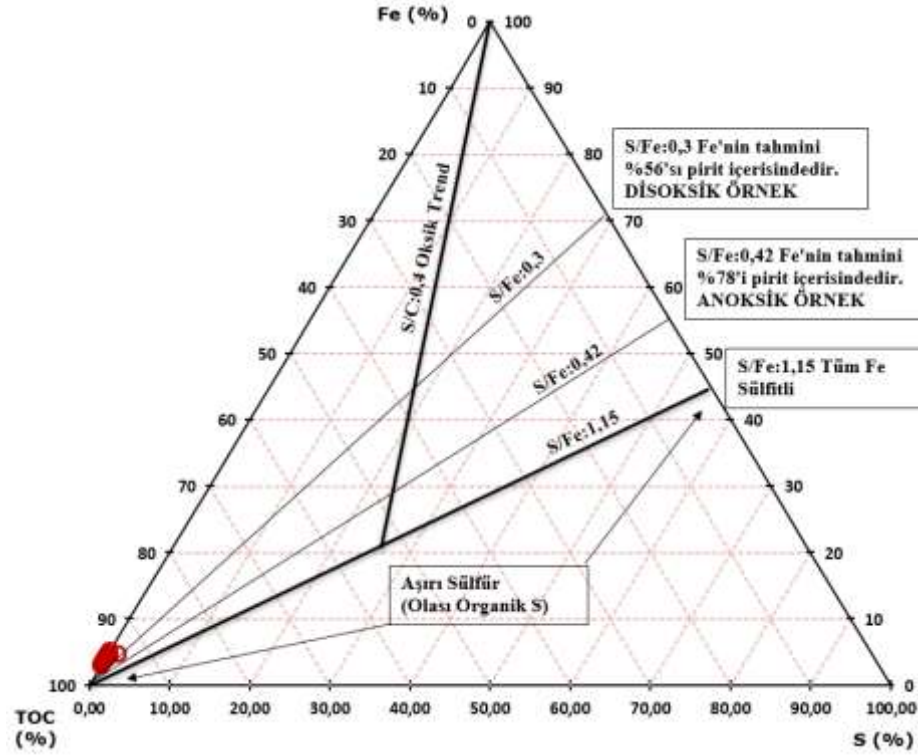
Şekil 4.42 TOC-S-Fe ilişkileri

Berner ve Raiswell (1983)'e göre S/TOC 0,4'ten küçük ise yükseltgen oksik şartlar, S/TOC 0,4'ten büyük ise indirgen öksinik şartları yansıttığı ifade edilmiştir. İncelenen örneklerin S/TOC oranları ortalaması 0,01 olup tüm değerlerin 0,4'ten küçük olması nedeniyle çökelim ortamı redoks koşulu oksik ortama işaret etmektedir (Çizelge 4.3). Yine, S (%) - TOC (%) dağılımı diyagramında incelenen örnekler normal denizel oksik ortamı göstermektedir (Şekil 4.43)



Şekil 4.43 TOC (%) ve S (%) redoks dağılımı (Berner ve Raiswell 1983)

Dean ve Arthur (1989) ile Arthur ve Sageman (1994)'e göre Fe-S-TOC üçgen diyagramında, S/TOC ve S/Fe oranları ile çökelim ortamına yönelik bilgi sahibi olunabilmektedir. Bu üçgen diyagramda S/Fe oranı arttıkça çökelim ortamın indirgenliği de artar. Bu diyagramda S/TOC: 0,4 eşdeğer çizgisinin solu oksik ortama işaret ederken, S/Fe: 1,15 eşdeğer çizgisinin altında kalan alan ise yoğun sülfürlü ortama işaret eder. İncelenen örneklerin S/TOC: 0,4 eşdeğer çizgisinin sol tarafındaki alanda kalması nedeniyle oksik ve S/Fe: 0,3 eşdeğer çizgisinin solunda yer alması nedeniyle ise disoksik olduğu ve çökelim ortamının aşırı sülfidik ortamı yansıtmadığı yani oksik-suboksik ortamın etkisi altında kaldığı görülmüştür (Şekil 4.44).



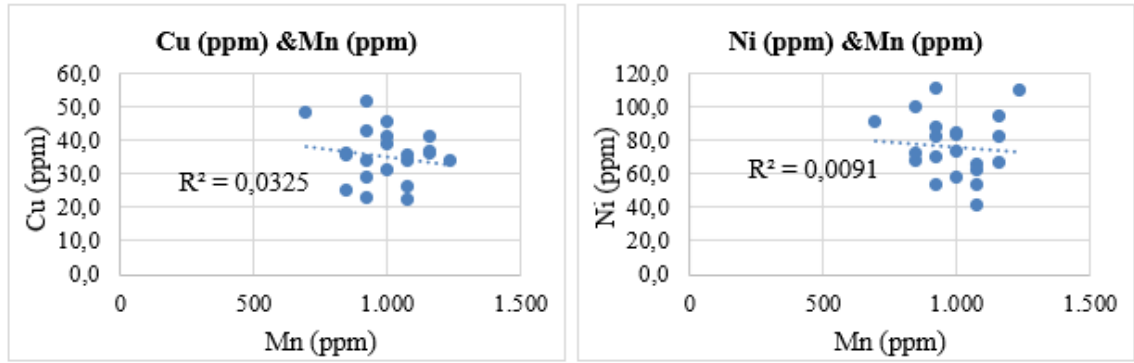
Şekil 4.44 İncelenen örneklerin Fe-TOC-S üçgen diyagramındaki konumu (Dean ve Arthur 1989, Arthur ve Sageman 1994)

4.1.4.3 Sapropelik çökellere Mn-oksihidroksitler ile iz element taşınımı

Calvert ve Pedersen (1993), Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre denizel ortamlarda baskın Mn türü, Mn^{2+} ve $MnCl^+$ minerali olan Mn (II)'dir. Oksijenli sularda Mn (II) kararsız olup çözünemeyen Mn (III) ve Mn (IV) formlarına oksidize

olarak dönüşür. Mn-oksihidroksitler olan MnO_2 ve $MnOOH$ mineralleri, katı fazlı Mn (IV) formudur. Mn, iz elementlerin su kolonundan tortullara alınıp Mn-oksihidroksitlere adsorplanarak taşınımında ve otojenik birikmesinde işlev görür.

İncelenen örneklerde Mn'nin; U ile ($r: 0,049$) çok zayıf; V ile ($r: -0,397$), Cu ile ($r: -0,180$), Mo ile ($r: -0,167$), Ni ile ($r: -0,095$), Zn ile ($r: -0,046$) negatif korelasyon ilişkisi olmasından dolayı bu elementlerinin su kolonundan uzaklaştırılarak sedimana taşınmasında Mn-oksi/hidroksitlerin etkisiz olduğunu gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.16, 4.20, 4.24, 4.31 ve 4.45).

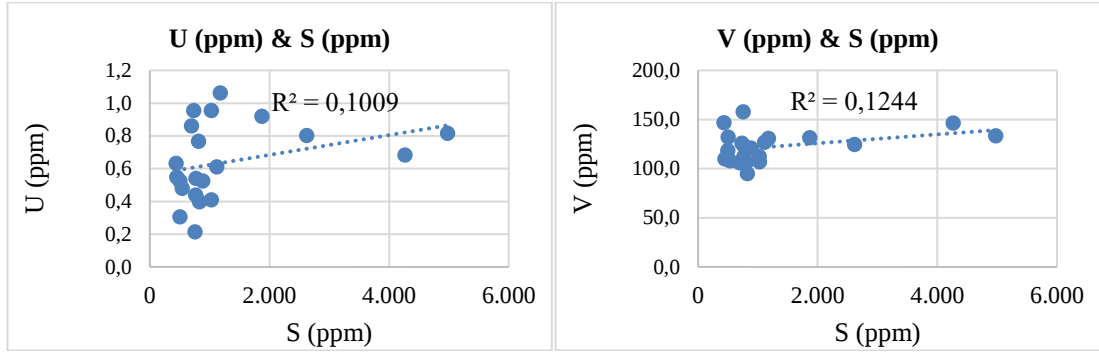


Şekil 4.45 Mn-Cu ve Mn-Ni korelasyonu

4.1.4.4 Sapropelik çökellere metal sülfidler olarak iz element taşınımı

İncelenen örneklerde Fe ile S arasında görülen ($r: 0,215$) zayıf korelasyon ilişkisi çökel ortamının indirgen, H_2S 'ce zengin ve bol kükürtlü olmadığına (serbest halde S elementinin varlığı oldukça sınırlı) ve ortamın redoks şartlarının oksik/suboksik olduğuna işaret etmektedir. Bu yorumu desteklemek amacıyla RDE'lerden Cu, Zn, Ni, Co, U ve V'nin sapropel çamurları içerisine metal sülfidler olarak (CuS , ZnS , vb.) taşınıp taşınmadıklarını anlamak için S elementi ile korelasyon ilişkileri incelenmiştir. Korelasyon ilişkileri incelendiğinde S'nin; V ile ($r: 0,353$), U ile ($r: 0,318$), Co ile ($r: 0,246$) ve Zn ile ($r: 0,215$) arasında zayıf; Cu ile ($r: 0,160$) ve Ni ile ($r: 0,094$) arasında çok zayıf korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3, 4.7, 4.11, 4.15, 4.34, 4.46) Bu durum V, U, Co, Zn, Cu ve Ni elementlerinin ise sapropel çamurları

içerisine taşınımı sırasında sülfid şeklinde bir zenginleşmenin söz konusu olmadığına işaret eder.



Şekil 4.46 S-U ve S-V korelasyonları

4.1.5 Detritik girdi

Karadaki magmatik, metamorfik ve eski sedimanter kayalar kimyasal ve fiziksel ayrışma/bozuşmayla parçalanıp kırıntılı hale gelerek detritik malzemeleri oluşturur ve flüviyal ve rüzgar gibi etkenlerle başka ortamlara taşınırlar ve depolanırlar. Bir havzaya taşınan detritik girdiler havzanın karaya yakınlığı için bir gösterge olarak değerlendirilebilir. Al, Ti, K, Si (Si, bazen biyogenik kökenli olabilmektedir), Zr ve Th gibi elementler çoğunlukla detritik kökenlidir (Çizelge 4.10). Detritik olan Al ve Ti elementleri, karasal ortama yakın yerdeki kıyı ortamlarında çoğunlukla biyolojik-diyajenetik aşamalardan etkilenmezler (Brumsack 2006). Tribovillard vd. (2006), detritik kaynaklı mı değil mi ortaya koyabilmek amacıyla iz elementlerin, Al ve Ti ile korelasyonlarının incelenmesi gerektiğini ifade etmiş, eğer iyi bir korelasyon var ise detritik köken ilişkisi kurulabileceğini ancak paleo-ortam analizlerinde kullanılamayacağını belirtmiştir.

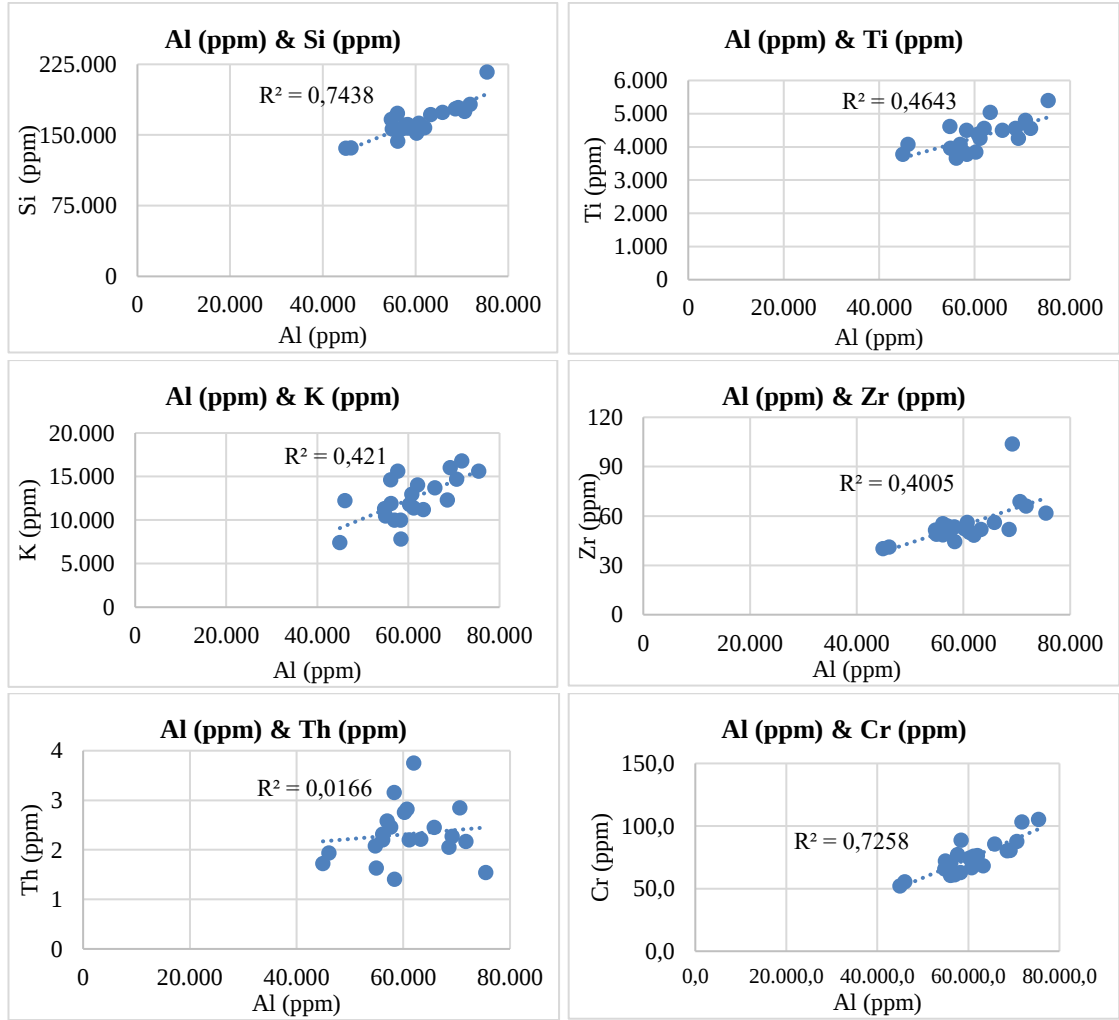
İncelenen örneklerde Al, Ti, K, Zr ve Si elementleri detritik köken açısından detaylı bir şekilde alt başlıklarla değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.10 Detritik, karbonat ve besin (fosfat) göstergeleri-element listesi (Pearce ve Jarvis 1992'den değiştirilerek, Pearce vd. 1999, Tribovillard vd. 2006)

Element	Gösterge	Sınırlama
Titanyum (Ti), Zirkonyum (Zr)	Karasal/detritik türeyen sediman	Ti toz fraksiyonlarıyla ilişkili
Alüminyum (Al), Potasyum (K)	Öncelikle kil mineralleri ile ilişkili	Feldispat ile ilişkili olabilir.
Silis/Alüminyum (Si/Al)	Detritik ve biyojenik kuvars göstergesi	Çift orijinli (detritik, otojenik veya biyojenik)
Fosfor (P)	Fosfat zenginleşmesi	Fosfat nodülleri ve iskelet omurgası
Kalsiyum (Ca)	Karbonat kökenli	Fosfatlar, feldispatlar ve sülfatlar ile ilişkili kil mineralleri ile ilişkili
Magnezyum (Mg)	Karbonatların kökenli Öncelikle dolomit ile ilişkili	Kil mineralleri ile ilgili
Stronsiyum (Sr)	Karbonat göstergesi	Fosfatlar, feldispatlar ve sülfatlar ile ilişkili kil mineralleri ile ilişkili

4.1.5.1 Alüminyum (Al)

Genellikle illit gibi kil minerallerine bağlı olan Al, terrijen/karasal/kırıntılı kökenli alüminosilikat fraksiyonu için bir gösterge olarak değerlendirilmektedir. Si, K, Ti, Zr, Th, Cr gibi detritik elementlerin bollukları flüviyal veya rüzgar etkenli detritik akıntının doğasındaki değişimlerle ilişkili olabilir. İncelenen örneklerde Al; Si ile ($r: 0,862$) ve Cr ile ($r: 0,852$) çok güçlü; Ti ile ($r: 0,681$), K ile ($r: 0,649$) ve Zr ile ($r: 0,633$) güçlü; Th ile ($r: 0,129$) çok zayıf korelasyon ilişkilidir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.47). Al'nin Th hariç diğerleri ile çok güçlü-güçlü korelasyon ilişkili olmasından dolayı elementlerin aynı kaynaktan havzaya geldiği ve detritik kökenli olduğu, ayrıca çalışma sahası bitümlü kayaçlarında yüksek Al konsantrasyonu ile de kil minerallerinin baskın olduğu değerlendirilmiş olup çalışma sahasındaki bitümlü şeyllerin kil içeriklerinin yüksek olması da bu durumu desteklemektedir. Yerkabuğunda, volkanik kayalarda ve ağır mineralli kumlarda bulunan detritik kaynaklı Th ise hafif radyoaktif bir element olup bu çalışmadaki diğer detritik elementlerle olan zayıf korelasyon ilişkisinden dolayı Th'nin aynı kaynaktan gelmediği anlaşılmaktadır.



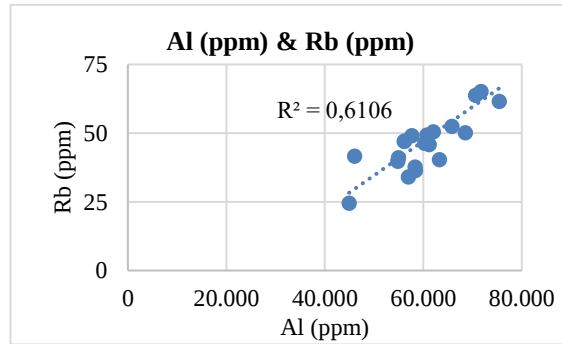
Şekil 4.47 Al-Si, Al-Ti, Al-K, Al-Zr, Al-Th ve Al-Cr korelasyonları

İncelenen örneklerde Al'nin; Ca ile (r : -0,705) ve Mg ile (r : -0,292) negatif korelasyon ilişkili olmasından dolayı Ca ve Mg'nin detritik kaynaklı birer element olmadığını, tam tersine karbonat kaynaklı element olduklarına işaret eder (Çizelge 4.4. ve Şekil 4.36).

Sageman ve Lyons (2003)'e göre Al, K, Rb, Zr ve Ti elementleri karasal türevli sediment göstergesidir. White (2013), Al'nin diğer karasal elementlere göre diyajenezden çok etkilenmemesi ve yerkabuğundaki bolluğu nedeniyle detritik/karasal bir temsilci olarak kullanıldığını belirtmiştir. Tribovillard vd. (2006) ise diğer elementlerin Al ile korelasyonlarının değerlendirilmesiyle; elementin detritik akış ile ilişkili olup olmadığını gösterebildiğini, Al ile güçlü bir korelasyon ilişkisi var ise söz konusu elementin detritik

olduğunu, negatif bir korelasyon ilişki durumunda ise otejenik veya diyajenetik olduğunu düşündüğünü ifade etmiştir.

Al'nin yanı sıra K, Rb, Zr ve Ti gibi detritik elementler de, detritik olarak türetilmiş hipotezleri teyit edebilirler. Felsik magmatik intrüzyonların alterasyonundan kaynaklanan potasyum feldispatlarda genellikle K ve Rb bulunur. İncelenen örneklerde Al'nin Rb ile ($r: 0,781$) ve K ile ($r: 0,649$) güçlü korelasyon ilişkili olmasından dolayı genellikle çalışma sahasına felsik magmatik intrüzyonların alterasyonundan kırıntı taşınmış olması ihtimali yüksektir. Yine, Zr elementi de magmatik işlemler yoluyla oluşan zirkonlarda ($ZrSiO_4$) bulunur ve Zr'nin volkanik kaynaktan aşınmış olarak veya bentonitlerden gelebileceği gibi köken teşhisi için önemlidir. İncelenen örneklerde Al'nin Zr ile ($r: 0,633$) güçlü korelasyon ilişkili olması nedeniyle Zr'nin ortama magmatik işlemler yoluyla volkanik bir kaynaktan gelmiş olabileceği değerlendirilebilir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.47-4.48)

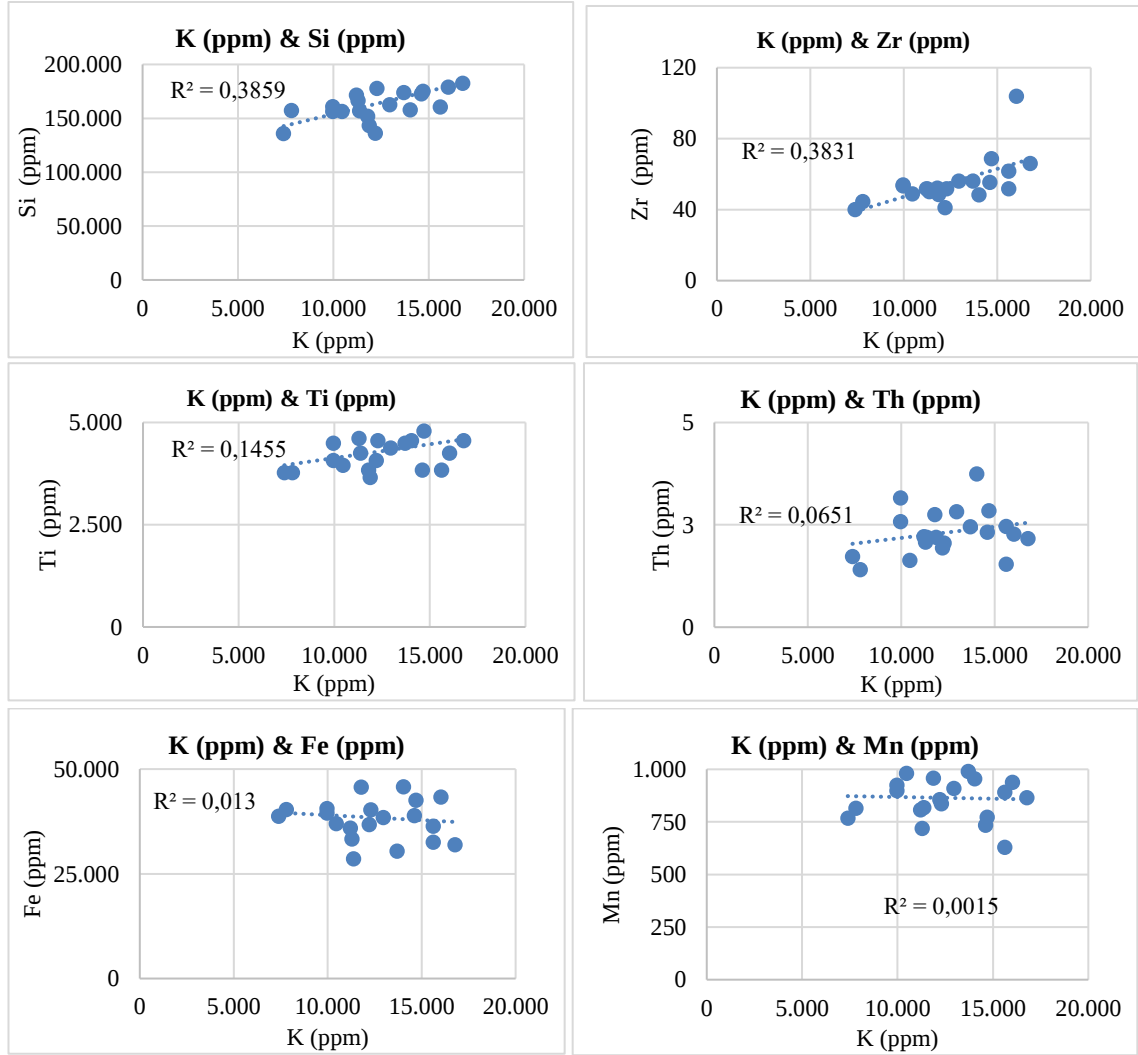


Şekil 4.48 Al-Rb korelasyonu

4.1.5.2 Potasyum (K)

Feldispatlarda yaygın olarak bulunan K elementi de detritik kökenlidir. İncelenen örneklerde K; Al ile ($r: 0,649$), Si ile ($r: 0,621$) ve Zr ile ($r: 0,619$) güçlü; Ti ile ($r: 0,381$) ve Th ile ($r: 0,255$) zayıf korelasyon ilişkilidir. K, Ti ve Th hariç diğer elementlerle birlikte aynı kaynaktan havzaya gelmiş olup kil minerallerinin yapısına girdiği değerlendirilmiştir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.47 ve 4.49).

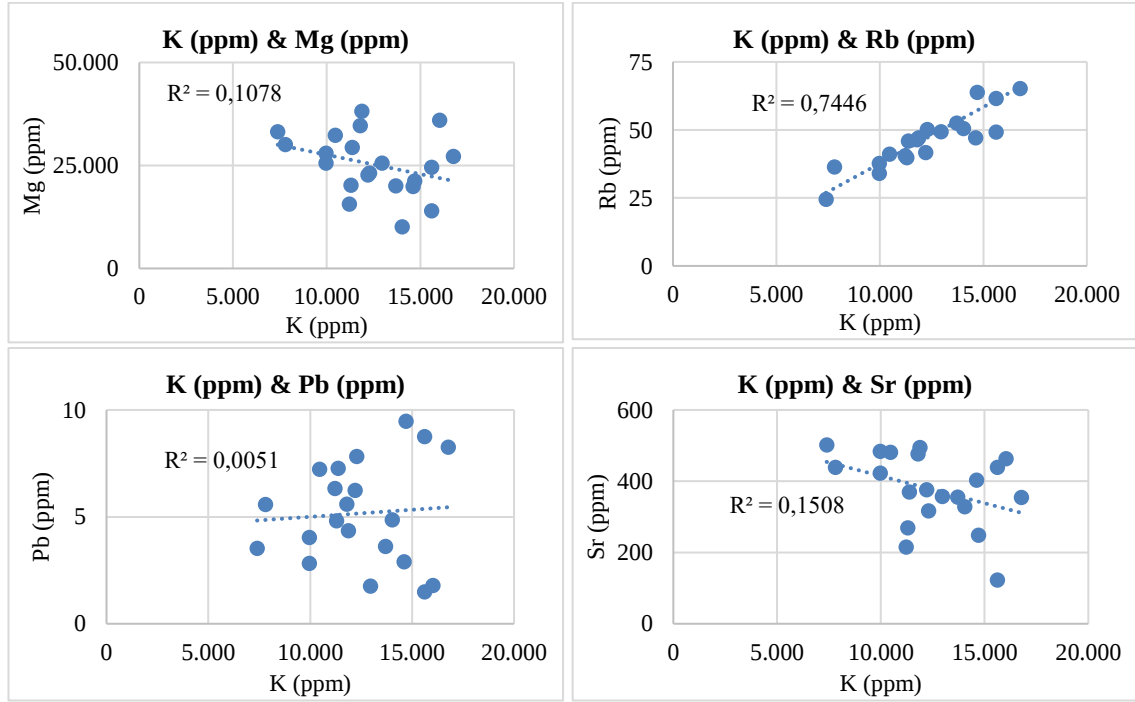
Diğer detritik elementler gibi K, Fe veya Mn elementlerinin kırıntılı sedimanlarda dağılımı iklim koşulları, taşınma ve diyajenez ile kontrol edilir. İncelenen örneklerde K; Mn ile ($r: -0,220$) ve Fe ile ($r: -0,114$) negatif korelasyon ilişkiliyken, K'nın Al, Si, Zr ile güçlü korelasyon ilişkisinin bulunması Mn ve Fe kökeninin aynı karasal kaynak olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.47 ve 4.49).



Şekil 4.49 K-Si, K-Zr, K-Ti, K-Th, K-Fe ve K-Mn korelasyonları

İklim koşulları, taşınma ve diyajenez süreçleri çökelim ortam koşullarını doğrudan etkilemektedir. Mesela, feldispat ayrışması K, Mg, Pb, Rb ve Sr gibi elementlerin içeriğini etkileyebilir (Nesbitt ve Young 1984, McLennan vd. 1989). Örneklerde K'nın; Rb ile ($r: 0,863$) çok güçlü; Pb ile ($r: 0,071$) çok zayıf; Sr ile ($r: -0,388$) ve Mg ile ($r: -$

0,328) negatif korelasyon ilişkisi görülmüştür. Bu kapsamda sadece K'nın Rb ile çok güçlü korelasyon ilişkili olmasından dolayı yalnızca Rb'nin kökeninin feldispat ayrışmasına bağlanabileceği öte yandan Mg, Pb ve Sr'nin farklı bir kaynaktan geldiği anlaşılmaktadır (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.50).

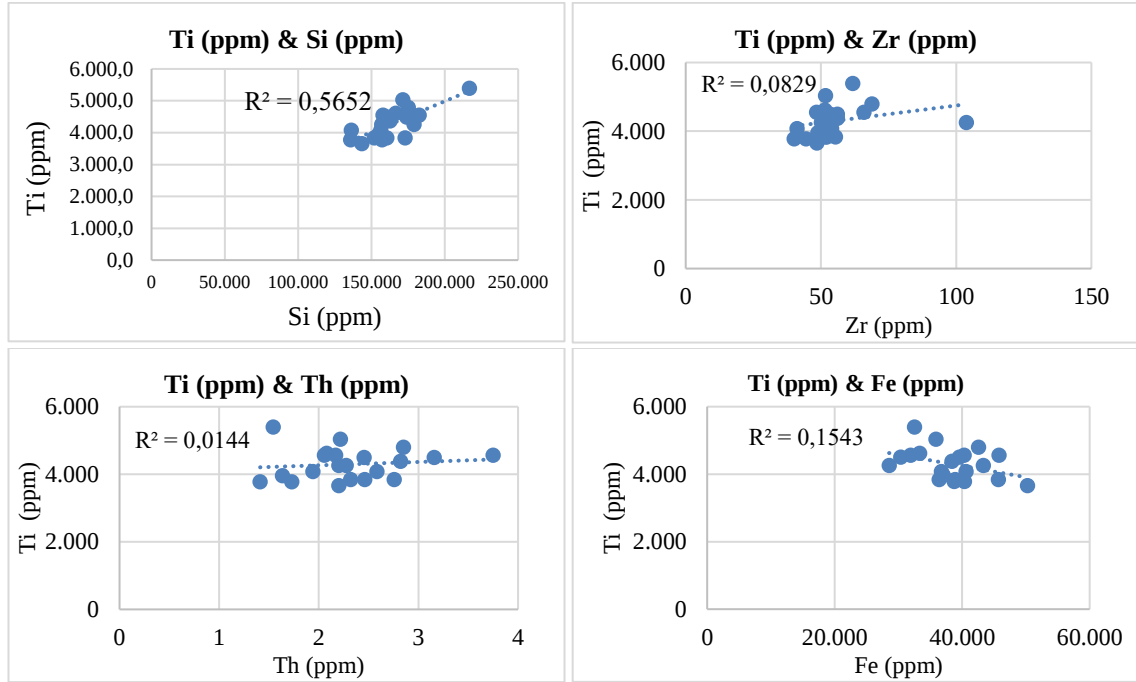


Şekil 4.50 K-Mg, K-Rb, K-Pb ve K-Sr korelasyonları

4.1.5.3 Titanyum (Ti)

Al ve K gibi Ti'de diyajenetik istikrarı nedeniyle genellikle detritik kil göstergesi olarak değerlendirilir. Rimmer vd. (2004), mafik silikatlarda bulunan Ti'nin çoğunlukla hem kil hem de rutille ilişkilendirildiği, bunun yanı sıra ojit, sfen, ilmenitin kum taneciklerinde de görüldüğü belirtilmiştir. İncelenen numunelerde Ti'nin; Si ile (r : 0,752) ve Al ile (r : 0,681) güçlü; K ile (r : 0,381) ve Zr ile (r : 0,288) zayıf; Th ile (r : 0,120) çok zayıf; Fe ile (r : -0,393) negatif korelasyon ilişkilidir. İncelenen bitümlü kayalarda Al ve Ti arasındaki güçlü ilişki, bu elementlerin kil mineral fazında muhtemelen de illit minerali olarak bulunduğunu göstermektedir (Bowker 2002). Ti ile Fe ve Al arasındaki uyumlu korelasyonlar, detritik veya karasal (terrijen) kökeni belirlemek için kullanılabilir. İncelenen örneklerde Ti ile Al (r : 0,681) arasında güçlü korelasyon bulunurken Ti ile Fe

arasındaki zayıf korelasyon ($r: -0,393$) olması; Fe'nin bu çalışma için detritik kaynaklı olmadığı, otojen bir element olduğu ve siderit (FeCO_3) veya pirit (FeS_2) şeklinde çökelme ihtimali bulunduğu ancak Fe ile S ($r: 0,215$) arasındaki zayıf korelasyon ortamın zayıf sülfidik anoksik/suboksik koşullarda olması nedeniyle Ti'nin birikiminde piritin etkisi olmadığı anlaşılmıştır (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.34, 4.47, 4.49 ve 4.51).

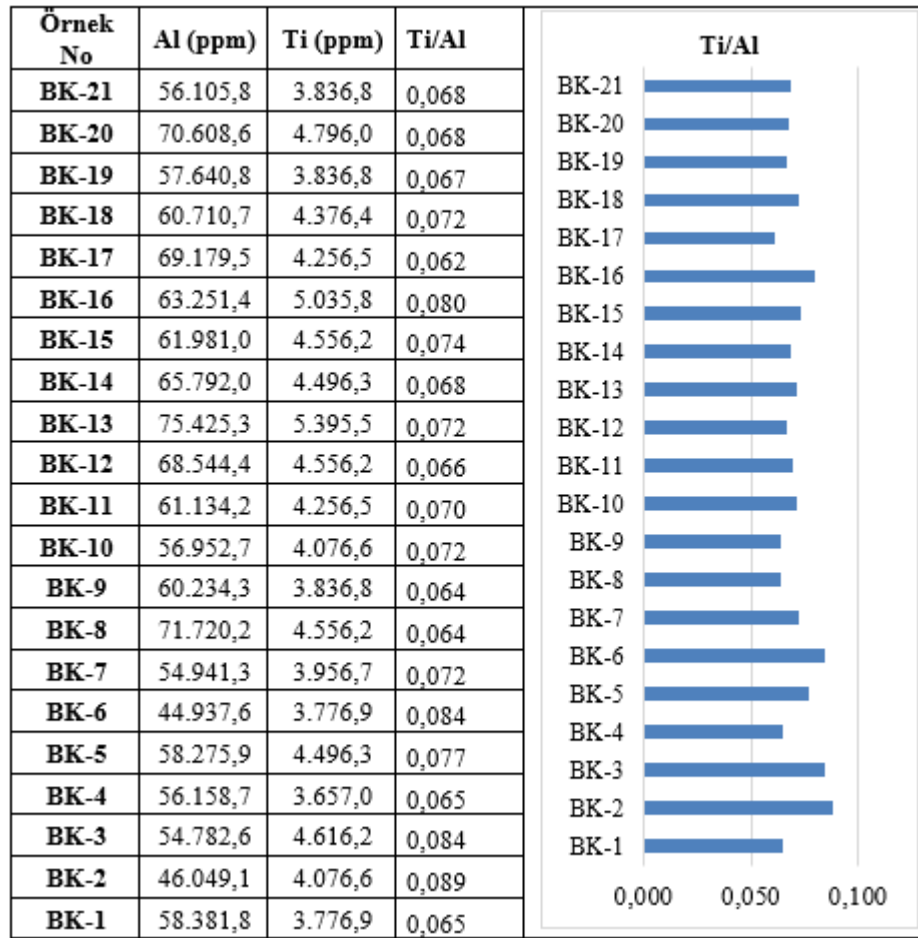


Şekil 4.51 Ti-Si, Ti-Zr, Ti-Th ve Ti-Fe korelasyonları

Akarsu sedimanlarının artan miktarı, Ti/Al oranının artışı ile ilişkilidir (Murphy vd. 2000) çünkü Ti genellikle ağır mineral tanelerine sahiptir. Dolayısıyla, Ti konsantrasyonlarının Al'ye göre artmış olması, bir eoliyen girdisini (Bertrand vd 1996), flüvyal taşınmayı veya deniz seviyesindeki düşüşü ve kıyı şeridi ilerlemesini gösterebilir (Sagman vd. 2003). Yüksek Ti/Al oranı, flüvyal nehir detritiklerinin artan kaba tane miktarını da yansıtabilir (Murphy vd. 2000). Çalışma sahasındaki bitümlü kayaç örneklerinde Ti/Al oranı ortalaması 0,07'dir ($\text{Ti/Al} < 1,0$), bu da bize havzaya taşınan akarsu tortullarının tane boyunda herhangi bir artışın olmadığını, çökelme ortamının kil çökelimine uygun daha sakin durağan bir su ortamı özelliğinde olduğunu, aynı zamanda da havzaya eoliyen tortullarının gelmediğini göstermektedir (Çizelge 4.11).

Bilindiği üzere, Si kökeni detritik veya biyojenik olabilmektedir. Ti detritik bir girdi göstergesi olarak kullanıldığı için Si ile olan korelasyonu ile Si'nin kökeninin detritik mi biyojenik mi olduğuna ilişkin yorum yapılabilir. Piper ve Calvert (2009) Ti'nin deniz suyunda çok düşük bir konsantrasyona sahip olduğunu ve Ti'nin zenginleşmesinde biyolojik katkının mümkün olmadığını belirtmiştir. İncelenen örneklerde Ti'nin Si ile ($r: 0,752$) güçlü korelasyon ilişkili olması nedeniyle Si'nin bu çalışmada detritik kökenli olduğu ortaya konulmuştur (Çizelge 4.4 ve Şekil 51).

Çizelge 4.11 İncelenen örneklerin Ti/Al dağılımı



4.1.5.4 Zirkonyum (Zr)

Ming ve Hinton (2012), detritik Zr'nin kökeninin magmatik etkenlerle oluştuğuna ve genellikle silt boyutlu olarak bulunan yoğun ve erozyona dirençli bir zirkon minerali

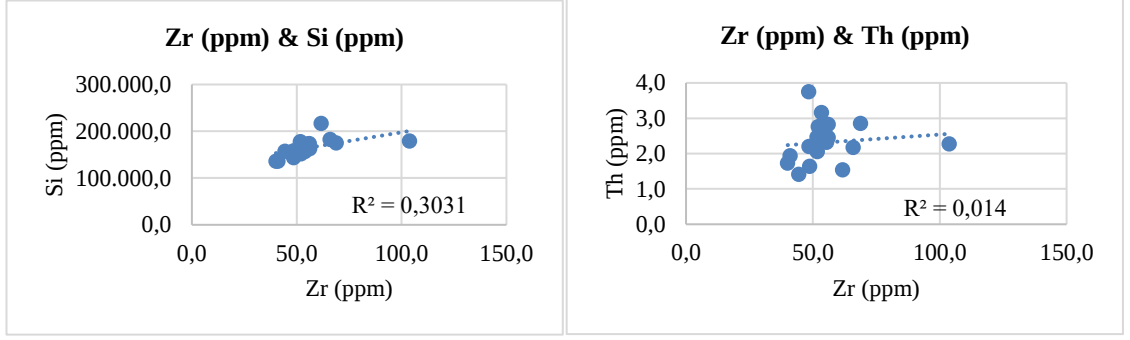
(ZrSiO₄) olduğuna ve detritik olarak volkanik bir kaynaktan aşındığına veya bentonit kökene işaret ettiğini belirtmişlerdir. Detritik kökenli Al ve K çoğunlukla kil boyutlu partikülken, Si (detritik kuvars) ve Zr (zirkonyum taneleri) büyük ölçüde silt boyutundadır.

Zr/Al, Zr/K ve Si/Al oranları ile hazırlanan grafiklerle tane büyüklüğü belirlenir ve tane boyutu eğilimleri, nispi deniz seviyesi değişikliklerini gösterir. Eğer denize flüvyal girdi söz konusu ise, akarsular tarafından taşınan daha kaba taneler kıyıya daha yakın çökelerken, daha ince taneler ise derin denize bırakılır. Si/Al, Zr/K ve Zr/Al oranlarındaki artışlar deniz seviyesindeki gerilemeye işaret eder ki bu da daha iri taneli tortul çökeltilerinde bir artış olduğunu gösterir.

Murphy vd. (2000), denizel sedimanlarda Ti/Al ve Zr/Al oranlarının artmasının, çamur ağırlıklı killi fasiyeslerin tane büyüklüğünün artmasıyla yani tane boyutunun kil boyundan silt ve ince kum boyutuna doğru geçişiyle alakalı olduğunu belirtmiştir.

Ming ve Hinton (2012), yüksek Zr değerlerinin, daha yüksek bir karasal girdiyi belirtmek için kullanılabildiğini ve bu nedenle yüksek Zr değerleri içeriyorsa (Zr>200ppm ve ortalama TOC %0,9 (düşük TOC) sahip karasal kaynaklı OM) detritik silika ve düşük Zr değerleri içeriyorsa biyojenik silika arasında ayırım yapmakta da kullanıldığını belirtmiştir. Çalışma sahasında incelenen örneklerde Zr değerleri ortalaması 55 ppm iken TOC (%) ortalaması %11,02'dir. Dolayısıyla, ortalama TOC (%) değerleri bitümlü kayalar için oldukça yüksek olmasına rağmen çalışma sahasındaki Zr değerlerinin düşük olması (ortalama 55 ppm <200ppm) nedeniyle depolanma ortamında karasal etkinin çok düşük olduğunu yani sakin sığ su koşullarında olduğunu göstermektedir.

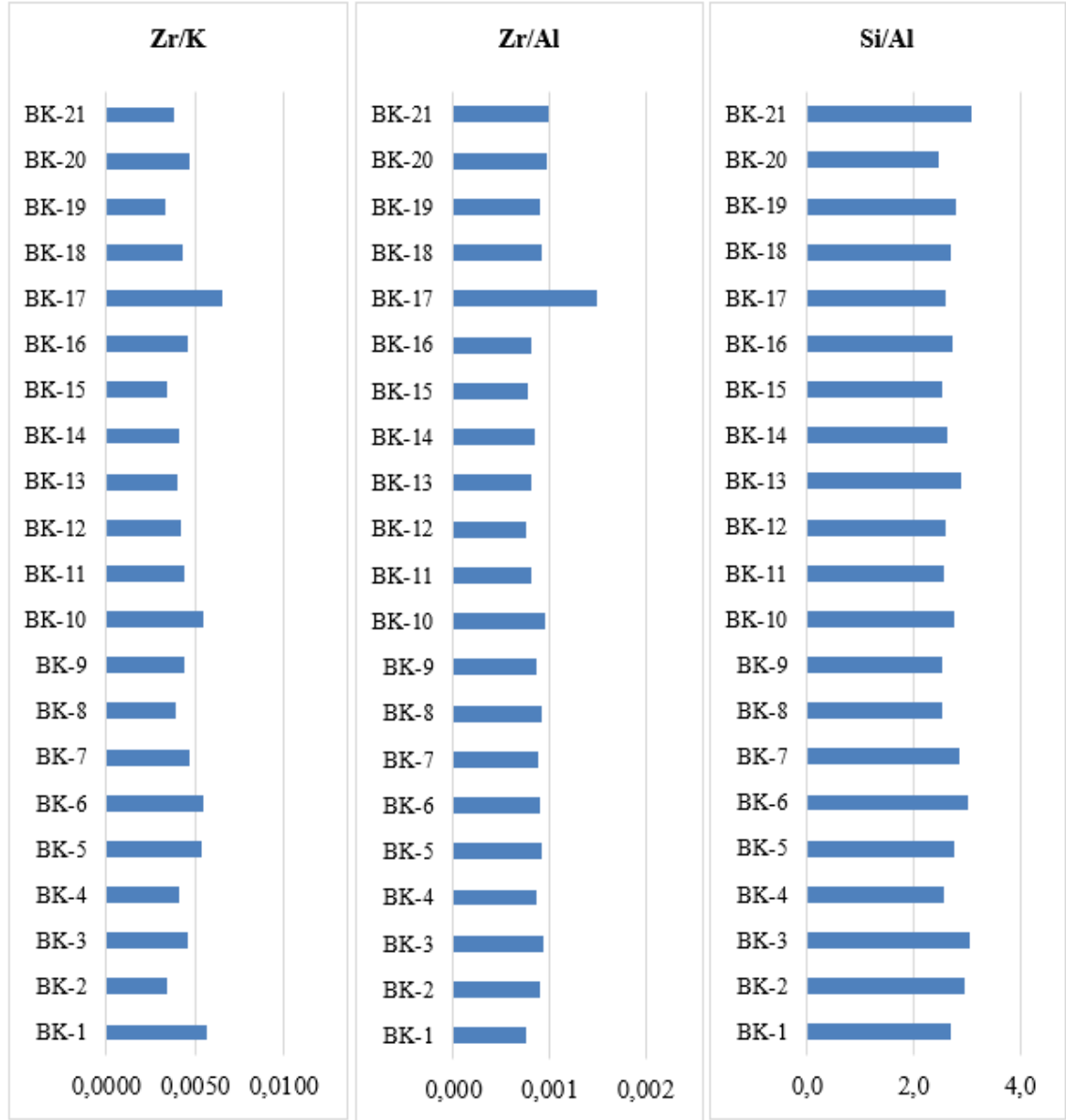
İncelenen örneklerde Zr'nin; Al ile (r: 0,633) ve K ile (r: 0,619) güçlü; Si ile (r: 0,551) orta düzey; Ti ile (r: 0,288) zayıf; Th ile (r: 0,118) çok zayıf korelasyon ilişkili olduğu tespit edilmiştir. İncelenen bitümlü kayalarda Zr'nin Al, K ve Si ile güçlü-orta düzey korelasyon ilişkisi bu elementlerin aynı kaynaktan geldiği, Zr'nin Ti ve Th ile zayıf-çok zayıf korelasyon ilişkisi nedeniyle Ti ve Th'nin diğer detritik elementlerden daha farklı kaynaktan geldiği değerlendirilmiştir (Çizelge 4.4, Şekil 4.47, 4.49, 4.51 ve 4.52).



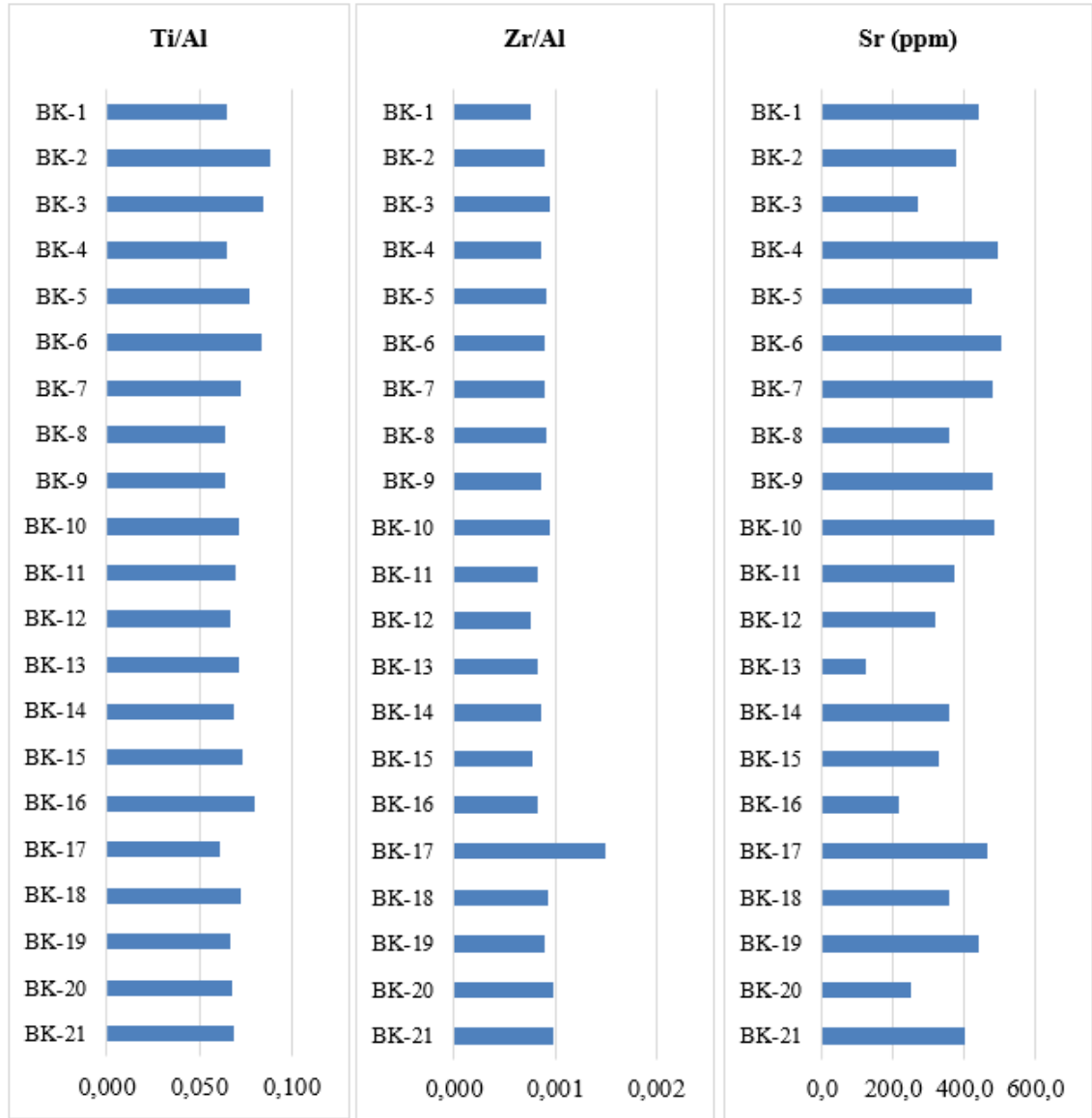
Şekil 4.52 Zr-Si ve Zr-Th korelasyonları

Çalışma sahası bitümlü kayaç örneklerinde Zr/K, Zr/Al ve Si/Al oranı grafikleri incelendiğinde bu oranlarda dikkat çekici artışların olmadığını, çökeltme ortamının daha sakin durağan bir su ortamı özelliğinde olduğunu ve sığ denizel ortama akarsular tarafından taşınan sediman tane boyutunda herhangi bir artışın olmadığını göstermektedir (Şekil 4.53) (Tribovillard vd. 2006).

Ti/Al ve Zr/Al oranları ile Sr arasındaki ilişki, nispi sedimantasyon oranlarındaki değişimleri ve karadan havzaya detritik malzeme girişinin olduğu periyotları belirlemek için değerlendirilebilir. İncelenen örneklerde Zr/Al ve Ti/Al oranlarında görülen artışların (yüksek artışlar olmayıp: BK-2, BK-5, BK-10, BK-13, BK-16 örnekleri) havzaya bir detritik akıntının olduğu dönemlere karşılık gelir ve bu süreçte çökel ortamı karbonat çökelişi için uygun değildir ve sıcak ortam göstergesi karbonat olan Sr elementinde de düşüşe yol açar. Öte yandan, çalışma sahası bitümlü kayaç örneklerinin Zr/Al, Ti/Al oranları, Sr'ye göre incelendiğinde; Zr/Al ve Ti/Al oranlarında da aşırı artışların olmamasından ve Sr değerlerinin genel olarak yüksek olmasından dolayı sığ denizel ortam olan havzaya akarsular tarafından taşınan sediman tane boyutunda herhangi bir artışın olmadığına, ortamının daha sakin durağan bir su ortamı olduğuna işaret eder (Şekil 4.54) (Tribovillard vd. 2006).



Şekil 4.53 Zr/K, Zr/Al ve Si/Al oranlarının dağılımları



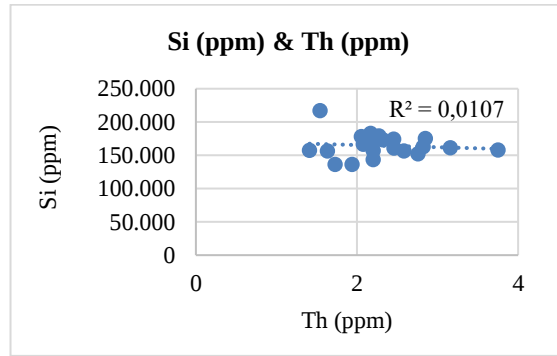
Şekil 4.54 Ti/Al ve Zr/Al oranları ile Sr dağılımları

4.1.5.5 Silisyum (Si)

Detritik/karasal (kuvars) veya biyogenik (kavkı) kaynak olmak üzere Si'nin iki farklı kökeni bulunmaktadır. Si, detritik/karasal kaynaklı ise genellikle sedimanter kayaçların bileşiminde kuvars minerali olarak yer alır. Kuvars bolluğu genellikle yükseltgen oksik redoks koşullarında bol oksijenli, çalkantılı ve yüksek enerjili ortamlarda çökelen çakıltaşı, kumtaşı ya da silttaşı gibi kayaçlarda görülür. Dolayısıyla, detritik kaynaklı kuvarsın bileşimindeki Si bolluğu HC potansiyeli taşıyan OM korunumu açısından

olumlu ortam olduğunu göstermez çünkü OM bu tür kayaçların çökelim ortamlarında var olsa da korunamaz yani oksijene maruz kaldığı için parçalanarak yok olur.

İncelenen örneklerde Si; Al ile ($r: 0,862$) çok güçlü; Ti ile ($r: 0,752$) ve K ile ($r: 0,621$) güçlü; Zr ile ($r: 0,551$) orta düzey; Th ile ($r: -0,104$) negatif korelasyon ilişkilidir. Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçlardaki Si'nin, Th hariç diğer elementlerle olan çok güçlü-orta düzey arasında korelasyon ilişkileri nedeniyle Si'nin detritik/karasal kaynaklı olduğuna ve Si'nin kaynağının biyojenik kavkı olmadığına işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.47, 4.49, 4.51, 4.52 ve 4.55).



Şekil 4.55 Si-Th korelasyonu

4.1.6 Cluster analizi

4.1.6.1 RDE'lerin TOC (%) ve detritik elementlerle olan ilişkileri

Çalışma sahasında yer alan bitümlü kayaçların organik ve inorganik elementlerinin birbirleriyle ve TOC ile ilişkilerini değerlendirmek üzere cluster analizi yapılmıştır. Yapılan analizler RDE'leri, detritik elementleri ve %TOC'yi kapsamaktadır.

Oksik olmayan indirgen ortamlarda çökelmiş bitümlü kayaçlarda; Cu, Ni, V, Mo ve U gibi elementler çoğunlukla redoks göstergesi olarak değerlendirilmekte olup bunların yanı sıra Co, Zn ve Cr redoks belirteci olarak kullanılabilmektedir.

Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçların RDE'lerinde gerçekleştirilen cluster analizine göre iki grup birlikteliği görülmüştür.

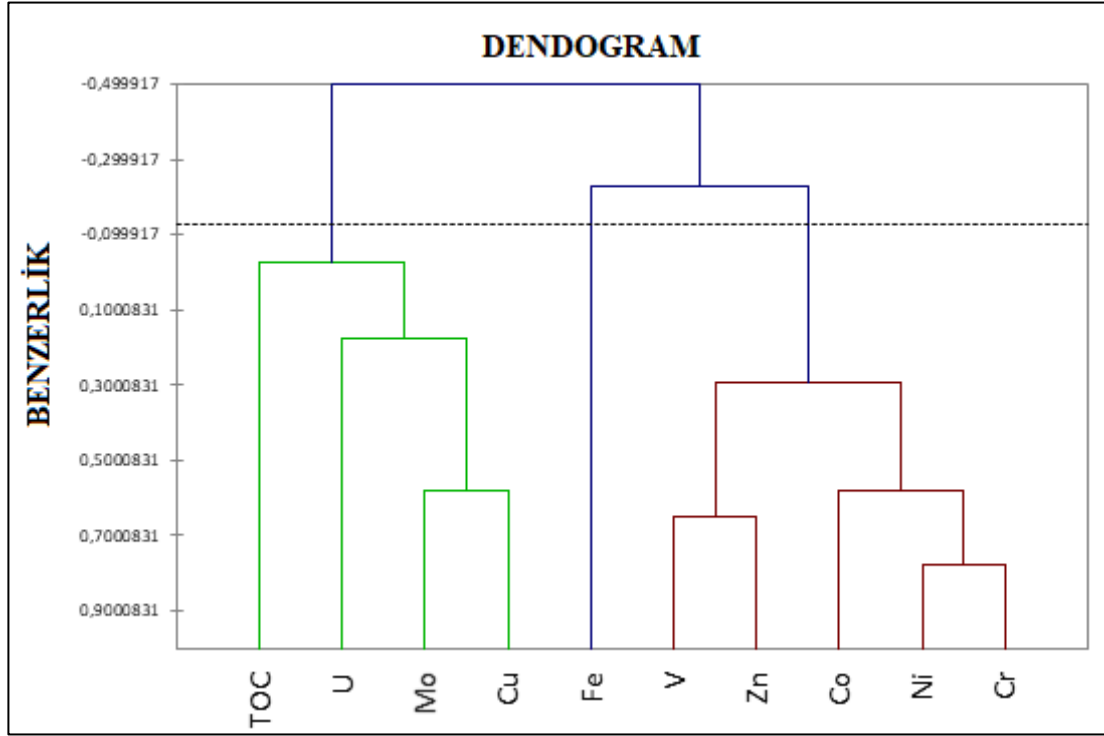
- Birinci grupta; Ni'nin ve Cr ile arasında çok güçlü bağ bulunurken yine bu elementlerle uyumlu ilişkili olan Co, bunlara sonradan bağlanmıştır. Yine, bu gruba aralarında güçlü bağ bulunan Zn ve V elementleri, daha sonra Fe elementi ise bu gruplara dışardan eklenmiştir.
- İkinci grupta ise Mo ve Cu arasında orta düzeyde ilişkili olup U bu elementlere dışardan dahil olmuş ve %TOC de bunlarla daha zayıf olarak ilişki kurmaktadır (Şekil 4.56).

Genellikle Mo ve U, OM (%TOC) ile uyumlu korelasyonları nedeniyle çok önemli birer redoks göstergesidirler ancak bu çalışmada Mo'nun %TOC ile ($r: 0,287$) zayıf, U'nun %TOC ile ($r: 0,167$) çok zayıf ve Cu'nun %TOC ile ($r: -0,026$) negatif korelasyon ilişkisi olmasına rağmen şekil 4.56'daki dendogramda %TOC ile dolaylı olarak bağ kurabildikleri görülmektedir (Çizelge 4.4). Aslında korelasyona göre Mo, U ve Cu'nun %TOC ile olan zayıf ve negatif bağı, ortamın sülfidik şartlarda olmasından ziyade ortamın redoks koşulunun oksik/suboksik olduğuna işaret eder.

Bu tez çalışmasında, Mo'nun Cu ile ($r: 0,580$) orta düzey korelasyon ilişkili iken Mo'nun U ile ($r: 0,213$) zayıf, Cu'nun U ile ($r: 0,179$) çok zayıf korelasyon ilişkisi olmasına rağmen Mo-Cu orta düzey bağına U'nun dışardan dolaylı olarak zayıf bağlandığı görülmektedir (Şekil 4.56).

V'de genellikle redoks göstergesi olup çoğunlukla suboksik/disoksik şartlarda Ni, Cu, Mo ve U elementleriyle uyumluyken, anoksik ve öksinik şartlarda ise U ve Mo ile daha uyumludurlar ancak bu çalışmada çizelge 4.4'te görüldüğü üzere V'nin Mo ile ($r: 0,218$) zayıf ve U ile ($r: 0,031$) çok zayıf korelasyon ilişkisi nedeniyle V'nin redoks göstergesi olarak bu çalışmada değerlendirilemeyeceği ortadadır. V'nin redoks göstergesi olan Cu ile ($r: 0,572$) orta düzeyde korelasyon ilişkisi olmasına rağmen V elementinin detritik kaynaklı elementlerden Ti ile ($r: 0,827$) ve Al ile ($r: 0,819$) çok güçlü; Si ile ($r: 0,783$), Zn ile ($r: 0,648$), Zr ile ($r: 0,637$), Cr ile ($r: 0,624$) ve K ile ($r: 0,604$) güçlü korelasyonu

nedeniyle V ‘nin detritik kaynaklı bir element olduğunu ve bu çalışma kapsamında redoks göstergesi olmadığına işaret eder. Detritik ilişkilerinden dolayı V’de olduğu gibi aynı durum hemen hemen Zn, Co, Ni ve Cr elementleri için de geçerlidir (Şekil 4.56).



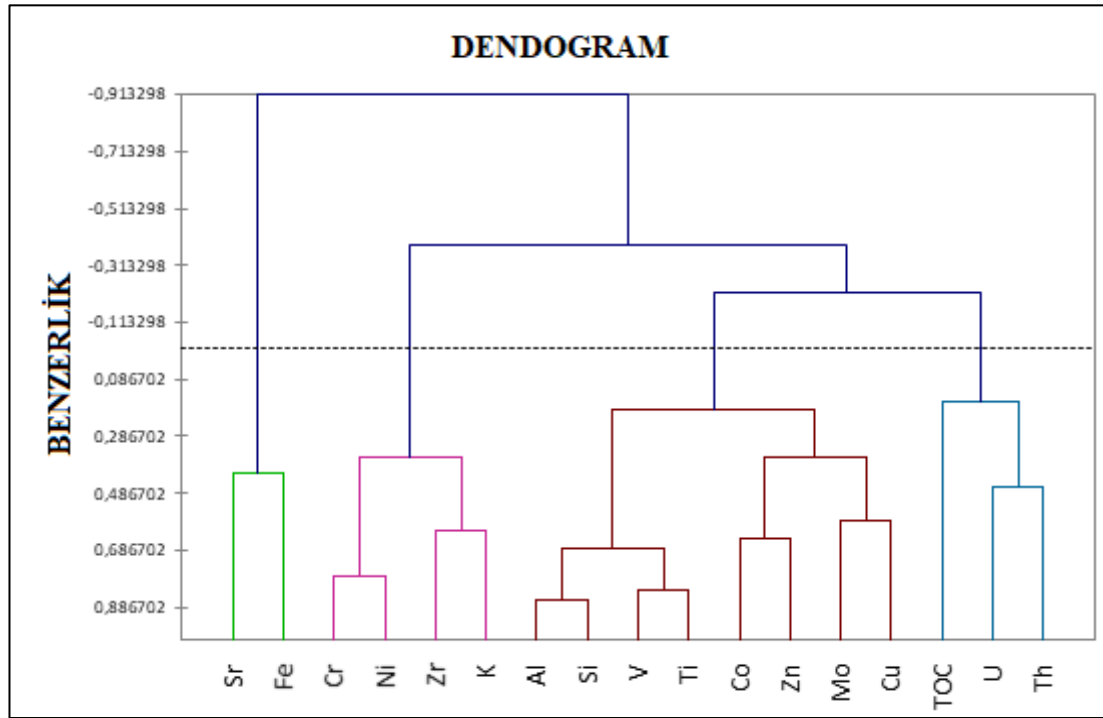
Şekil 4.56 %TOC ve RDE’lerin cluster ilişkisi

Çalışma sahasındaki bitümlü kayalara ait detritik ve RDE’lerde yapılan cluster analizine göre iki ana gruptan oluşur: Sr-Fe grubu ile diğer elementlerin kendi içerisindeki bağlarıdır (Şekil 4.57).

Detritik elementler ve RDE’lerin ilişkileri şekil 4.57’de incelendiğinde; **ilk ana grupta** olan Sr, Fe ile (r: 0,418) orta düzey; **diğer ana grupta** (üç alt gruptan oluşur) ise; **birinci alt grupta** Cr, Ni ile (r: 0,780) güçlü; Zr, K ile (r: 0,619) güçlü; **ikinci alt grupta** Al, Si ile (r: 0,862) ile çok güçlü ve V, Ti ile (r: 0,827) çok güçlü; Co, Zn ile (r: 0,646) güçlü ve Mo, Cu ile (r: 0,580) orta düzey; **üçüncü alt grupta** ise U, Th ile (r: 0,466) orta düzey korelasyon ilişkili olup %TOC’nin [%TOC’nin U ile (r: 0,167) çok zayıf ve Th ile (r: 0,295) zayıf] bunlara sonradan bağlandığı görülmektedir (Çizelge 4.4).

Bütün bu cluster analizleri birlikte değerlendirildiğinde, OM'nin aslında RDE'ler ile yakın bir ilişkisinin olmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.56-4.57). Bunun sebebi ise ortamın redoks şartları ile ilişkili olup, çalışma alanında redoks şartlarının oksik-suboksik olduğunun temel bir sonucudur. Daha önce de bahsedildiği üzere Algeo ve Maynard (2004) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre oksik/suboksik redoks şartlarında iz elementlerin zenginleşmesinde, çoğunlukla detritik kökenli elementler aktif rol üstlenirken %TOC ile ilişkili olmaması nedeniyle OM'nin etkisi yoktur.

Bu nedenle, çalışma sahasının oksik/suboksik ortam olmasından dolayı RDE olarak bilinen Ni, Mo, Cu, U ve V elementlerinin OM ile uyumlu ilişkisi bulunmamaktadır ancak teorik olarak ortamın sülfidik ve indirgen koşullara dönüşmeye başladığında RDE'ler, OM ile uyumlu ilişki kurmaya başlayarak ortamda zenginleşirler.



Şekil 4.57 Detritik elementler ve RDE'lerin cluster ilişkisi

4.1.7 İz element zenginleşmeleri

Güncel havzalarda depolanma şartları, iz elementlerin davranışları incelenerek eski çökel havzalardaki paleoortamsal şartlara ilişkin değerlendirmeler yapılabilmektedir. Bu kapsamda ortamdaki iz elementleri değerlendirebilmek amacıyla diğer farklı bölgelerdeki benzer kayaçlardaki referans kaynaklara göre bu elementlerin zenginleşme veya tüketilme durumlarını yorumlamak gerekir. Bunun için McLennan (2001), çoğunlukla Üst Kıtasal Kabuk (UCC) veya Ortalama Şeyl referanslı konsantrasyonlarının değerlendirilmesini önermiştir. Wedepohl (1971), Taylor ve McLennan (1985) ve McLennan (2001)'e göre paleoortamsal çalışmalar için genellikle OM'ce zengin killi siliklastik sediman olan bitümlü şeyller için iz elementler, Şeyl Ortalaması'na göre değerlendirilmiştir.

Bazı redoks koşulları ve mineral içerikleri bitümlü kayaçlardaki iz element bolluğunu seyreltebilmektedir. Bu kapsamda Calvert ve Pedersen (1993), yükseltgen oksik su koşullarında depolanan kayaçlardaki karbonat mineralleşmelerinin, iz element zenginleşmelerini seyreltmesi nedeniyle karbonatlar/opal içeren kayaçların iz element içeriklerini kıyaslamak için Al elementi ile iz element konsantrasyonlarının normalize edilmesinin uygun olacağını belirtmiştir. Ayers ve Watson (1993) ve Ziemniak vd. (1993)'e göre ılık denizel ortamlarda Al, Ti ve Zr oksid-hidroksitlerin kolay çözünmemelerinden dolayı immobildirler. Brumsack (1989), Calvert ve Pedersen (1993), Morford ve Emerson (1999) ile Piper ve Perkins (2004)'e göre Al, sedimanter kayaçlardaki diyajenezden etkilenmediği için tortulların alüminosilikatlı fraksiyonu belirteci olarak değerlendirilir.

Brumsack (1980, 1986), Breit ve Wanty (1991), Hatch ve Leventhal (1992) ile Calvert ve Pedersen (1993)'e göre redoksa duyarlı FeS₂, PbS, CuS, CoS, ZnS ve MoS gibi sülfidli bileşikler şeklindeki element zenginleşmeleri, genellikle O₂'ce yoksun olan indirgen ortamlarda gerçekleşir. Brumsack (1980, 1986, 1989), Breit ve Wanty (1991), Hatch ve Leventhal (1992) ile Calvert ve Pedersen (1993)'e göre indirgen anoksik ortamlarda OM'ce zengin şeyl gibi sedimanlarda Mo, U, Cu, Ni ve V gibi RDE'ler Fe-sülfidler ile birlikte depolanır veya OM'ye absorp/adsorp yoluyla zenginleşirler.

Morford vd. (2005), bitümlü şeyllerde hidrotermal akışkanların element zenginleşmesinde etkili olduğunu belirtmiştir. Özellikle Ba, Sr, Pb, Zn ve Mn elementlerinde gözlenen zenginleşmelerin, sırasıyla barit (BaSO_4), selestit (SrSO_4), galen (PbS), sfalerit (ZnS) ve rodokrozit (MnCO_3) gibi mineral fazlarıyla ilişkili olduğu belirlenmiştir. Hidrotermal aktivite, oksijenin sınırlı olduğu indirgeyici ortamlarda iz element zenginleşmesini tetikleyen yüksek konsantrasyonlardaki Mn ve Fe çözünerek ortama salınımında kritik bir mekanizma olarak işlev görmektedir.

Wedepohl (1971, 1991), bitümlü şeyldeki bir iz elementin, referans kaynak olarak değerlendirilen Ortalama Şeyl'deki miktarıyla olan oranını Zenginleşme Faktörü (ZF) olarak tanımlamış olup Normalizasyon prosedürü ile çıkan sonuçlar yorumlanmaktadır.

$$ZF_{\text{element}} = (\text{Element} / \text{Al})_{\text{örnek}} / (\text{Element} / \text{Al})_{\text{ortalama şeyl}}$$

Eğer $ZF_X > 1$ 'den büyükse, bitümlü kayaçtaki X elementi, Ortalama Şeyl'deki X elementine oranla zenginleşmiş, eğer $ZF_X < 1$ 'den küçükse, bitümlü kayaçta yer alan X elementi Ortalama Şeyl'de yer alan X elementine göre tüketilmiş olduğu kabul edilmektedir.

Vine ve Tourtelot (1970), iz elementlerin deniz suyundan plankton konsantrasyonu veya organik fraksiyon üzerine adsorpsiyon ile sinjenetik olarak zenginleştiğini ifade etmiştir. Kıl minerallerinde, feldispat, kuvars ve amorf opal gibi plankton kalıntılarının bileşeninde silika bulunur. Biyolojik süreçler ile Si, Al, Fe, K, Ca, Mg, Na, Ti, Mn ve P gibi elementlerin çoğu diyajenez sürecinden etkilenir. Canfield vd. (1992)'ye göre anoksik şartlarda Fe, genellikle sedimanlara Fe-sülfür olarak eklenir. Karbonat bileşiklerinde Ca ve Mg bulunur. Mn ve Fe gibi elementler, O_2 miktarının minimum olduğu indirgen ortamlarda zenginleşebilir (Bender vd. 1977, Lewis ve Luther 2000).

Çizelge 4.12'de çalışma sahasındaki bitümlü kayaç örnekleri ile Ortalama Şeyl ve Üst Kıtasal Kabuk (UCC: Upper Continental Crust) referanslarının yanı sıra dünyanın farklı bölgelerindeki OM'ce zengin Akdeniz Sapropelleri $>2\% \text{TOC}$, Arkean-sonrası Avustralya Şeylleri'nin (PAAS: Post-Archean Australian Shale), C/T Gubbio Anoksik

Tortulları, Namibya Çamur Lensleri, Karadeniz Sapropelleri (Ünite-1), Peru Kıyısı Şelfi Sedimanları, Senomaniyen/Turoniyen (C/T)-Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanlarının element içerikleri çizelge 4.13'te ve Element/Al oranları çizelge 4.14'te verilmiş olup çalışma sahasının bitümlü kayaçlarındaki element zenginleşmeleri dünyadan 9 farklı saha ile oranlanarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.12 Çalışma sahasında ve farklı bölgelerdeki RDE bollukları

İz Elementleri	Mo (ppm)	V (ppm)	U (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Al ₂ O ₃ (%)
Çalışma Sahası	2,2	127,0	0,6	17,0	76,9	36,4	78,0	63,6	11,80
Ortalama Şeyl	1,0	130,0	3,7	19,0	90,0	45,0	68,0	95,0	16,70
UCC	3,7	60,0	2,8	10,0	35,0	25,0	20,0	71,0	15,20
PAAS	1,0	150,0	3,1	23,0	110,0	50,0	55,0	85,0	18,90
Peru Kıyısı	42,0	152,0	10,5	6,1	98,0	49,0	74,0	106,0	8,90
Namibian Çamur Lensleri	40,0	138,0	30,0	3,5	83,0	37,0	46,0	35,0	2,38
Akdeniz Sapropelleri	105,0	518,0	15,5	68,0	110,0	127,0	208,0	96,0	7,69
Karadeniz Ünite I	51,0	100,0	10,9	21,0	43,0	59,0	57,0	65,0	6,66
C/T Demerara Rise	80,0	1.066,0	10,7	7,9	137,0	85,0	142,0	545,0	4,87
C/T Gubbio	27,0	613,0	6,4	16,0	90,0	157,0	123,0	573,0	4,97

(Ortalama Şeyl, Peru Kıyısı, Namibian Çamur Lensleri, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Ünite I, C/T Demerara Rise, C/T Gubbio verileri (Brumsack 2006). PAAS ve UCC verileri (Taylor ve McLennan 1985))

Çizelge 4.13 Çalışma sahasında ve farklı bölgelerdeki RDE (ppm) / Al oranları (%)

İz Elementleri	Mo/Al	V/Al	U/Al	Co/Al	Cr/Al	Cu/Al	Ni/Al	Zn/Al
Çalışma Sahası	0,35	20,34	0,10	2,73	12,32	5,83	12,49	10,19
Ortalama Şeyl	0,11	14,71	0,42	2,15	10,18	5,09	7,69	10,75
UCC	0,46	7,46	0,35	1,24	4,35	3,11	2,49	8,83
PAAS	0,10	15,00	0,31	2,30	11,00	5,00	5,50	8,50
Peru Kıyısı	8,92	32,27	2,23	1,30	20,81	10,40	15,71	22,51
Namibian Çamur Lensleri	31,76	109,57	23,82	2,78	65,90	29,38	36,52	27,79
Akdeniz Sapropelleri	25,80	127,29	3,81	16,71	27,03	31,21	51,11	23,59
Karadeniz Ünite I	14,47	28,37	3,09	5,96	12,20	16,74	16,17	18,44
C/T Demerara Rise	31,04	413,63	4,15	3,07	53,16	32,98	55,10	211,47
C/T Gubbio	10,27	233,07	2,43	6,08	34,22	59,69	46,77	217,86

(Ortalama Şeyl, Peru Kıyısı, Namibian Çamur Lensleri, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Ünite I, C/T Demerara Rise, C/T Gubbio verileri (Brumsack 2006). PAAS ve UCC verileri (Taylor ve McLennan 1985))
(Çizelge 4.12'deki verilere göre hesaplanmıştır)

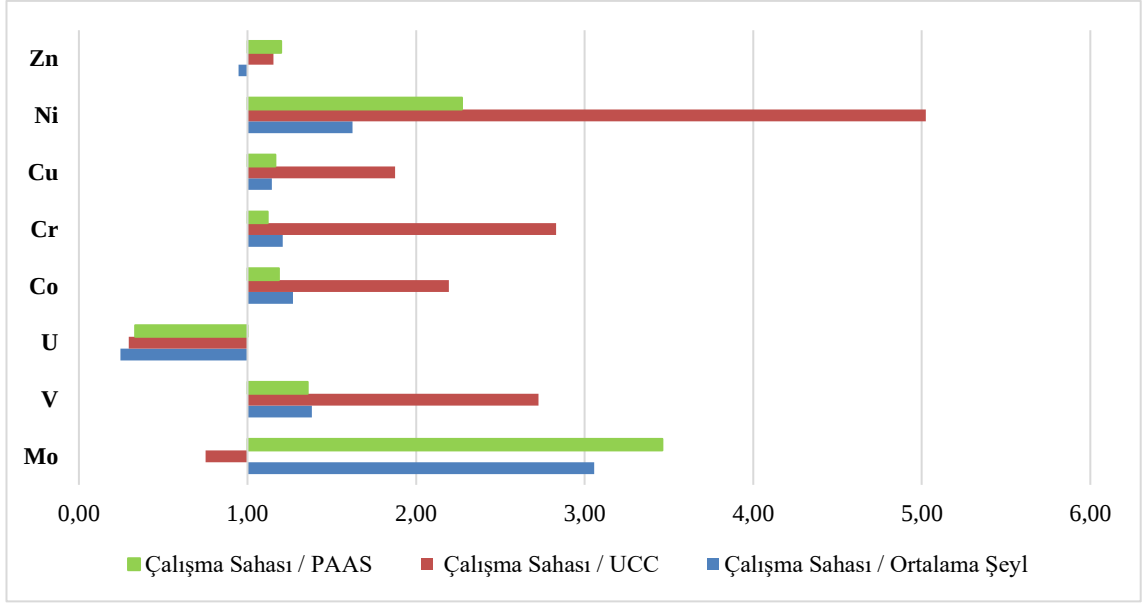
Çizelge 4.14'teki oranlar ise çizelge 4.13'e göre hesaplanmıştır. Çizelge 4.14 ve şekil 4.58-4.59'de çalışma sahasındaki bitümlü kayaçların RDE zenginleşmeleri dünyadan 9 farklı saha ile oranlanarak incelendiğinde;

- Zn'nin PAAS (1,20 kat) ve UCC'ye (1,15 kat),
- Ni'nin UCC (5,02 kat), PAAS (2,27 kat) ve Ortalama Şeyl'e (1,62 kat),
- Cu'nun UCC (1,88 kat), PAAS (1,17 kat) ve Ortalama Şeyl'e (1,14 kat)
- Cr'nin UCC (2,83 kat), Ortalama Şeyl (1,21 kat), PAAS (1,12 kat) ve Karadeniz Sapropelleri Ünite-1'e (1,01 kat),
- Co'nun UCC (2,20 kat), Peru Kıyısı Şelfi Sedimanları (2,11 kat), Ortalama Şeyl (1,27 kat) ve PAAS'a (1,19 kat),
- V'nin UCC (2,73 kat), Ortalama Şeyl (1,38 kat) ve PAAS'a (1,36 kat),
- Mo'nun PAAS (3,46 kat) ve Ortalama Şeyl'e (3,06 kat)

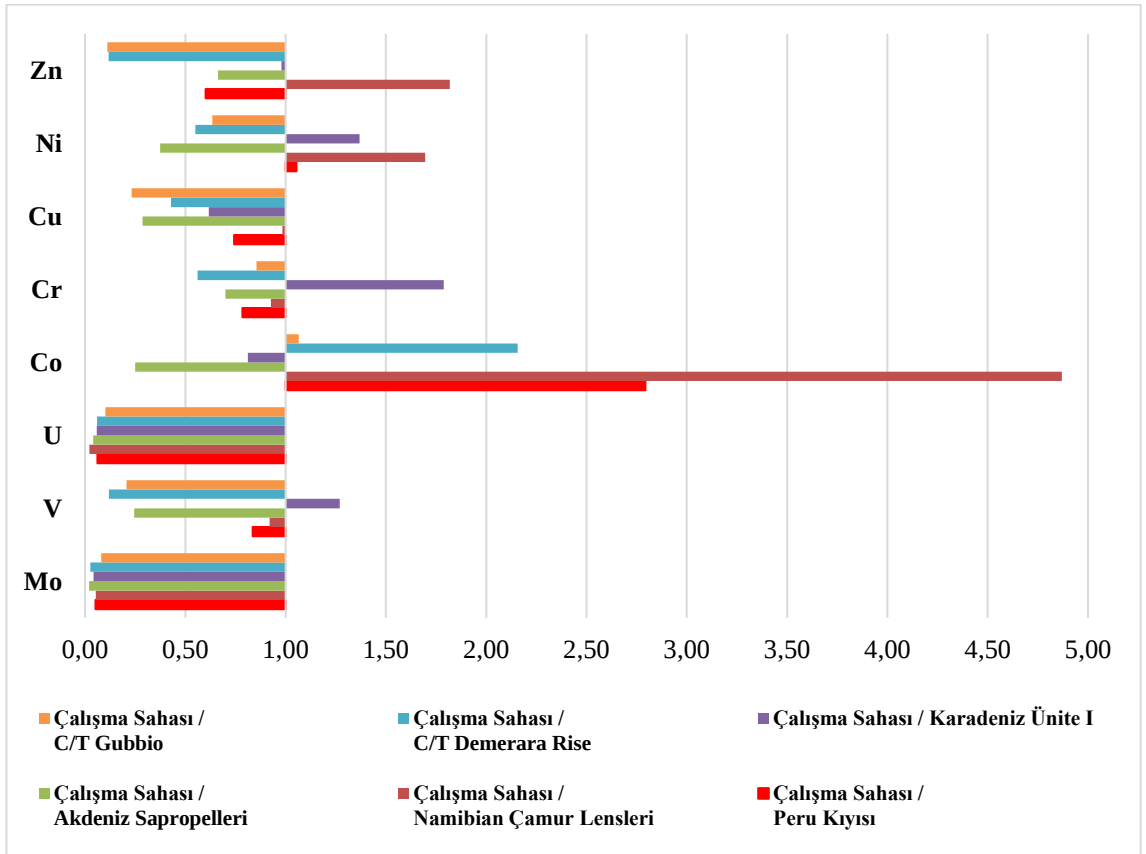
göre zenginleştiği, diğer elementlerin ise diğer ortamlara göre tükendiği belirlenmiştir. Ayrıca, U hiçbir ortama göre zenginleşmemiştir.

Çizelge 4.14 Çalışma sahasında ve farklı bölgelerdeki RDE zenginleşmeleri

İz Elementleri	Mo	V	U	Co	Cr	Cu	Ni	Zn
Çalışma Sahası / Ortalama Şeyl	3,06	1,38	0,25	1,27	1,21	1,14	1,62	0,95
Çalışma Sahası / UCC	0,75	2,73	0,30	2,20	2,83	1,88	5,02	1,15
Çalışma Sahası / PAAS	3,46	1,36	0,33	1,19	1,12	1,17	2,27	1,20
Çalışma Sahası / Peru Kıyısı	0,04	0,63	0,05	2,11	0,59	0,56	0,80	0,45
Çalışma Sahası / Namibian Çamur Lensleri	0,01	0,19	0,00	0,98	0,19	0,20	0,34	0,37
Çalışma Sahası / Akdeniz Sapropelleri	0,01	0,16	0,03	0,16	0,46	0,19	0,24	0,43
Çalışma Sahası / Karadeniz Ünite I	0,02	0,72	0,03	0,46	1,01	0,35	0,77	0,55
Çalışma Sahası / C/T Demerara Rise	0,01	0,05	0,02	0,89	0,23	0,18	0,23	0,05
Çalışma Sahası / C/T Gubbio	0,03	0,09	0,04	0,45	0,36	0,10	0,27	0,05



Şekil 4.58 Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçlarda PAAS, UCC, Ortalama Şeyle göre RDE zenginleşmeleri



Şekil 4.59 Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçlarda diğer referans birimlere göre RDE zenginleşmeleri

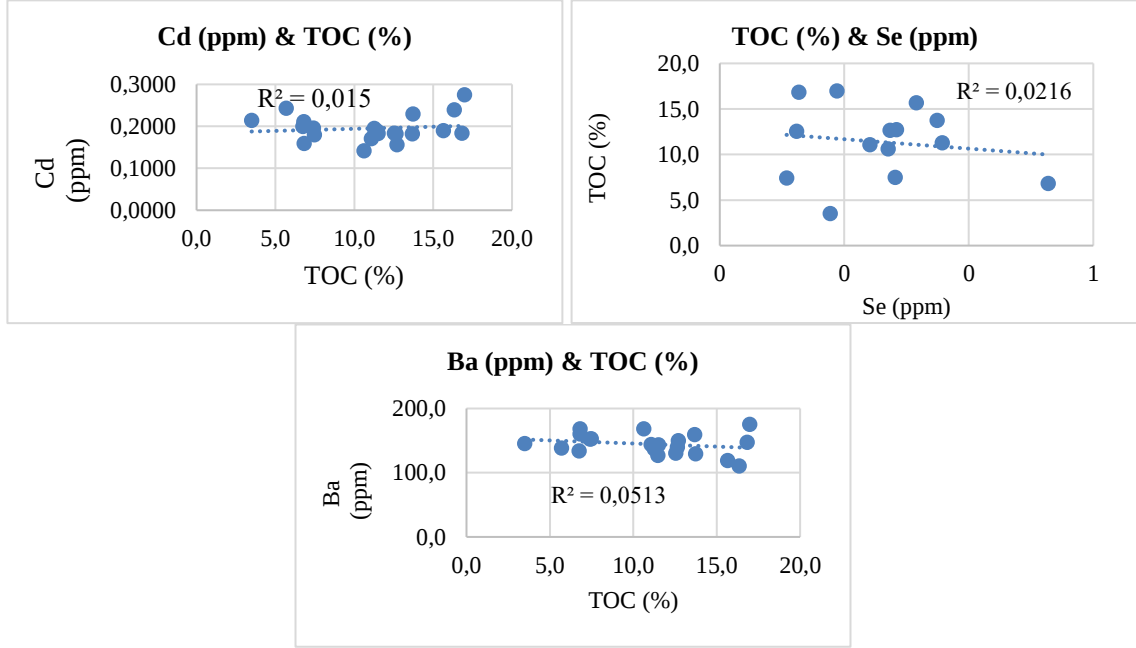
4.1.8 Depolanma modeli ve biyolojik üretgenlik ilişkisi

Schieber ve Zimmerle (1998), ince taneli (<0.1 mm) şeyl ve kiltaşlarının tüm tortul kayaçların yaklaşık %70'ini oluşturduğunu belirtmiştir. Bohacs (1998) ise şeyl ve kiltaşlarının, göller ve kıta yamaçlarından derin deniz havzalarına kadar değişen durağan su ortamlarında çökeldiğini vurgulamıştır. OM'ce zengin bitümlü kayaçların depolanabilmesi için yoğun biyo-üreten ortama ve O_2 'ce yoksun indirgen anoksik/öksinik şartlardaki durgun bir su kütleline ihtiyaç duyulur. Bitümlü kayaçlardaki iz element zenginleşmeleri detritik, otojenik ve biyojenik olmak üzere üç ana kaynaktan türer. Karasal kaynaklardan türetilen Al, Si, K, Rb, Zr, Ti gibi elementler detritik fraksiyonla tortuya iletilirler. Genellikle silis kavkılı radyolarya, diyatome veya karbonat kavkılı planktonlardan türetilen Si, Ca, Cu, Ni, Zn, P ve Ba gibi elementler biyojenik fraksiyon içinde tortuya aktarılırlar. Görüldüğü üzere Si biyojenik kökenli olabileceği gibi aynı zamanda detritik kaynaklı olarak kuvars şeklinde sedimana katılabilmektedir. Çözünür olmayan sülfidler, oksihidroksitler ve OM'de yer alan V, Mo ve U elementlerinin deniz suyundan türetilerek otojenik fraksiyon içinde tortuya katılırlar.

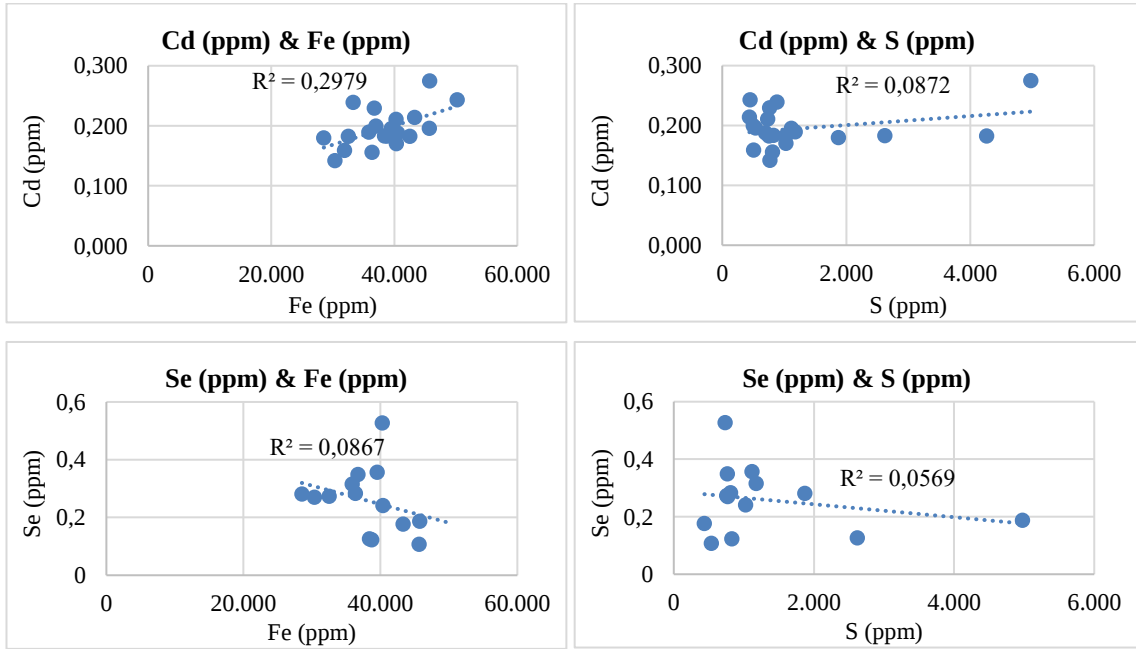
Cu, Ni, Zn, Cd, Ba ve Se elementleri sucul ortamlarda yaşayan canlılar için besin maddesi olabilmektedir. Bu metaller zaman zaman OM veya Fe-Mn-oksihidroksitlere absorpsiyon/adsorpsiyon yolu ile su sütunundan süpürülerek tortul içerisine taşınırlar. İncelenen örneklerde %TOC'nin sırasıyla Cd ile ($r: 0,123$) ve Zn ile ($r: 0,031$) zayıf; Ni ile ($r: -0,254$), Ba ile ($r: -0,226$), Se ile ($r: -0,147$) ve Cu ile ($r: -0,026$) negatif korelasyon ilişkisi vardır. Dolayısıyla, bu iz elementlerin su kolonundan tortula taşınmasında OM'nin hiçbir katkısı yoktur (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.6, 4.10, 4.14 ve 4.60)

Yine, incelenen örneklerde; Cu'nun S ile ($r: 0,160$) çok zayıf; Fe ile ($r: -0,500$) negatif; Ni'nin S ile ($r: 0,094$) çok zayıf; Fe ile ($r: -0,036$) negatif, Zn'nin S ile ($r: 0,215$) zayıf; Fe ile ($r: -0,001$) negatif, Se'nin Fe ile ($r: -0,294$) ve S ile ($r: -0,239$) negatif, Cd'nin Fe ile ($r: 0,546$) orta düzey ve S ile ($r: 0,295$) zayıf ve Ba'nın Fe ile ($r: 0,106$) çok zayıf ve S ile ($r: 0,440$) orta düzey korelasyon ilişkisinin bulunması, çalışma sahasının dip tortullarında Cu, Ni, Zn, Se'nin sülfidli ve sülfatlı bileşikler şeklinde çökelimlerinin

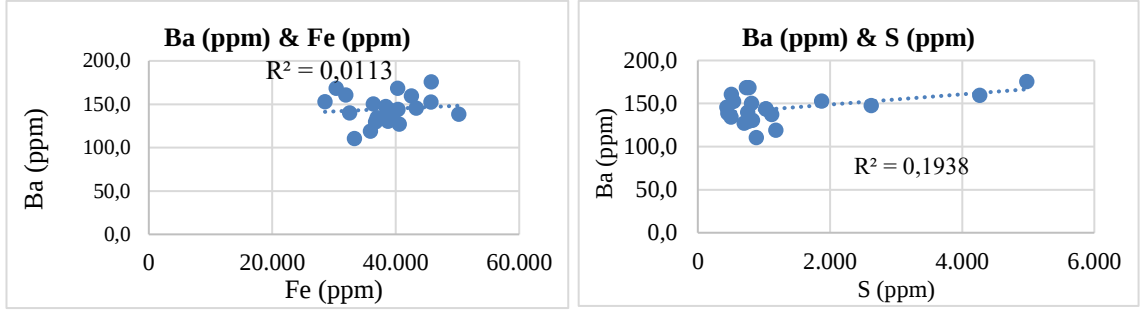
gerçekleşmediğine, Cd ve Ba'da ise kısmen gerçekleşebileceğine işaret etmektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.7, 4.11, 4.15 ve 4.61).



Şekil 4.60 Cd-TOC, Se-TOC ve Ba-TOC korelasyonları



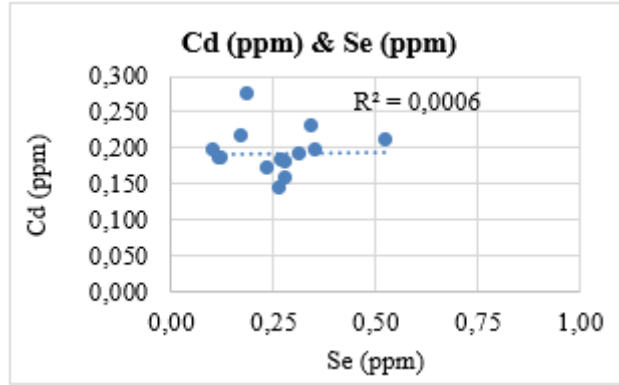
Şekil 4.61 Cd-Fe, Cd-S, Se-Fe, Se-S, Ba-Fe ve Ba-S korelasyonları



Şekil 4.61 Cd-Fe, Cd-S, Se-Fe, Se-S, Ba-Fe ve Ba-S korelasyonları (devam)

İncelenen örneklerde Si'nin Al ile ($r:0,862$) çok güçlü ve Ti'nin Si ile ($r: 0,752$) ve Ti'nin Al ile ($r: 0,681$) güçlü korelasyon ilişkili olmasından dolayı bu elementlerin muhtemelen illit kil minerali olarak bulunduğu işaret etmektedir (Bowker 2002) (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.47 ve 4.51). Bu durumu da çalışma sahasında örneklerde gerçekleştirilen XRD analizlerinde belirlenen illitin varlığı desteklemektedir (Çizelge 4.23 ve Şekil 4.84-4.110). Yine bu elementler arasındaki güçlü korelasyon, Si'in kaynağının biyojenik yani kavrık kaynaklı değil detritik/karasal kaynaklı kuvarstan geldiğine işaret eder.

Ni, Cu, Zn, Ba ve Cd gibi iz elementler, denizel planktonlar ile biyo-birikimi gösteren organometalik kompleksler olarak sedimana taşınır (Brumsack 2006) ve indirgen anoksik şartlarda sedimanda zenginleşirler (Piper 1994, Brumsack 2006, Piper ve Calvert 2009). Huerta-Diaz ve Morse (1992)'ye göre Cd, indirgen ortamda OM ve pirit (FeS) ile birlikte çökmekten ziyade, dip tortullarda OM'nin parçalanması sırasında organik yapıdan serbest bırakılan Cd, ortamdaki serbest kükürt ile sülfid fazında CdS 'yi oluşturarak sedimanda zenginleşir. Çalışma sahasında Cd'nin S ile ($r: 0,295$) zayıf korelasyonu nedeniyle ortamda CdS minerali şeklinde çökmediği anlaşılmıştır (Şekil 4.61). İncelenen örneklerde, Cd'nin Se ile ($r: 0,025$) çok zayıf bir korelasyon ilişkisinin olması ise Cd'nin çalışma sahasında Kadmiyum selenit (CdSe) şeklinde de çökmemiş olduğunu da göstermektedir (Şekil 4.62).

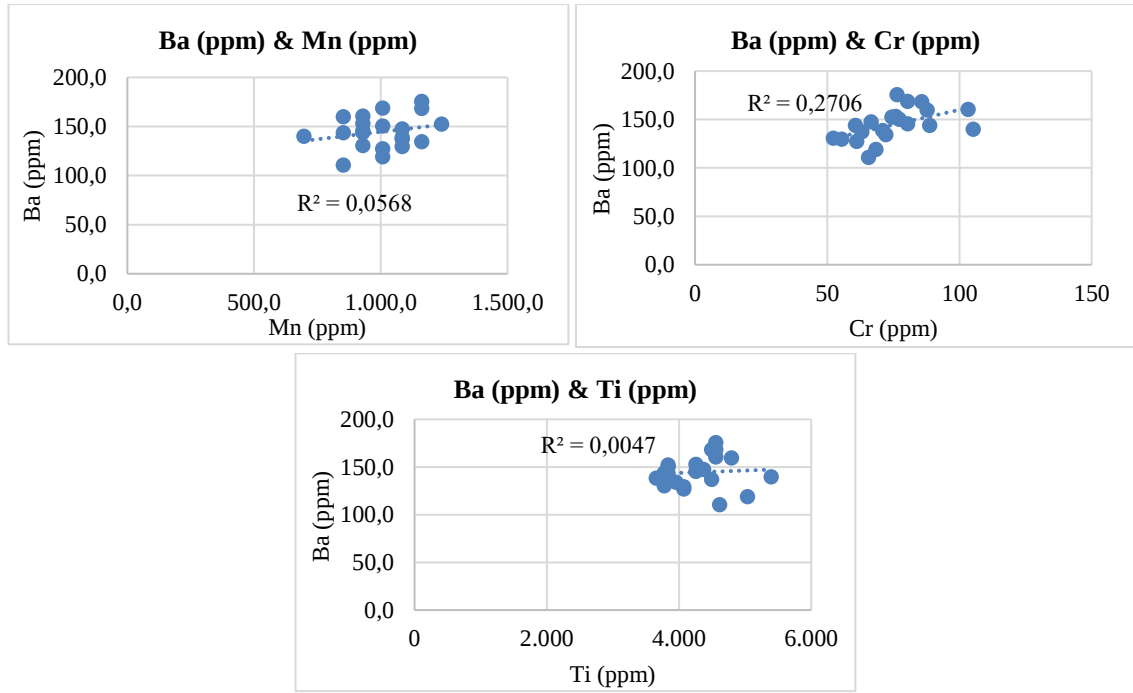


Şekil 4.62 Cd-Se korelasyonu

Luttrell (1959), selenyumun (Se) diğer mikro besin elementler olan Cu, Zn, Ni ve Cd gibi Mn ve Fe-oksihidroksitlere ve organik moleküllere genellikle adsorbe olduğunu, Se ve S'nin aynı periyodik grubunda olup jeokimyasal süreçlerde benzer davranışlar sergilediğini, Se konsantrasyonlarının deniz suyunda oldukça düşük (<120 ppb) olduğunu, oksijensiz ve aşırı indirgen öksinik ortam koşullarında Se'nin, su kolonundan süpürülürken indirgen dip koşullarında pirit'teki S'nin yerini alabilmesi nedeniyle Se'nin hem bir organofillik belirteç ve hem de S ile birlikte indirgen ortam koşullarının bir göstergesi olduğunu belirtmiştir. İncelenen örneklerde, Se'nin Fe (r: -0,294) ve S ile (r: -0,239) negatif bir korelasyon göstermesi, çalışma sahası çökeltme ortamının redoks koşulunun yükseltgen olduğuna ve sülfidik olmadığına, Se'nin de pirit içerisinde çökmediği ve bunun yanı sıra Selenyum disülfür (SeS₂) ve Selenyum hekzasülfür (Se₂S₆) şeklinde de çökmediğine de işaret eder (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.61).

Bishop (1988), denizel ortamlarda baryumun biyolojik üretkenlikle ilişkili olduğunu, denizel sedimanlarda detritik plajiyoklaz kristallerinde ve barit (BaSO₄) minerali olarak görüldüğünü vurgulamıştır. Tribovillard vd. (2006), biyolojik baryumun OM ile olan ilişkisi ile birlikte baritin de paleo-üretkenlik göstergesi olduğunu ileri sürmüştür. Baritin sülfat indirgemesi ile çözülmesi, gözenek sularında Ba'nın migrasyonuna ve oksik koşullarda da Ba'nın yeniden çökeltiye girmesine neden olabilir (Dymond vd. 1992, Torres vd. 1996, McManus vd. 1998). Sucul ortamlarda P ve N besin maddelerindeki zenginleşme ile paleo-üretkenliğin artışı paraleldir. Ba'nın indirgen ortamda OM'ce zengin olan tortuldaki aşırı miktarda zenginleşmesi ortamda çökelen Baritin varlığına bağlanmış olup bunun da paleo-üretkenlik artışı neticesinde gerçekleştiği

değerlendirilmiştir (Tribovillard vd. 2006). İncelenen örneklerde Ba'nın S ile ($r: 0,440$) orta düzey bir korelasyon ilişkisi göstermesi çökeltme ortamında Ba'nın Baryum Sülfür (BaS), Baryum Sülfid (BaSO₃), Baryum Sülfat (BaSO₄) şeklinde kısmen çökeldiğine de işaret eder. Ayrıca, incelenen örneklerde Ba'nın Cr ($r: 0,520$) ile orta düzey bir korelasyon ilişkisi göstermesi çökeltme ortamında Ba'nın kısmen Baryum Kromat (BaCrO₄) şeklinde çökeldiğine de işaret ederken, Ba'nın Ti ile ($r: 0,069$) olan çok zayıf korelasyon ilişkisi ise Ba'nın Baryum Titanat (BaTiO₃) ve Baryum Ortotitanat (Ba₂TiO₄) şeklinde çökemediğini, yine Ba'nın Mn ile ($r: 0,238$) olan zayıf korelasyon ilişkisi de Ba'nın, Baryum Permanganat (Ba(Mn₂O₈)) şeklinde çökemediğini gösterir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.63).



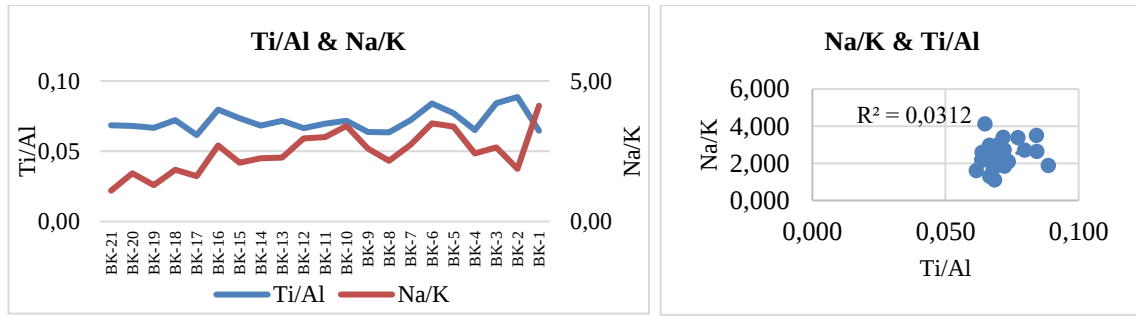
Şekil 4.63 Ba-Mn, Ba-Cr ve Ba-Ti korelasyonları

Yüksek P₂O₅ konsantrasyonları, su kolonundaki besince zenginliğe, suboksik ortama ve düşük-orta sedimantasyon hızına işaret eder. İncelenen örneklerin P₂O₅ değerleri maksimum %0,19, minimum %0,06 ve ortalama %0,11'dir.

Murphy vd. (2000), Na/K oranının artması ve Ti/Al oranının düşmesi; havzaya nehir detritiklerinin girişinin azaldığını ve havzada durağan bir çökeltme sürecinin geliştiğini,

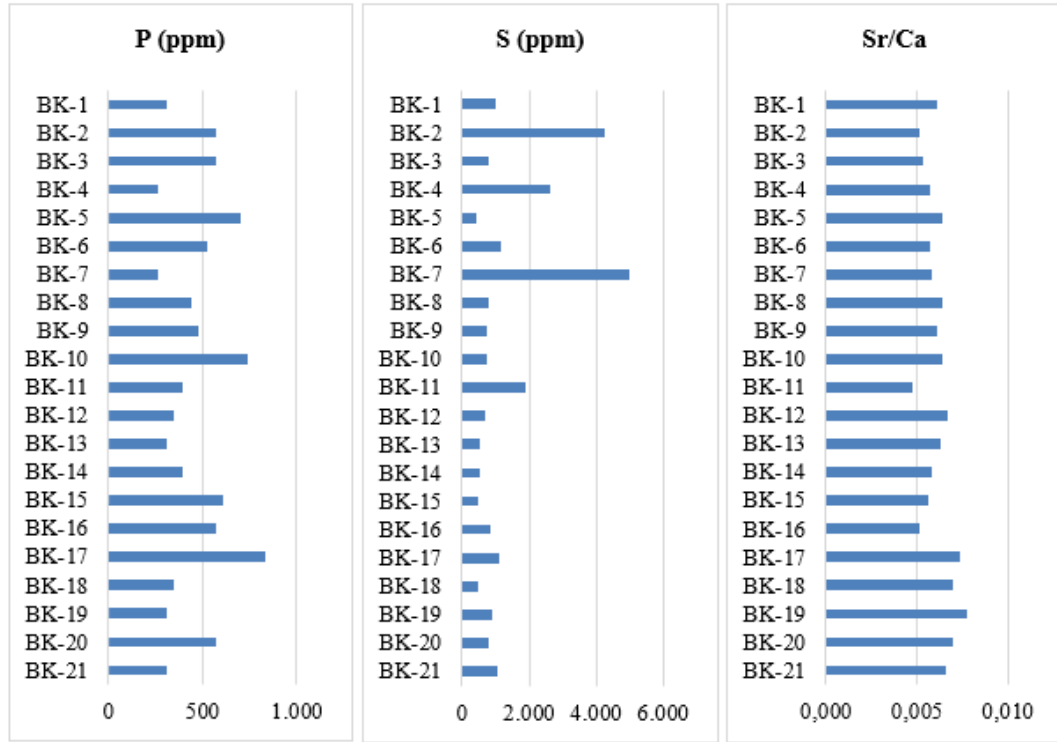
Ti/Al ve Na/K oranları aynı anda birlikte artıyor ise volkanik malzemelerin daha yüksek şekilde havzaya girdiğini ancak bu durumun aynı zamanda da bazaltik kayaların ayrışmasından da kaynaklanıyor olabileceğini, yüksek Ti/Al oranının nehir detritiklerinin artan miktarını yansıtabileceğini değerlendirmiştir.

Çalışma sahası bitümlü kayaç örneklerinde şekil 4.64'te Ti/Al ve Na/K arasında ($r: 0,177$) çok zayıf korelasyon ilişkisi olmasına rağmen BK-3, 6, 7, 10, 11, 13, 16 ve 18 no.lu örneklerde Na/K oranı artarken Ti/Al oranının da arttığı görülmekte olup havzaya detritik malzeme girişinin olduğuna, volkanik materyalin daha yüksek şekilde havzaya girdiğine ancak aynı zamanda bazaltik kayaların bozunmasından da kaynaklanıyor olabileceğine ve diğer 13 örnekte ise doğrusal dağılım ilişkisi kurulamadığına işaret eder.



Şekil 4.64 Ti/Al ve Na/K oranlarının dağılımı ve korelasyonu

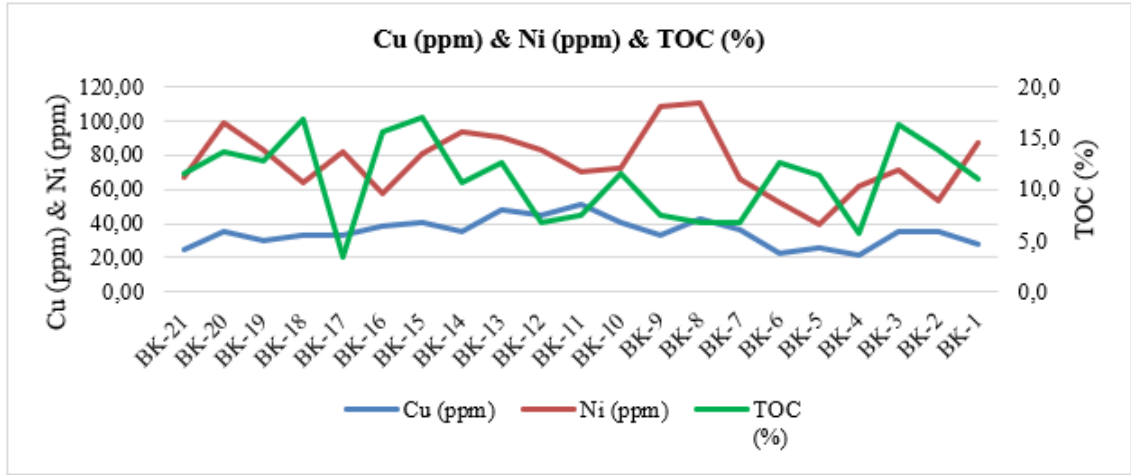
Yüksek Sr/Ca oranı tuzlu su ortamına işaret eder. Su ortamı tabanda yer alan sapropel çamurlarındaki OM'yi tahrip eden sucul mikroorganizmalarının aktivitesi artıyorsa bu durum P ve S değerlerinin yükseldiği yorumu yapılabilir (Sarı vd. 2024). Çalışma sahası bitümlü kayaç örneklerinin Sr/Ca oranları incelendiğinde, ortamın tuzlu olduğu değerlendirilmektedir. P değerlerinin çoğunlukla yüksek olması oksik olan üst su kolonundaki biyojenik üretkenliğin yüksek olduğuna işaret eder. S'nin ise genel olarak düşük değerlerde olması ise sulu ortamdaki dip çamurlarında OM'nin depolanması sırasında ortamın sülfidik koşullarda olmadığını gösterir (Şekil 4.65).



Şekil 4.65 P (ppm) ve S (ppm) dağılımı ve Sr/Ca oranı

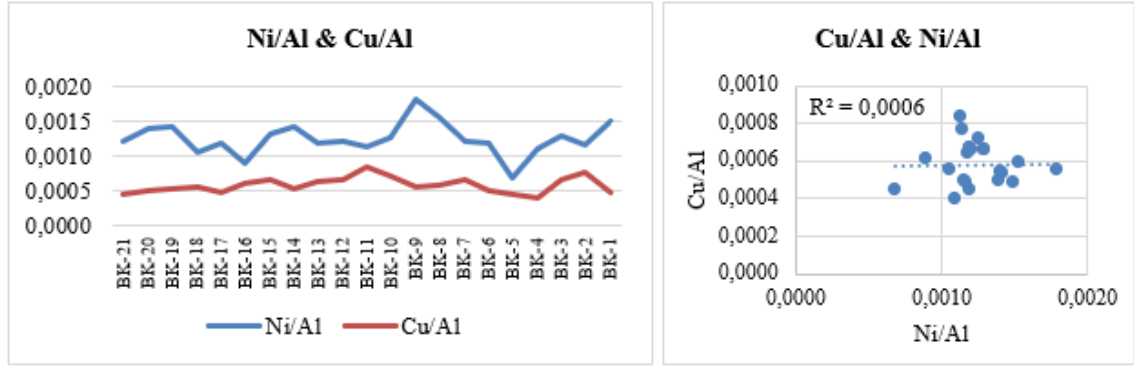
Proksimal bir ortamda bol oksijenli şartlarda çökelen kayacın tane boyutu kum ve silt boyutunda olup bu ortamlar OM’ce zengin bitümlü şeyl oluşturmaz. Eğer ortam daha derin ve bol O₂’li distal sularda ise kayaç kalsit ve dolomit gibi karbonatça zengin olup yüzey sularının biyolojik verimliliği yüksek olmasına rağmen tabandaki %TOC miktarı çoğunlukla düşük olur. Depolama ortamında kilce zengin olan şeyl ya da kiltası var ise bunların daha sakin ve mevsimsel döngülerden etkilenen bir su ortamında depolandığını gösterir ve bol yağışlı mevsimlerde havzada biyolojik üretkenlik artarken kurak zamanlarda ise göl ya da deniz içindeki artmış olan canlı popülasyonunun talebi olan O₂ yanında N ve P gibi besinler su tarafından karşılanamaz, su süratli bir şekilde O₂ ve besin yönünden fakirleşerek kitlesel canlı ölümü gerçekleşir. Böylece tabandaki killi çamurlar içerisinde bol OM birikimi olur. Dolayısıyla, yüzeydeki biyolojik üretkenlik yüksek ise tabanda O₂’siz indirgen şartlarda korunan OM miktarı da yüksek olur. Bu durumda biyolojik üretkenlik göstergeleri olan Si/Zr, Cu, Ni ve P ile tabanın redoks göstergesi olan V, Cu, Ni, Co, Mo gibi RDE’ler ile Ni/Co oranı ve Mo bolluğuna bakılır. Sonuç olarak, eğer ortam sülfidik anoksik/öksinik indirgen ise yüzeydeki biyolojik üretkenlik ile tabandaki %TOC arasında güçlü bir ilişki söz konusudur ve tortuldaki biyo-besin olarak

davranan Cu ve Ni gibi elementlerin TOC ile korelasyonları güçlü olur (Sarı vd. 2024). Ancak tez çalışma sahasının redoks koşullarının oksik-disoksik/suboksik olması nedeniyle incelenen bitümlü kayaç örneklerinde TOC'nin; Ni (r: -0,254) ve Cu ile (r: -0,026) negatif korelasyon ilişkisinin olması nedeniyle benzer trendler söz konusu değildir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.6, 4.10 ve 4.66).



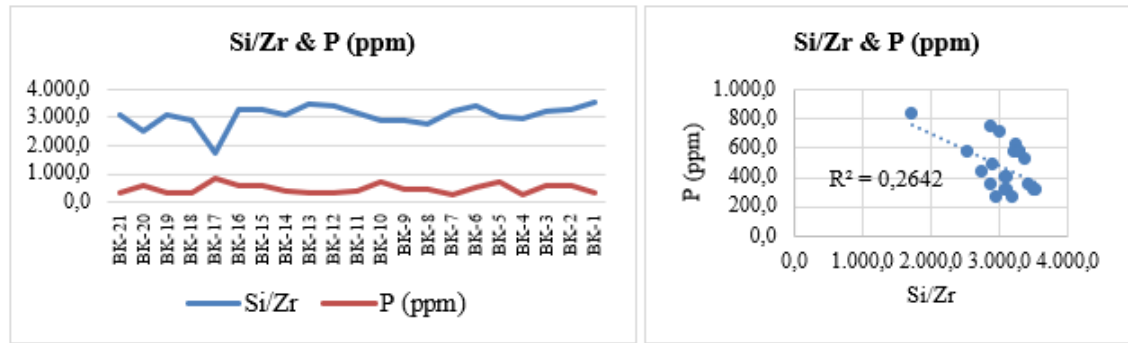
Şekil 4.66 Cu, Ni ve TOC dağılımları

P elementi, ortamdaki üst su kolonunun biyolojik verimliğinin en güçlü göstergesi olan biyobesindir. Tribovillard vd. (2006), Ni/Al ve Cu/Al oranları arttıkça, biyolojik üretgenliğin ve verimliliğin arttığını belirtmiştir. Ancak, tez çalışma sahasının redoks koşullarının sülfidik olmayan oksik-disoksik/suboksik olması nedeniyle incelenen bitümlü kayaç örneklerinde TOC'nin; Ni (r: -0,254) ve Cu ile (r: -0,026) negatif ve Ni/Al ile Cu/Al (r: 0,025) arasında çok zayıf korelasyonu bulunması nedeniyle biyolojik verimlilikle ilgili bir ilişki bulunmamaktadır (Çizelge 4.4. ve Şekil 4.6, 4.10 ve 4.67).



Şekil 4.67 Ni/Al ve Cu/Al dağılımı ve korelasyonu

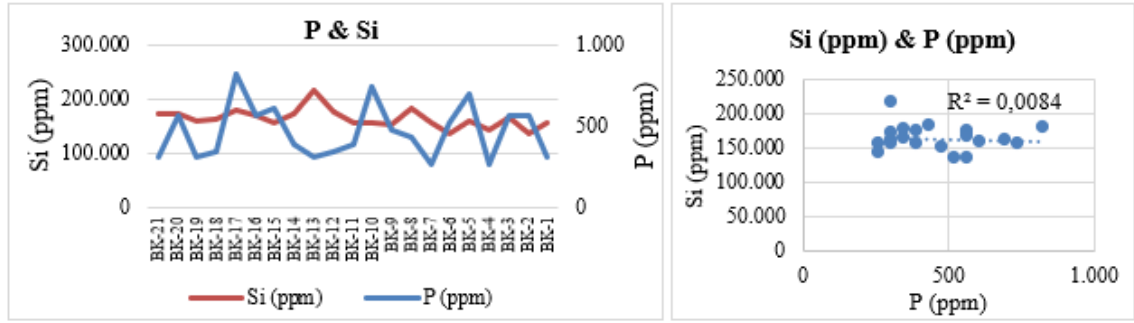
Yüzey sularında çözülmüş olan oksijenin yanı sıra biyobesin element olan P varlığı canlı popülasyonunun artışına neden olurken ortamdaki Si, radyolarya ve diyatome gibi biyojenik kavkı kaynaklı ise P ve Si - Si/Zr arasında uyumlu korelasyon ilişkisi görülür. İncelenen örneklerde Si/Zr ile P arasındaki (r : -0,514) negatif korelasyon ilişkisi nedeniyle yüzey sularının biyolojik üretkenliklerinin yüksek olmadığı ve silisin biyojenik değil detritik kökenli olduğu ortadadır (Şekil 4.68).



Şekil 4.68 Si/Zr ve P dağılımı ve korelasyonu

Şekil 4.69'daki incelenen örneklerde P ile Si (r : -0,092) negatif korelasyon ilişkisi olmasına rağmen sadece 4 örnekte (BK-17, BK-10, BK-5 ve BK-2) P konsantrasyonunun Si'den yüksek olduğu ve diğer örneklerde Si'nin zengin olduğu gözlemlendiğinden Si'in detritik kaynaklı kuvarsla ilişkili olduğunu ve ortamın biyolojik üretkenliğinin çok düştüğü söylenebilir. Öte yandan çalışma sahasındaki redoks şartlarının oksik/suboksik olmasına rağmen incelenen 21 adet örneğin %TOC içeriklerinin %3,49-16,98 arasında değişmesi

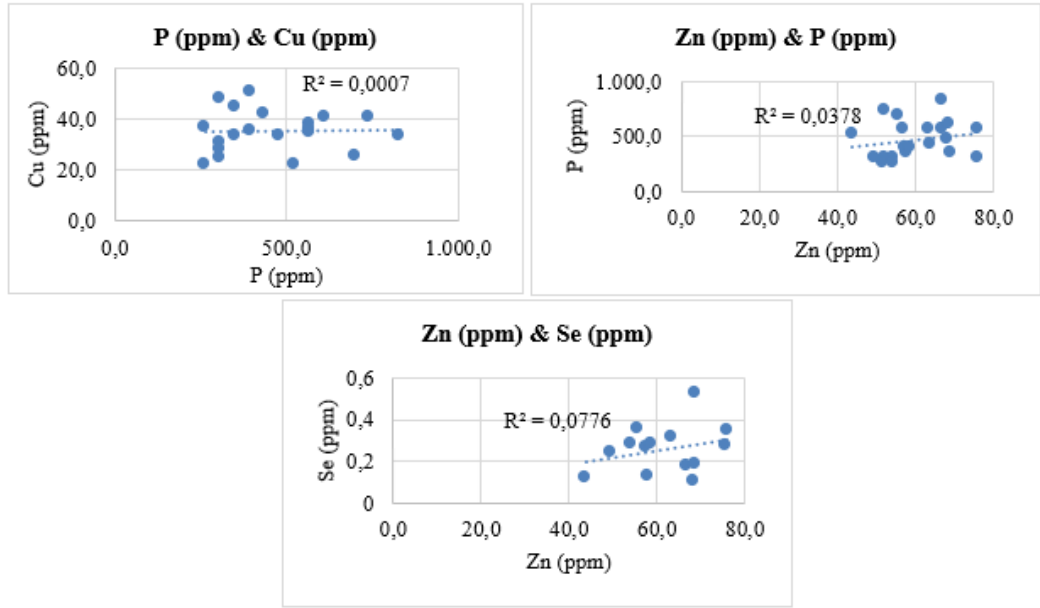
(ortalama %11,02) aslında yüzey sularındaki organik üretkenliğin yüksek olduğunu ve çalışma alanındaki OM'nin kaynağının diyatome ya da radyolarya türü algler olmayabileceğini ve karbonat kavkılı planktonik alglerde olabileceğine işaret eder.



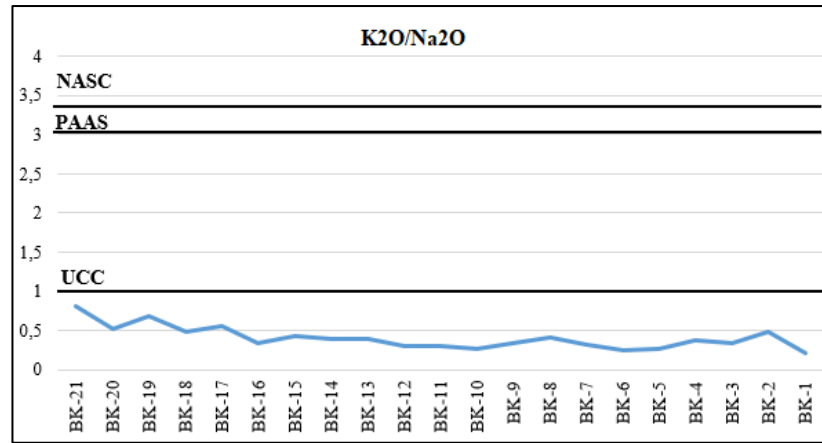
Şekil 4.69 P ve Si dağılımı ve korelasyonu

Cu'nun sucul ortamlarda fitoplankton algler için bir besin maddesi olan P ile ($r: 0,026$) çok zayıf bir korelasyon ilişkisinin olması Cu'nun Bakır (I) fosfür (Cu_3P) şeklinde çökeliminin olmadığı değerlendirilmiştir. Yine, Zn'nin Se ile ($r: 0,279$) zayıf; P ile ($r: 0,194$) çok zayıf korelasyon olması nedeniyle Zn'nin, çinko selenid (ZnSe), çinko fosfür (Zn_3P_2), çinko fosfat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) ve çinko pirofosfat ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) şeklinde bir çökelimin de olmadığı görülmektedir (Şekil 4.70).

Koç (2019)'a göre detritik kökenli K elementi, denizel veya gölsel sedimentlerde oksitleyici bir ortama, Na elementi ise anoksik indirgen bir ortama işaret etmektedir. İncelenen örneklerin $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranları ortalamaları PAAS, NASC ve UCC'den daha düşük değerlerde (<1) olup sodyum plajiyoklasların, potasyum feldispatlara oranla daha fazla olduğu ve çalışma sahasındaki bitümlü şeyllerdeki kil kökenli olduğu düşünülen Na kaynağının indirgen ortama işaret edebileceği değerlendirilmektedir (Şekil 4.71).



Şekil 4.70 P-Cu, P-Zn ve Zn-Se korelasyonları



Şekil 4.71 K₂O/Na₂O dağılımı

Ingall vd. (1993)'e göre göl veya denizlerdeki organik üretkenlikteki azalmanın, sucul ortamlarda fito ve zooplankton algler için besin maddesi olan P'nin de azalmasına neden olduğu, P'nin bakterilerce tüketildikten sonra tekrar su ortamına bırakılması için bakteri faaliyetlerine ve Fe'nin redoks döngüsüne ihtiyaç duyulduğu, oksik ortamlarda bakteri tarafından ortamdaki P'nin tüketilip depolanabildiği ve anoksik ortamlarda ise depolanan P'nin bakteri için bir enerji kaynağı olarak kullanıldıktan sonra çevresindeki sulu ortama tekrar bırakıldığı belirtilmiştir. Sucul ortamlara taşınarak gelen P'nin en önemli kaynağı, kayaların ayrışmasıyla birlikte ortaya çıkan P'nin nehirlerle taşınımı ve bunun yanı sıra

rüzgarlarla toz partikülleri şeklinde atmosferik olarak taşınımıdır (Föllmi 1996, Delaney 1998). Comer (2005), OM’ce zengin kayaçlardaki biyojenik kökenli silis ve fito-zooplankton kaynaklı OM’lerin bolluğu sucul ortamın üst bölümünde yüksek biyolojik üretkenliğin olduğunu vurgulamıştır. Bu nedenle, radyolaryalardan, diyatomelerden ve sünger spiküllerinden gibi canlıların kavkılarından kaynaklanan biyojenik Si, sucul ortamlardaki biyolojik üretkenliğin göstergesi olarak kullanılabilir. Dolayısıyla, Si/Al oranını kullanarak Si’nin detritik veya biyojenik kaynağı belirlenebilir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, Si/Al oranı ve P değerleri arasında uyumlu bir korelasyon olması durumunda, ortamdaki P zenginleşmesi ile birlikte Si/A oranlarının çakışan noktaları sudaki yüksek biyolojik üretkenliğe işaret eder (Kirkland vd. 1992, Over 1992, Comer 2005).

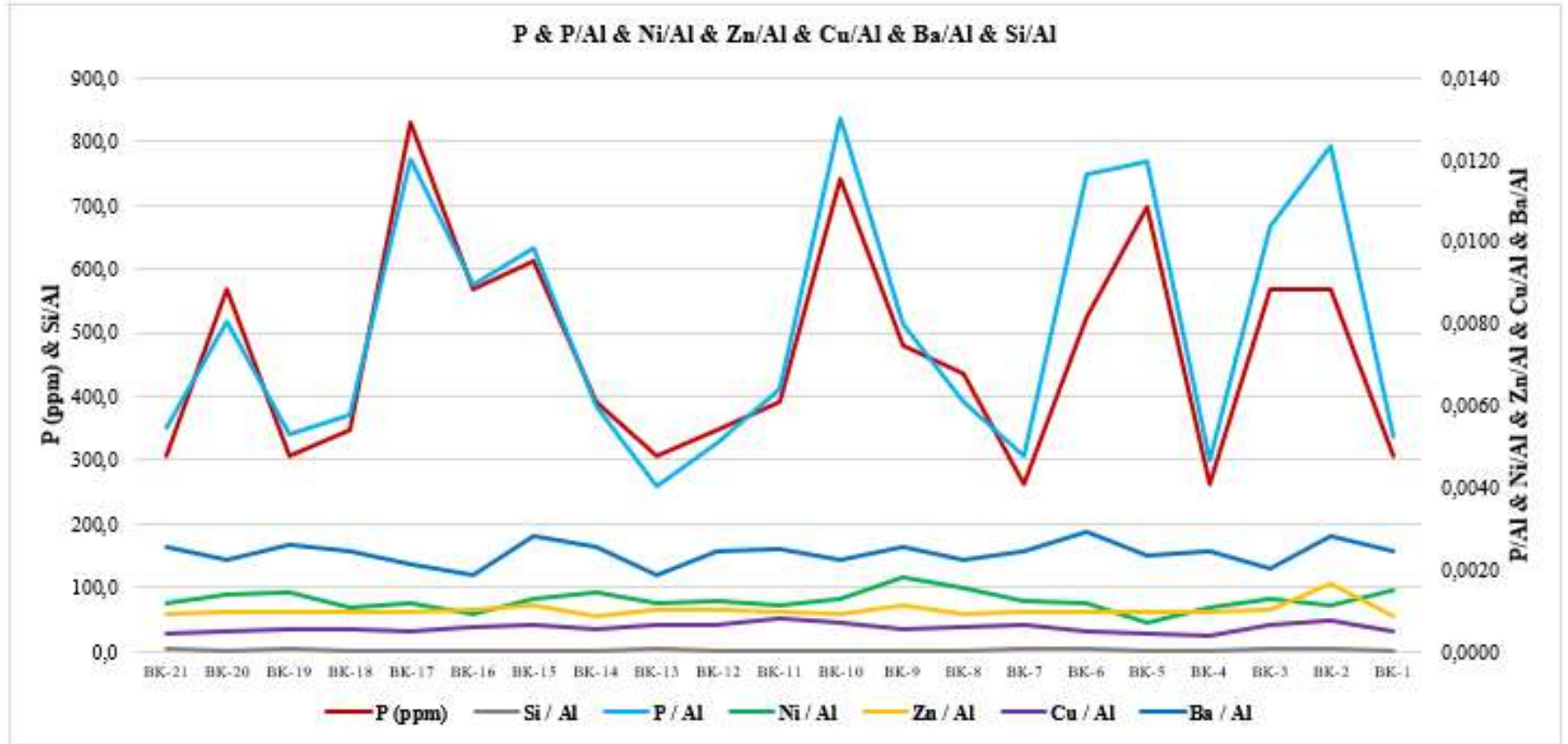
Tribovillard vd. (2006), Ni, Cu ve Zn gibi elementlerin ortamdaki sucul canlılar için mikro besinler olması nedeniyle paleo-üretkenlik veya su kolonunda birincil olarak üretilen ve canlıların çoğalarak besinlerin tüketmesi sonrasında yaşam koşullarının ortadan kalkarak kitlesel olarak gerçekleşen canlı ölümleri sonucunda çökme alanına taşınan OM’nin miktarının temsilcisi olarak yaygın olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Ba, barit ($BaSO_4$) olarak sedimana katıldığında birincil üretkenlik temsilcisi olarak kabul edilir ve sülfat indirgeyici şartlara duyarlıdır. Ba’nın hafif düzeyde zenginleşme gösterdiği seviyeler organofil elementler olan Cu ve Ni ile ilişkili olabilir. Artan biyojenik Si bolluğu, silika-salgılayan radyolarya veya diyatome türü organizmaların üretkenlik koşullarının çok yüksek olduğunu ve Ni, Cu ve Ba zenginleşmesi ile paralel olarak artmış olan biyojenik üretkenlikle ilişkili olduğunu gösterir (Tribovillard vd. 2006). Algeo ve Sheckler (1998), biyo-besin olan Ni, Cu, Zn ve P elementlerinin sucul ortamlarda artmasının, birincil üretkenlikte geçici bir yükselmeyi tetiklediğini belirtmiştir. Cu, Ni ve Zn gibi elementler organik moleküllerde kendilerini-organik metalik kompleksler veya mikro-besinler şeklinde ligand olarak zenginleştirdiğinden dolayı bu elementlerin korelasyon uyumu, paleo-üretkenliğe işaret eder (Tribovillard vd. 2006). Çalışma sahası bitümlü kayaç örneklerinde, çizelge 4.15’te P, Si/Al, P/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al ve Ba/Al’nin birbiri arasındaki korelasyon r pearson katsayılarına göre sadece P ile P/Al (r : 0,921) arasında çok güçlü ve Cu/Al ile Zn/Al (r : 0,424) arasında orta düzey korelasyon ilişkisi bulunmakta olup diğerleri çok zayıf, zayıf ve negatif korelasyon ilişkilidir. Ancak,

incelenen örneklerde ortamda biyobesin görevi görebilen Ni, Zn, Cu ve Ba'nın artış trendi olarak birbirleri ile uyumlu olduğu seviyelerde su kolonunda biyobesin olan P'nin yeterli olduğuna ve buna bağlı olarak incelenen örneklerin bazılarında biyolojik üretkenliğin olduğuna işaret eder (Şekil 4.72). Şöyle ki;

- BK-20 örneğinde P ile birlikte P/Al, Ni/Al, Zn/Al ve Cu/Al artarken Ba/Al ve Si/Al azalmış,
- BK-18 örneğinde P ile birlikte P/Al, Zn/Al ve Cu/Al artarken Ni/Al, Ba/Al ve Si/Al azalmış,
- BK-17 örneğinde P ile birlikte P/Al, Ni/Al ve Zn/Al artarken Cu/Al, Ba/Al ve Si/Al azalmış,
- BK-15 ve BK-12 örneklerinde P ile birlikte P/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al ve Ba/Al artarken Si/Al azalmış,
- BK-11 örneğinde P ile birlikte P/Al, Ni/Al, Cu/Al ve Ba/Al artarken Zn/Al ve Si/Al azalmış,
- BK-10 örneğinde P ile birlikte P/Al ve Ni/Al artarken Zn/Al, Cu/Al, Ba/Al ve Si/Al azalmış,
- BK-6 örneğinde P ile birlikte P/Al, Zn/Al, Ba/Al ve Si/Al artarken Ni/Al ve Cu/Al azalmış,
- BK-5 örneğinde P ile birlikte P/Al artarken Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al, Ba/Al ve Si/Al azalmış,
- BK-3 örneğinde P ile birlikte P/Al, Ni/Al, Cu/Al, Zn/Al ve Si/Al artarken Ba/Al azalmıştır.

Çizelge 4.15 P, Si/Al, P/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al ve Ba/Al korelasyonları (r: Pearson korelasyon katsayısı)

	P (ppm)	P / Al	Ni / Al	Zn / Al	Cu / Al	Ba / Al	Si / Al
P (ppm)	1						
P / Al	0,921	1					
Ni / Al	-0,211	-0,264	1				
Zn / Al	0,217	0,399	-0,058	1			
Cu / Al	0,087	0,143	0,024	0,424	1		
Ba / Al	-0,172	0,062	0,166	0,309	-0,019	1	
Si / Al	-0,080	0,186	-0,275	0,230	0,045	0,066	1



Şekil 4.72 P, Si/Al, P/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al ve Ba/Al'nin dağılımları

4.1.9 Hidrotermal çökelme şartları

Chu vd. (2016), hidrotermal akışkanların, tortullarda iz elementlerin ve OM'lerin konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilediğini belirtmiştir. Boström (1983), Fe/Ti ve (Fe+Mn)/Ti oranlarının hidrotermal çökeltilerin indeksleri olabileceğini, Fe/Ti >20 veya (Fe+Mn)/Ti >20 $\pm$ 5 ise sedimanların hidrotermal bir sıvıdan etkilendiğinin kabul edildiğini ortaya koymuştur. İncelenen örneklerin Fe/Ti oranlarının 6,0-13,7 (ort: 9,1) arasında ve (Fe+Mn)/Ti değerinin 6,2-14,0 (ort: 9,3) arasında değişmesi bitümlü kayaçların çökelişi sırasında hidrotermal bir sıvıdan etkilenmediğine işaret etmektedir (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16 Fe/Ti ve (Fe+Mn)/Ti oranlarına bağlı hidrotermal sıvı etkisi (Boström 1983)

Örnek no	Fe/Ti	Fe/Ti>20 ise hidrotermal sıvı etkisi var	(Fe+Mn)/Ti	(Fe+Mn)/Ti > 20 $\pm$ 5 ise hidrotermal sıvı etkisi var
BK-21	10,1	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	10,4	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-20	8,9	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-19	9,5	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,7	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-18	8,8	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-17	10,2	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	10,4	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-16	7,1	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	7,3	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-15	10,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	10,3	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-14	6,8	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	7,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-13	6,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	6,2	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-12	8,8	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,1	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-11	6,7	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	6,9	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-10	10,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	10,2	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-9	11,9	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	12,2	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-8	7,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	7,2	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-7	9,4	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,6	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-6	10,3	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	10,5	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-5	8,8	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-4	13,7	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	14,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-3	7,2	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	7,4	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-2	9,0	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,3	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
BK-1	10,7	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	10,9	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.
Ortalama	9,1	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.	9,3	Hidrotermal sıvı etkisi yoktur.

4.1.10 Plaeo-hidrokinamik olaylar

Teng vd. (2005) ve Zhao vd. (2016), zirkon mineralinde (ZrSiO₄) bulunan detritik Zr elementinin sığ su ortamında ve Rb elementinin ise yüksek enerjili derin sulu ortamda

çökeldiğini, dolayısıyla Zr/Rb oranının çökeltme ortamındaki suyun derinliği hakkında bilgi verdiğini, Zr/Rb<2,0 ise zayıf paleohidrokinamik etkiyi ve Zr/Rb oranı 2,0-5,0 arasında ise güçlü paleohidrokinamik etkiyi gösterdiğini belirtmiştir.

İncelenen bitümlü kayaç örnekleri için Zr/Rb oranları incelendiğinde, örneklerin tümünde “zayıf paleo-hidrokinamik kuvvetin” (ortama Zr/Rb: 1,2) etkili olduğu yani ortamın sığ su olduğu görülmektedir (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17 Zr/Rb oranına göre paleo-hidrokinamik kuvvet (Teng vd. 2005, Zhao vd. 2016)

Örnek no	Zr (ppm)	Rb (ppm)	Zr/Rb	Paleo-Hidrokinamik Durum
BK-21	55,3	47,0	1,2	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-20	68,7	63,8	1,1	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-19	51,6	49,1	1,1	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-18	56,1	49,3	1,1	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-17	103,8	81,4	1,3	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-16	51,7	40,4	1,3	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-15	48,3	50,5	1,0	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-14	56,0	52,5	1,1	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-13	61,7	61,5	1,0	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-12	51,7	50,1	1,0	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-11	50,0	45,8	1,1	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-10	53,9	34,0	1,6	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-9	52,1	46,3	1,1	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-8	65,9	65,2	1,0	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-7	48,7	41,0	1,2	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-6	40,1	24,5	1,6	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-5	53,3	37,7	1,4	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-4	48,4	47,1	1,0	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-3	51,4	39,8	1,3	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-2	41,1	41,7	1,0	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
BK-1	44,4	36,4	1,2	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet
Ortalama	55,0	47,9	1,2	Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet

4.1.11 Paleo-iklim incelemeleri

Çalışma sahasındaki tortulların günlenme geçmişini değerlendirebilmek için paleoiklim çalışmalarında Si-Al oksitlerin zenginleşmeleri ve feldispatların bozunmasına göre günlenme indeksi, Kimyasal Alterasyon İndeksi (CIA), Bileşimsel Değişkenlik İndeksi (CIV), Kimyasal Günlenme İndeksi (CIW), Plajiyoklaz Alterasyon İndeksi (PIA), Parker Günlenme İndeksi (WIP) ve Vogt Rezidüel İndeksi (V) ile Sr/Cu, Fe/Mn, Th/U ve Rb/Sr

oranları kullanılmıştır. Paleoiklim; sucul ortamlardaki verimliliğe, oksidasyon redüksiyon gelişimlere, suların alkali asit ve tuzluluk oranına ve OM bolluğuna ilişkin bilgi verir. Zhang vd. (2011), çökelim ortamına yönelik dönemin hava koşulları hakkında bilgi veren paleoiklimin, genellikle alterasyonu, sediment taşınmasını ve kaynak kayaların bileşimini etkilediğini belirtmiştir. Paleoiklim, sucul ortamların birincil verimliliğini, OM üretimini ve zenginleşmesini, alkalinite, asitlik, tuzluluk ve oksitlenme/indirgenme koşulları gibi ortam şartlarını etkiler. Paleoiklim, çökelim ortamında jeolojik tarihte belirli bir dönemin iklim koşullarını anlamamıza ve kaynak alan araştırması yapılmasına olanak sağlar (Mondal vd. 2012, Madhavaraju vd. 2015b, Madhavaraju vd. 2016, Ramachandran vd. 2016). Jia vd. (2013a) ve Sun vd. (2013b) tarafından çözünmüş besin olan fosfat ve nitrat gibi malzemelerin, göle/deniz gibi sucul ortamlara yüksek miktarda tatlı su akışı ile terrijen tortullarla birlikte taşındığı, böylece sucul ortamda algal gibi canlı yaşamın arttığı, aynı zamanda sucul ortamın su seviyesinin artmasıyla havzanın çöktüğü ve su kütleindeki oksijeninin canlılar tarafından hızlı bir şekilde tüketildiği, indirgen koşulların oluşması ile tabandaki OM'nin korunumunun arttığı ve tüm bu süreçlerin palaeoiklim koşullarından etkilendiği ortaya konulmuştur. Paleoiklim-su tuzluluğu ilişkisi incelemelerine göre ılık ve nemli iklimler tatlı suları, kuru ve sıcak iklimler tuzlu suları ve hafif kuru ve sıcak iklimler ise acı suları gösterdiği belirtilmiştir.

4.1.11.1 Si-Al oksitlerle-feldispat bozuşması ile ilişkili günlenme indeksi

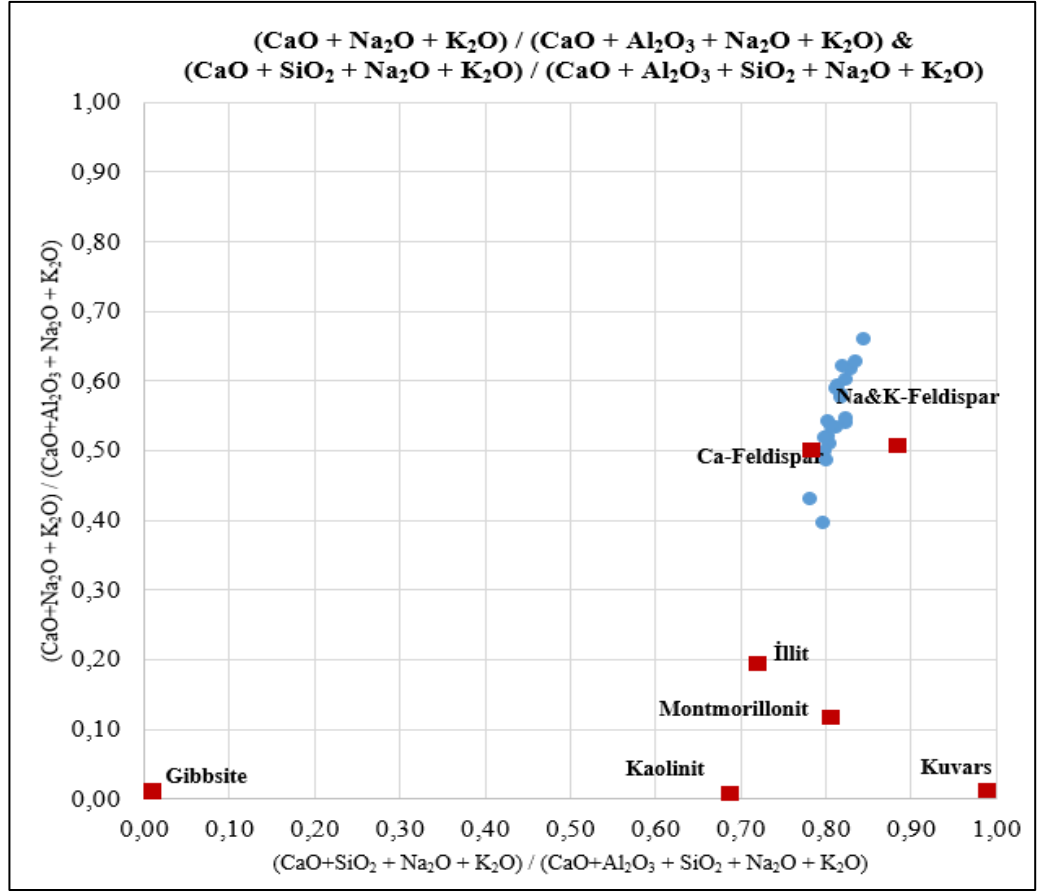
Mostradaki kayaçların yüzeyde atmosfere maruz kalan kısımlarının veya minerallerinin iklim değişiklikleri nedeniyle altere olması/ayrışması/bozuşması sonucu fiziksel veya kimyasal değişim olur. Goldich (1938)'e göre, minerallerin söz konusu şartlara adaptasyon seviyesinin, oluşum koşullarından bağımsız bir özellik arz ettiğini öne sürülmüştür. Nesbitt ve Young (1982, 1984)'e göre üst kabuğun feldispatlar ve volkanik camlar daha yoğundur. Feldispatlar kimyasal günlenmeye maruz kaldığında killere dönüşür. Roy vd. (2008), tortullar tarafından günlenme kayıtlarının tutulduğunu ve araştırmalar sonucunda tortulun orijinal hali ile ayrışmaya neden olan günlenme koşullarına yönelik bilimsel veriler elde edilebileceğini ifade etmiştir. Çok soğuk ve kurak iklim şartlarındaki günlenme indekslerinde duraylı olmayan mineraller

bozuşmaya/ayrışmaya karşı duraylı davranamazken, sıcak ve nemli iklimlerde ise şiddetli günlenmenin olmadığı durumlarda detritik kökenli elementler iklim koşullarına yönelik bilgiler vermektedir. Piroksen, amfibol, olivin ve Ca-plajiolaz mineralleri yüksek sıcaklıklarda kristalleşirken, kimyasal günlenme etkisi altında daha düşük sıcaklıktaki ortamlarda kristalleşebilen Na-plajiolaz, K-feldispat, kuvars (SiO_2) ve muskovit mineralleri ise daha az duraylıdır. Günlenme indeksinde tortulların çökeliminden önceki günlenme derecesini belirlemek amacıyla aşağıda belirtilen formüller ile kullanılır (Nesbitt ve Young 1982).

Y ekseninde; $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$

X ekseninde; $(\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$

İllit ve kaolenit gibi kil mineralleri feldispatların ayrışması ile oluşur. Günlenme indeksi süresince, X eksen silisyum (Si) ve alüminyum (Al) oksitleri (örneğin kuvars, gibsit, kaolenit) içeren fazların zenginleşme derecelerini temsil ederken, Y eksen ise feldispatların alterasyonu sonucu oluşan ikincil kil minerallerine (smektit, illit ve kaolenit gibi) yönelik bir transformasyonu ifade etmektedir. İncelenen örneklerin, Ca-Feldspar ve Na-K Felspar arasında Ca-Feldspar alanına daha yakın bölgede kaldıkları görülmektedir (Şekil 4.73). Bu veriler ise incelenen örneklerde XRD sonuçlarındaki feldispat varlığı ile örtüşmektedir (Çizelge 4.23 ve Şekil 4.84-4.110).



Şekil 4.73 İncelenen örneklerin Günlenme İndeksindeki dağılımı (Nesbitt ve Young 1982)

4.1.11.2 Kimyasal Değişme İndeksi (CIA)

Araştırmacılar tarafından Kimyasal Değişme İndeksi (CIA), genellikle sedimanter dönemdeki paleoiklimi ve paleoklimatik şartları yansıtacak şekilde değerlendirilmiştir. Kimyasal günlenme, silikatlı tortulların element jeokimyasal yapısını ve minerolojisini etkiler. Nesbitt ve Young (1982)'ye göre, yüksek CIA verilerinde Al^{+} ve Ti^{+} iyonlarının değişmediğini ve kararsız Ca^{+2} , K^{+} ve Na^{+} katyonlarının ise taşındığını belirtilmiştir. Düşük CIA değerleri, serin-kurak ortamlarda kimyasal alterasyonun çok düşük olduğunu gösterir. CIA, plajiyoklas ve potasyum feldispatların kil minerallerine doğru ilerleyen alterasyonunun derecesini yansıtmaktadır. Günlenme süresince killeri oluşturan Al ve Si oluşurken feldispatta yer alan Ca, K ve Na solüsyona girer. CIA değerinin yükselmesi ile Ca, K ve Na miktarları düşer (Nesbitt and Young 1989, Bai vd. 2015, Li vd. 2017). Li vd.

(2017)'ye göre CIA değerleri baz alınarak belirlenen iklim koşulları izelge 4.18'de verilmiştir.

Cox vd. (1995)'e göre CIA aşağıda belirtilen formüller ile hesaplanır.

$$CIA = 100 \times [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)]$$

CaO* silikattaki CaO anlamına gelir ve apatit içeriğini değiştirmek için aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır

$$CaO^* = CaO - [(10/3) \times P_2O_5]$$

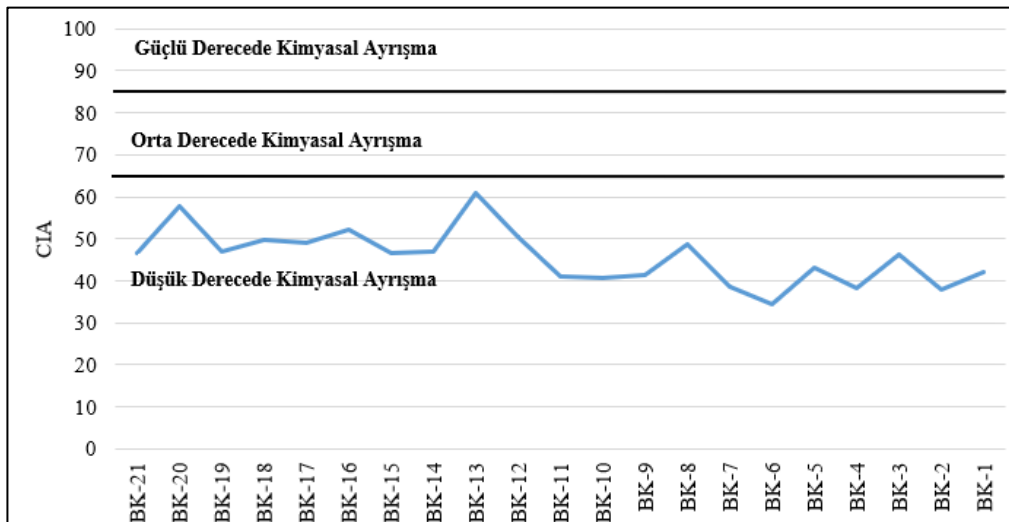
Çizelge 4.18 CIA değerlerine göre iklim koşulları (Li vd. 2017)

CIA Değeri	İklim Koşulu
50–65	kelme sırasında düşük kimyasal ayrışma ile soğuk ve kuru iklim
65–85	çökelme sırasında ılımlı kimyasal ayrışma ile sıcak ve nemli iklim
85–100	çökelme sırasında güçlü kimyasal ayrışma ile sıcak ve nemli iklim

Çizelge 4.18'e göre yapılan değerlendirmede, CIA değerlerinin ortalaması 45,7 olup 34,4-60,9 arasında değişkenlik göstermektedir. $50 < CIA < 65$ arasında kalan değerler “kelme sırasında düşük kimyasal ayrışma ile soğuk ve kuru iklim” koşullarını yansıtmakta olup $CIA < 50$ değerleri değerlendirmeye alınamamıştır (izelge 4.19 ve şekil 4.74).

Çizelge 4.19 İncelenen örneklerin CIA değerlerine göre iklim koşulları (Nesbitt ve Young 1989, Cox vd. 1995, Bai vd. 2015, Li vd. 2017)

Örnek No	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	CaO*	CIA	İklim Koşulu
BK-21	2,16	10,6	0,07	1,76	8,51	8,28	46,50	-
BK-20	3,4	13,34	0,13	1,77	4,98	4,55	57,86	Çökelme sırasında düşük kimyasal ayrışma ile soğuk ve kuru iklim
BK-19	2,73	10,89	0,07	1,88	7,91	7,68	46,99	-
BK-18	3,22	11,47	0,08	1,56	7,15	6,88	49,58	-
BK-17	3,48	13,07	0,19	1,93	8,86	8,23	48,94	-
BK-16	4,08	11,95	0,13	1,35	5,89	5,46	52,33	Çökelme sırasında düşük kimyasal ayrışma ile soğuk ve kuru iklim
BK-15	3,96	11,71	0,14	1,69	8,21	7,74	46,65	-
BK-14	4,15	12,43	0,09	1,65	8,53	8,23	46,98	-
BK-13	4,77	14,25	0,07	1,88	2,7	2,47	60,98	Çökelme sırasında düşük kimyasal ayrışma ile soğuk ve kuru iklim
BK-12	4,9	12,95	0,08	1,48	6,61	6,34	50,44	Çökelme sırasında düşük kimyasal ayrışma ile soğuk ve kuru iklim
BK-11	4,6	11,55	0,09	1,37	11,01	10,71	40,91	-
BK-10	4,57	10,76	0,17	1,2	10,59	10,02	40,52	-
BK-9	4,12	11,38	0,11	1,42	10,88	10,51	41,48	-
BK-8	4,88	13,55	0,1	2,02	7,78	7,45	48,57	-
BK-7	3,85	10,38	0,06	1,26	11,65	11,45	38,53	-
BK-6	3,48	8,49	0,12	0,89	12,23	11,83	34,39	-
BK-5	4,53	11,01	0,16	1,2	9,31	8,78	43,15	-
BK-4	3,88	10,61	0,06	1,43	12,13	11,93	38,10	-
BK-3	4,02	10,35	0,13	1,36	7,12	6,69	46,17	-
BK-2	3,09	8,7	0,13	1,47	10,23	9,80	37,73	-
BK-1	4,33	11,03	0,07	0,94	10,11	9,88	42,14	-



Şekil 4.74 Kimyasal Alterasyon İndeksi (CIA) dağılımı

4.1.11.3 Bileşimsel Değişkenlik İndeksi (ICV)

Orijinal bileşimde, sirkülasyon yatağından temin edilen ince taneli kırıntılı kayaç üzerindeki değişimi dikkate alındığında, öncelikle devridaim çökelimin devam edip etmediğini belirlemek amacıyla “Bileşimsel Değişkenlik İndeksi (ICV)” tüm oksit konsantrasyonlarıyla, moleküler oranlarda hesaplanır. Formüller aşağıda belirtilmiştir (Cullers ve Podkovyrov 2000, Li vd. 2017):

$$ICV = (Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO^* + MgO + MnO + TiO_2)/Al_2O_3.$$

Silikat içindeki CaO'yu temsil eden CaO* aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$CaO^* = CaO - [(10/3) \times P_2O_5]$$

ICV >1 ise örnekler daha yoğun kil içerikli olup bunların tortul yeniden dolaşımı etkisi altında daha az kaldığına işaret eder. ICV <1 ise örnekler daha az kil içerikli olup kuvvetli iklim koşullarından fazlaca etkilenen tortul geri dönüşümüne daha yoğun maruz kaldıklarına işaret eder (Cullers ve Podkovyrov 2000, Li vd. 2017). İncelenen örneklerin ICVort: 2,17 ve ICV>1 olduğu, ICV değerlerine göre yüksek kil içerikli olduğu ve bitümlü kayaçların özellikle kil çökelimine uygun olan enerjisi düşük su koşullarında çökeldikleri, çalışma sahasındaki bitümlü şeyllerdeki kil yoğunluğunun da bu durumu desteklediği anlaşılmıştır (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.20 ICV oranlarına göre kil içeriği ve ortam enerjisi değerlendirmesi (Cullers ve Podkovyrov 2000, Li vd. 2017)

Örnek No	ICV	Kil Oranı ve Su Dolaşımı
BK-21	2,06	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-20	1,52	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-19	2,05	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-18	1,94	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-17	2,04	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-16	1,64	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-15	1,92	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-14	1,82	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-13	1,20	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-12	1,79	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-11	2,29	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-10	2,51	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-9	2,56	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-8	1,79	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-7	2,70	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-6	3,30	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-5	2,30	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-4	2,97	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-3	2,03	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-2	2,78	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı
BK-1	2,42	Yüksek kil içeriği ve enerjisi düşük su ortamı

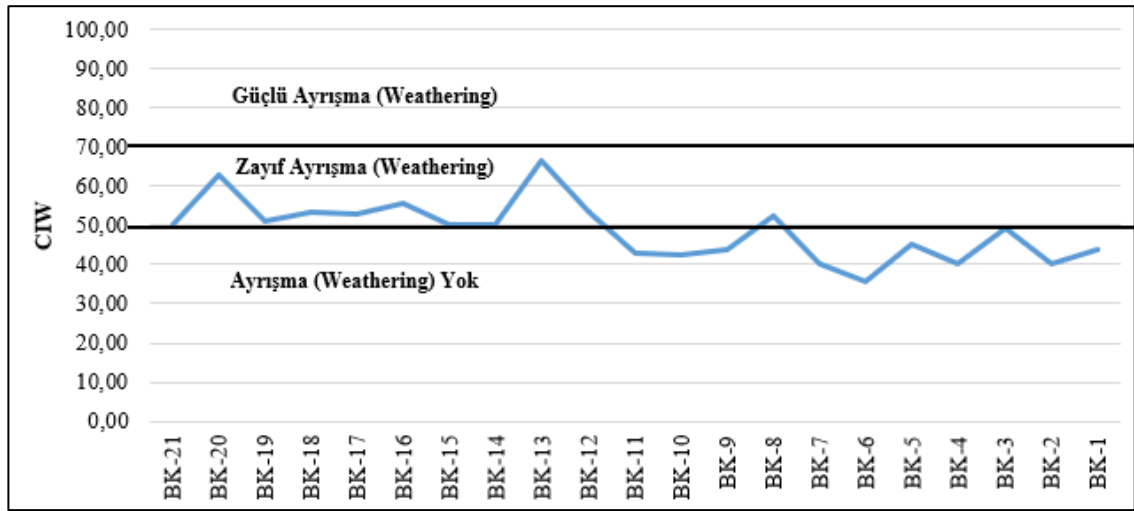
4.1.11.4 Kimyasal günlenme indeksi (CIW)

Harnois (1988)'in geliştirdiği Kimyasal Günlenme İndeksi (CIW), feldispatların killere dönüşümü hakkında bilgi verir (Nesbitt ve Young 1984, 1989, Maynard vd. 1995). CIW, CIA'ya benzer olmakla beraber sadece CIA denkleminde farklı olarak K_2O CIW denkleminde çıkarılmıştır (Harnois 1988).

$CIW = 100 \times [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)]$ ile hesaplanır (Sadece silikat fraksiyonundaki CaO içeriğini yansıtan CaO^* miktarıdır).

Fedo vd. (1995), günlenmeye uğramış potasik granitlerde ve smektitte Kimyasal Günlenme İndeksi (CIW) değerinin yaklaşık 80 olduğunu, buna karşın taze potasyum

feldispat, kaolinit, illit ve gibsitin CIW değerinin 100'e yakın olduğunu ortaya koymuştur. CIW 50'den küçükse günlenmenin olmadığını, $50 < CIW < 70$ ise zayıf günlenme etkisini ve CIW değerlerinin 100 değerlerine kadar artması ise güçlü kimyasal günlenme etkisi altında kaldığını gösterir. İncelenen BK-21-BK-12 arasındaki örneklerde ve BK-8 örneğinde zayıf ayrışma görülürken, diğer örneklerin günlenmeye/ayrışmaya maruz kalmadığı görülmektedir (Şekil 4.75).



Şekil 4.75 Kimyasal Günlenme İndeksi (CIW) dağılımı

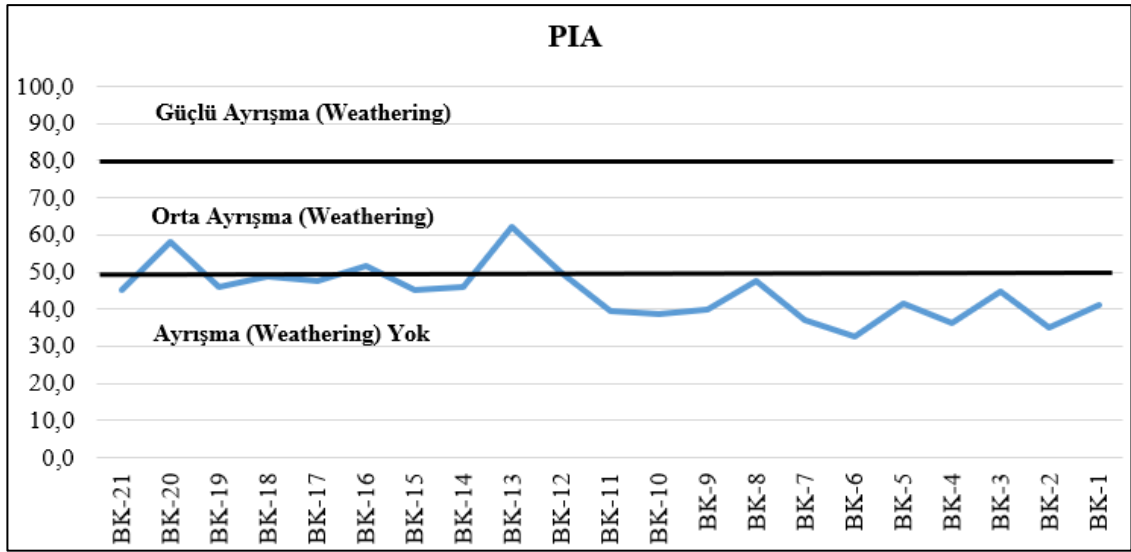
4.1.11.5 Plajiyoklaz alterasyon indeksi (PIA)

Fedo vd. (1995), CIW yerine Plajiyoklaz Alterasyon İndeksi (PIA) denklemini geliştirmiş olup sadece silikat kayaçlarında yaygın olarak bulunan ve düzenli bir şekilde çözünen plajiyoklasların günlenmesi sırasında kullanıldığını belirtmiştir. Fedo vd. (1995)'e göre PIA değerinin taze kayaçlarda 50 değerine kadar yükselebilmekte ve kaolinit, gibsit ve illit kil minerallerinde ise bu değerler 100'e kadar ulaşabilmektedir.

$PIA = 100 \times [(Al_2O_3 - K_2O)/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)]$ formülü ile hesaplanır (Fedo vd. 1995).

$PIA < 50$ ise bozuşmamış kayaçları ve 100'e kadar artması ise günlenme maruziyet etkisinin yükseldiğine işaret eder. İncelenen sadece üç örneğin (BK-20, BK-16 ve BK-13) orta derecede ayrışmaya maruz kaldığı, geri kalan diğer örneklerin ise günlenmeden

etkilenmediği görülmektedir (Şekil 4.76).



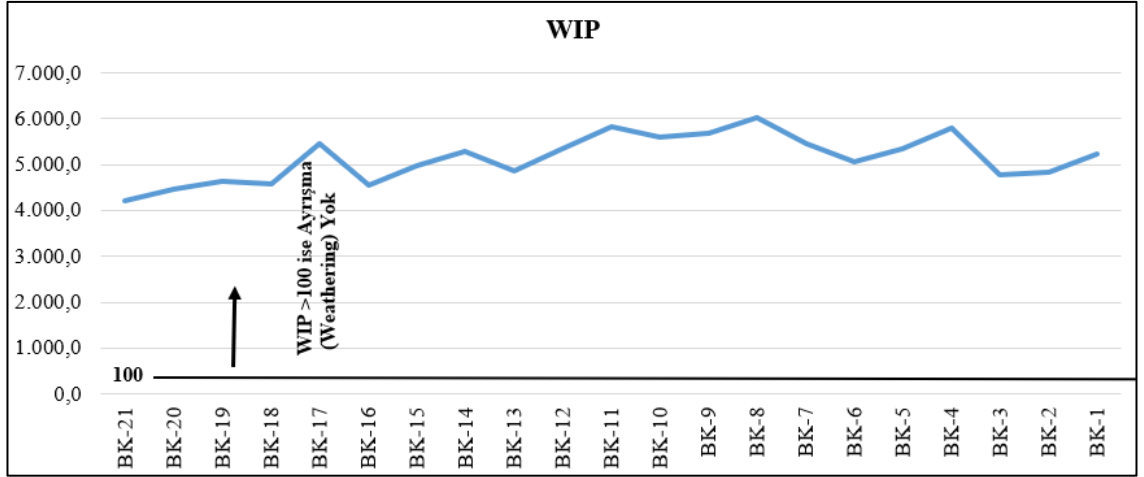
Şekil 4.76 Plajiyoklaz Alterasyon İndeksi (PIA) dağılımı

4.1.11.6 Parker günlenme indeksi (WIP)

Parker günlenme indeksi (WIP), silikatlı kayalar için kullanılır ve Al'nin mobil olmasına sağlar ve denklemde sadece Ca, Na, Mg ve K içeren alkali-alkalin toprak metalleri bulmayı hedefler (Parker 1970). Al, ayrışma sırasında nispeten sabit kaldığı için bu formülde yer almamıştır. Mobil elementler azalmışsa, ayrışma fazladır.

WIP = $100 \times [(2Na_2O/0,35) + (MgO/0,9) + (2K_2O/0,25) + (CaO/0,7)]$ formülü kullanılır.

Paydadaki sayılar ise bu elementlerin ayrışma sırasında mobil olma oranlarına göre verilmiş normalize edici katsayılarıdır. WIP, 100'den büyük olması durumunda günlenmenin olmadığına, WIP'in sıfıra kadar azalması ise günlenmenin arttığına işaret eder. İncelenen örneklerin WIP değerlerinin 100'den büyük olması nedeniyle günlenmeye maruz kalmadıklarını göstermektedir (Şekil 4.77).



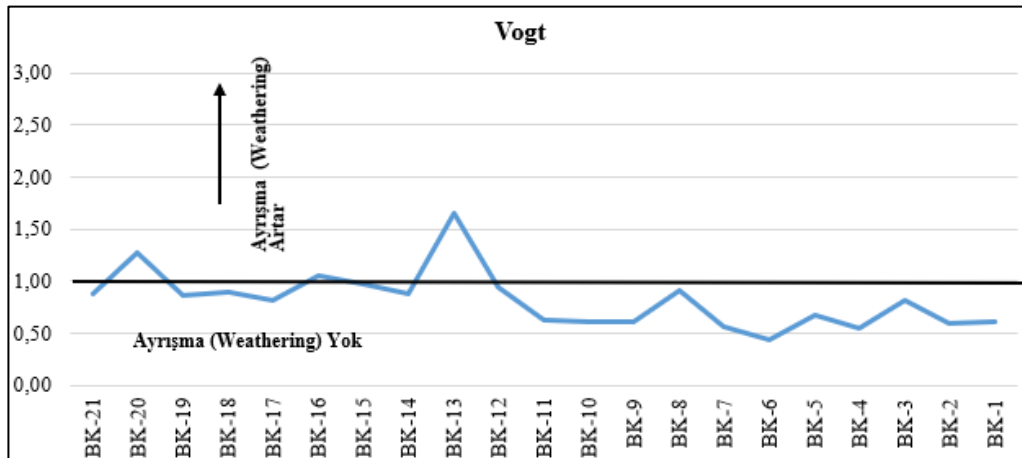
Şekil 4.77 Parker Gürlenme İndeksi (WIP) dağılımı

4.1.11.7 Vogt rezidüel indeksi (V)

Özellikle killerin gürlenme derecesini belirlemek ve rezidüel sediman olgunlaşmasını değerlendirmek için Vogt rezidüel indeksi kullanılır (Vogt 1927).

$V = (Al_2O_3 + K_2O) / (MgO + CaO + Na_2O)$ formülü ile hesaplanır.

$V < 1$ ise gürlenmenin görülmediğine, $V > 1$ ise gürlenme artışı göstermektedir. İncelenen sadece üç örneğin (BK-20, BK-16 ve BK-13) ayrışmaya maruz kaldığı, geriye kalan diğer örneklerin ise gürlenmeden etkilenmediği görülmektedir (Şekil 4.78).



Şekil 4.78 Vogt Rezidüel İndeksi (V) dağılımı

4.1.11.8 Sr/Cu oranına göre paleoiklim

Bozuşmuş/ayırışmış kayaçlarda stronsiyum (Sr) genellikle yüksek aktivite gösterir ve sucul ortamlardaki suların tuzluluğunu artırıcı özellik taşır. Cu^{+2} değerlikli sulfofil bir element olup Cu_2S 'ye yükseltgenirken organikçe zengin ortamlarda ise indirgenir ve sıcak ve nemli ortamlarda depolanır. Sr/Cu oranı incelenen havzadaki paleo-iklimi analiz etmede yaygın olarak kullanılır (Chen vd. 1999, Liang vd. 2015, Wang vd. 2017, Fu vd. 2018).

Sr miktarının sedimentteki artışı, ortamdaki dolomitik çamurtaşlarındaki fazdan ziyade, fosfatik nodüller ile ilgilidir. Fosfat nodüllerinin oluşumu ile fosfat biriktirme dönemi birbiri ile ilişkili olup genellikle denizel ortam koşullarında upwellinge işaret eder. Sr, yüksek aktiviteye sahip olup altere ve bozuşmuş kayaçtan kolayca çözülür ve yüksek Sr konsantrasyonu çoğunlukla denizel etkinin olmadığı karasal alandaki gölsel ortamın sıcak-kurak iklim etkisinden dolayı göl suyunun buharlaşarak tuzlanması anlamına gelebilir (Couch 1971). Sr ve Cu konsantrasyonları açık deniz mesafesi ve su derinliği tarafından etkilenir. Liu vd. (2007b) tarafından düşük Sr/Cu oranının sıcak-nemli bir iklime ve yüksek Sr/Cu oranlarının da sıcak-kurak iklime işaret ettiği belirtilmiştir. Çizelge 4.21'de Sr/Cu değerlerine göre iklim koşulu sınıflandırılması verilmiştir.

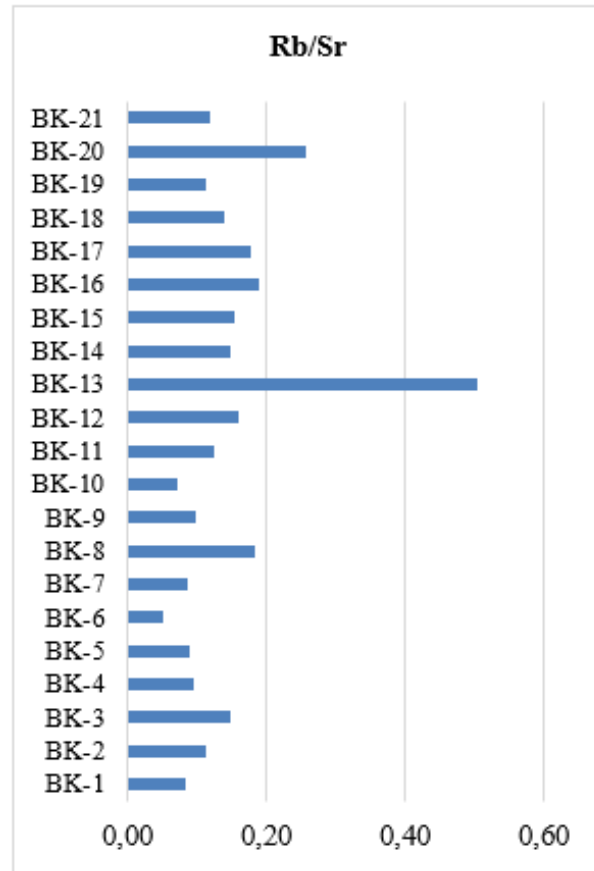
Çizelge 4.21 Sr/Cu oranlarına göre iklim koşulları (Wignall ve Twitchett 1996, Wang vd. 2017, Fu vd. 2018)

Sr/Cu Değeri	Paleoiklim Koşulu
$>10,0$	Sıcak ve Kurak iklim
$5,0 - 10,0$	Yarı kurak ve yarı nemli iklim
$<5,0$	Sıcak ve nemli iklim

İncelenen örneklerin Sr/Cu oranlarına göre paleoiklim değerlendirmesinde örneklerin yarısından fazlası (12 adet), çökelmeleri esnasında $\text{Sr/Cu} > 10,0$ olması nedeniyle “Sıcak ve kurak iklim” koşullarının hakim olduğuna işaret etmektedir. Çalışma sahasında çökelim ortamında hakim sıcak ve kurak iklim koşulları yaşanırken, 7 adet örneğin ise $5,0 < \text{Sr/Cu} < 10,0$ olmasından dolayı çökelim ortamının zaman zaman “Yarı kurak ve yarı nemli iklim” geçişli koşulları yansıttığı görülmektedir (Çizelge 4.3 ve 4.20 ve Şekil 4.79).

Chen vd. (1999)'a göre Ca içeren minerallerin K içeren minerallere kıyasla daha yüksek çözünürlüğe sahip olması nedeniyle, kimyasal ayrışma süreçlerinde Ca ve Sr kolaylıkla mobil hale gelir. Sr, sulu çözeltiye hızlı bir şekilde geçerek öncelikle otojenik karbonat fazlarına dahil olur veya OM yüzeylerine adsorblanarak göl ortamına taşınır. Bu nedenle, Chen vd. (1999) ve Fu vd. (2018)'e göre yüksek çökelim ve yoğun ayrışma şartlarının baskın olduğu nemli iklimlerde Sr'nin uzaklaştırılması kolaylaşır ve gölsel tortullarda yüksek Rb/Sr oranlarına yol açarken, sıcak ve kuru iklimlerde ise Rb/Sr oranları nispeten daha düşük kalır.

İncelenen örneklerde Rb/Sr oranının ortalama değeri 0,15 olup 0,05-0,50 arasında değişmektedir. Bu durum bitümlü kayaçların çökelişi sırasında hüküm süren sıcak ve kurak iklim nedeniyle **Rb/Sr** oranının önemli ölçüde düştüğünü göstermektedir (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.80).

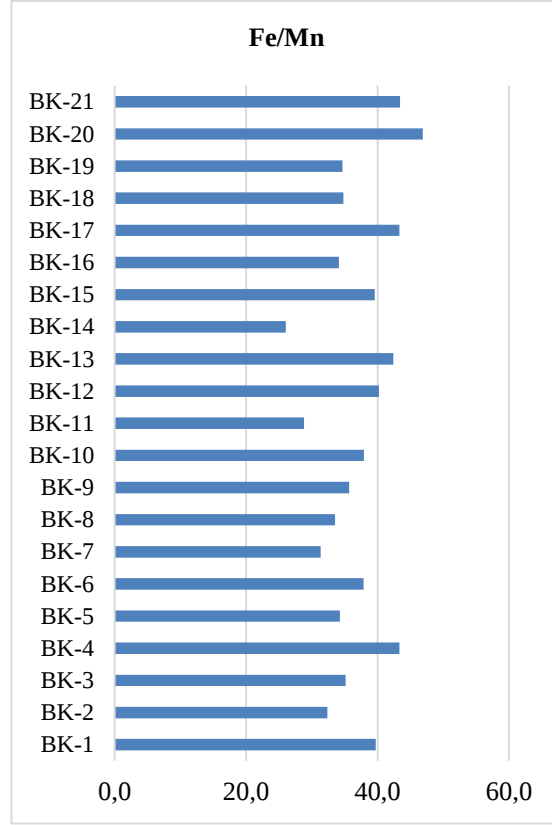


Şekil 4.80 Rb/Sr oranları dağılımı

4.1.11.10 Fe/Mn oranına göre paleoiklim

Yan vd. (2021), Mn konsantrasyonunun sıcak ve kurak iklimlerdeki su ortamlarında genellikle yüksek olduğunu ve nispeten ılık-nemli iklim ortamlarında Fe'nin koloidal demir hidroksitlerden hızla çöktüğünü ve bu seviyelerde ise Mn içeriğinin ise düşük olduğunu belirtmiştir. Reheis (1990), Fe/Mn ve Mg/Ca oranlarının paleoiklim koşullarını yorumlamak amacıyla kullanılabileceğini öne sürmekle birlikte, Fe/Mn oranlarının su kolonu redoks şartlarından da önemli ölçüde etkilenebileceğini vurgulamıştır. Poulton ve Raiswell (2002)'ya göre Mn, sıcak-kurak iklimlerde çökelen sedimentlerde birikme eğilimi yüksekken, ılıman-nemli iklimlerde çökelen sedimentlerde ise bu eğilim daha düşük olabilir. Ancak, ılıman-nemli iklimlerde daha yoğun kimyasal ayrışma yaşandığından, Fe ayrışmış sedimentler içerisinde tutulabilir. Sonuç olarak, Reheis (1990)'a göre Fe/Mn oranlarının yüksekliği sıcak ve nemli bir iklimle, Fe/Mn oranlarının düşüklüğü ise sıcak ve kurak bir iklimle ilişkilidir.

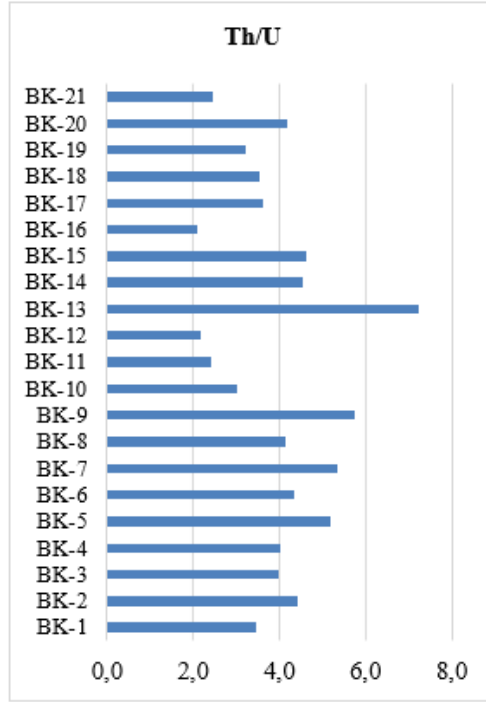
Yan vd. (2021), ortamdaki şeyl birimlerinde $Fe/Mn > 1$ ise sıcak ve nemli iklimlere, $Fe/Mn < 1$ ise sıcak ve kurak iklimlere işaret ettiği belirtmiştir. İncelenen örneklerde ortalama değeri 36,9 olup 26,0-46,9 arasında değişmekte olup Fe/Mn oranlarının > 1 olması nedeniyle havzada paleoiklimin oldukça sıcak ve nemli olduğu ortaya konulmuştur (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.81).



Şekil 4.81 Fe/Mn oranları dağılımı

4.1.11.11 Th/U oranına göre paleoiklim

Xu vd. (2021), düşük Th/U (<1) oranlarının sıcak ve kurak iklime, yüksek Th/U oranlarının (>1) ise sıcak ve nemli iklime işaret ettiğini belirtmiştir. İncelenen örneklerde Th/U oranının ortalama değeri 4,0 (2,1-7,2 arasında değişmekte) olup Th/U oranı >1 olması nedeniyle paleoiklimin oldukça sıcak ve nemli olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.82).



Şekil 4.82 Th/U oranları dağılımı

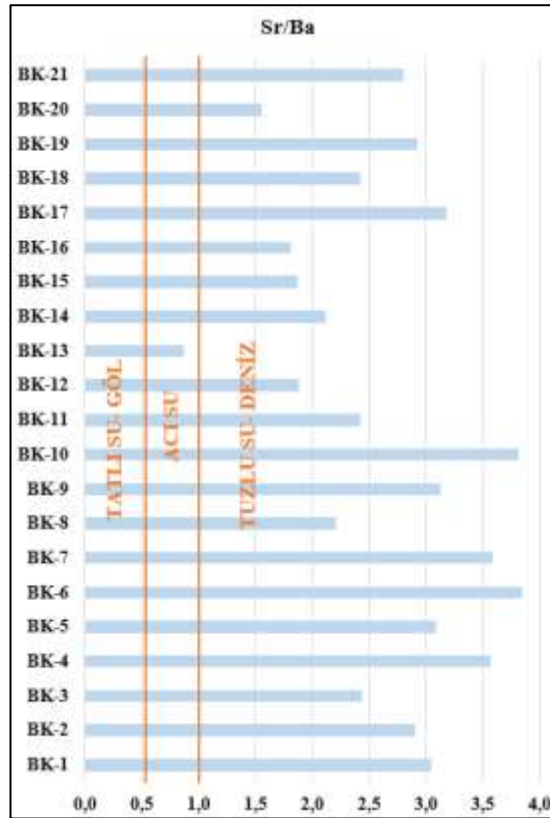
4.1.12 Paleo-tuzluluk incelemeleri

Çeşitli sedimanter ortamlarda toprak alkali element olan Sr ve Ba benzer ve ayrışan kimyasal özelliklere sahiptir. Şöyle ki, kil minerali, kolloid veya OM tarafından adsorbe eğiliminde olan Ba'nın iyon yarıçapı daha büyük olup nispeten daha düşük bir çözünürlüğe sahiptir. Sulu ortamda tuzluluk arttıkça öncelikli olarak Ba çökelirken, Sr ise sudaki tuzluluk artışı yeterli ve belirli bir miktarda ise çökelir. Bu nedenle, pek çok araştırmacı Sr/Ba oranlarından yararlanarak göl ve denizel havzalardaki paleo-su tuzluluklarını yorumlanmıştır (Couch vd. 1971). Dai vd. (2020), Sr/Ba oranları >1 ise sıcak ve kurak iklimi, Sr/Ba oranları < 1 ise nemli iklim koşullarını gösterdiğini belirtmiştir. Ba, kil mineralleri içerisindeki kolloyit ve OM'leri absorbe eder. Ba artışıyla ilk olarak tuz çökelirken yüksek tuz aktivitesine bağlı olarak Sr'de çökelir ve bu yüzden su tuzluluğu Sr/Ba oranına göre yorumlanır. $Sr/Ba > 1$ ise tuzlu su ortamını, $Sr/Ba < 1$ tatlı su ortamını gösterir (Couch vd. 1971). Deng ve Qian (1993), yüksek Sr/Ba oranının yüksek tuzluluğa sahip denizel ortama, düşük Sr/Ba oranının da tatlı sulu göl ortamına işaret ettiği ifade edilmiştir (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22 Sr/Ba oranına göre sudaki tuzluluğun değişimi (Deng ve Qian 1993)

Sr/Ba oranı	Su Tuzluluğu
< 0,6	Tatlı su, göl
0,6 – 1,0	Acı su, Geçiş suyu
> 1,0	Tuzlu su, deniz

İncelenen örneklerdeki Sr/Ba oranları ortalaması 2,64 olup, ortalama Sr/Ba oranı >1 olması nedeniyle sıcak ve kurak iklim koşullarında sadece BK-13 numaralı örneğin (Sr/Ba: 0,9) acı sulu ortamı gösterdiği bu örnek dışında kalan örneklerin tamamının ise denizel tuzlu sulu ortama işaret ettiği anlaşılmıştır (Çizelge 4.3 ve 4.22 ve Şekil 4.83).



Şekil 4.83 Sr/Ba oranına göre plaeotuzluluk

4.1.13 İnorganik jeokimya açısından litoloji, çökelim ortamı ve tektonik ilişkinin değerlendirilmesi

4.1.13.1 İncelenen örneklerin XRD analizleri

Chamley (1989)'a göre kayaçların temel yapı taşı olan mineraller; doğal olarak oluşmuş, genellikle inorganik, kimyasal formüle sahip ancak mekanik olarak farklı bileşiklere ayrılamayan homojen yapıda, kristalli ve katıdır. Kaolinit, smektit, klorit, illit veya bunların karışımından oluşan killer kayaçlarda saçınımlı veya tabakalı kesif bir şekilde bulunabilir. Kil mineralleri, x ışınları altında diferansiyel termik analiz/elektron mikroskopu ile tanımlanabilir.

Kireçtaşları; dolomit, aragonit ve kalsit gibi karbonat yapıcı minerallerden oluşur. Dolomit içeriği yaşlı karbonatlı kayaçlarda artarken, çok yaşlı karbonat kayaçlarda ise çok düşük miktarda birincil artık kalsitler yer alır. Şeyl kayaçlarında ise mikalar ve feldispatlar en yoğun kil mineralleri olarak yer alır.

Özellikle killer için tüm kayaç içerisindeki güvenilir bir mineral tanımlaması için X-ışınları difraksiyonu (XRD) kullanılır.

Morse (2005), sedimentlerde karbonat baskın minerallerin varlığının, sık su karbonatlı çökelim ortamlarının egemenliğine işaret ettiğini belirtmiştir. Yang (1988), Chamley (1989) ve Wilson (1999)'a göre kil minerali topluluklarındaki farklılıklar temel olarak iklimsel faktörler ve jeolojik ortamlar tarafından kontrol edilmekte olup, ana kayaların hem fiziksel hem de kimyasal ayrışma ürünlerini killer kaynak olarak değerlendirilir. Fiziksel ayrışma kayaların daha düşük boyutlu parçalanmasını sağlarken, kimyasal ayrışma ise yeni mineral fazlarının oluşumuna yol açan iyonların açığa çıkmasını sağlar.

Galan ve Ferrell (2013), kaolinit kilinin çoğunlukla sıcak ve nemli iklim şartlarında yüksek hidrolizi gösteren monosialitik pedojenez bölgelerinde bulunduğunu, illit ve klorit killerinin primer mineraller olduğunu, göreceli kuru iklim şartları altında sınırlı hidrolizi veya ana kayanın erozyonuyla oluştuğunu, smektit kilinin ise pedojenik süreçlerde ikincil

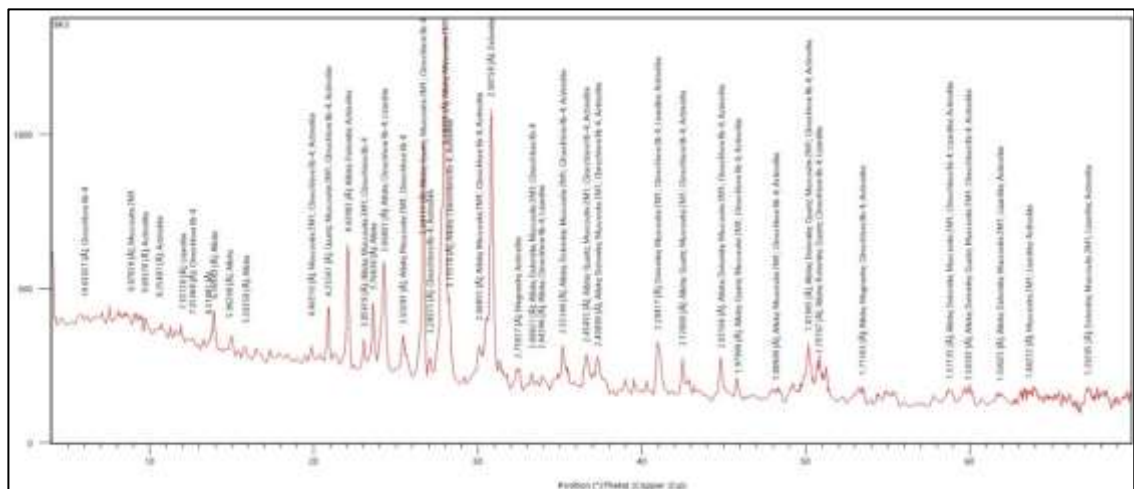
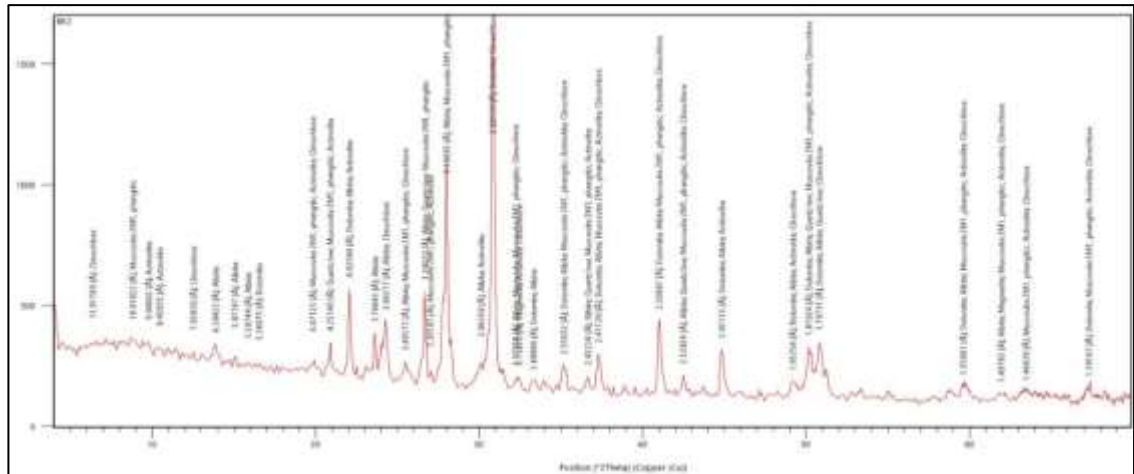
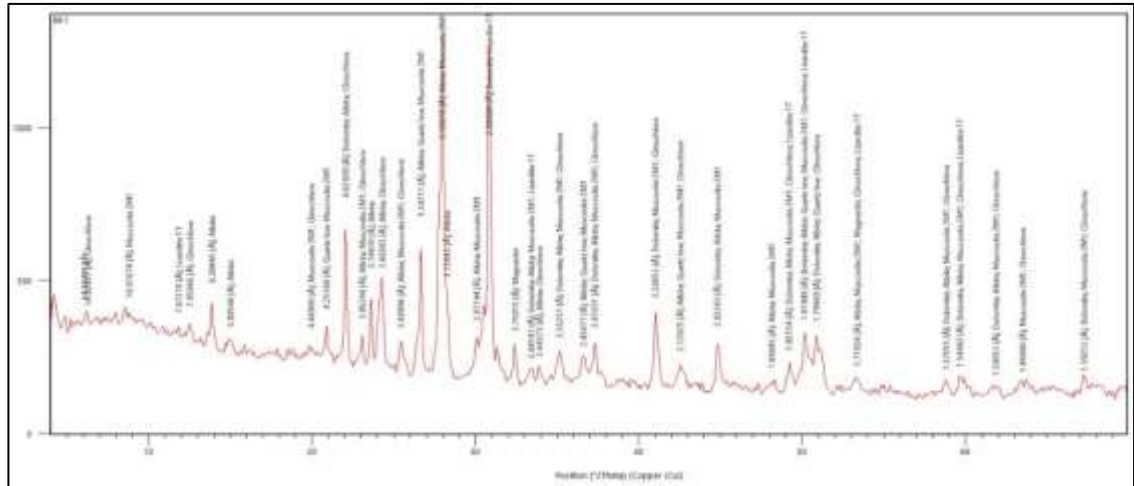
bir mineral olduğunu ve zayıf drenaj koşullarına sahip ılıman-nemli iklimlerde smektit oluşumunun yaygınlaştığını ifade etmişlerdir.

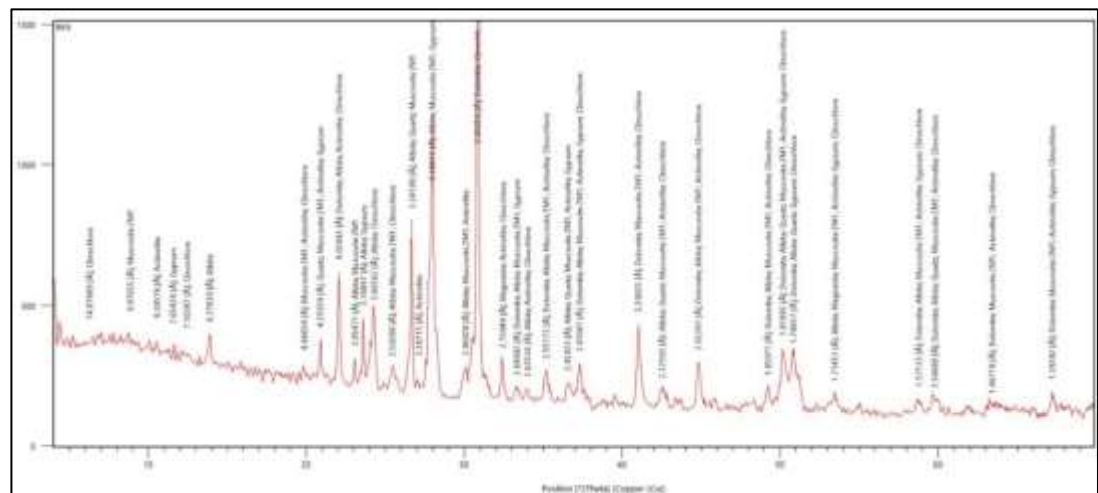
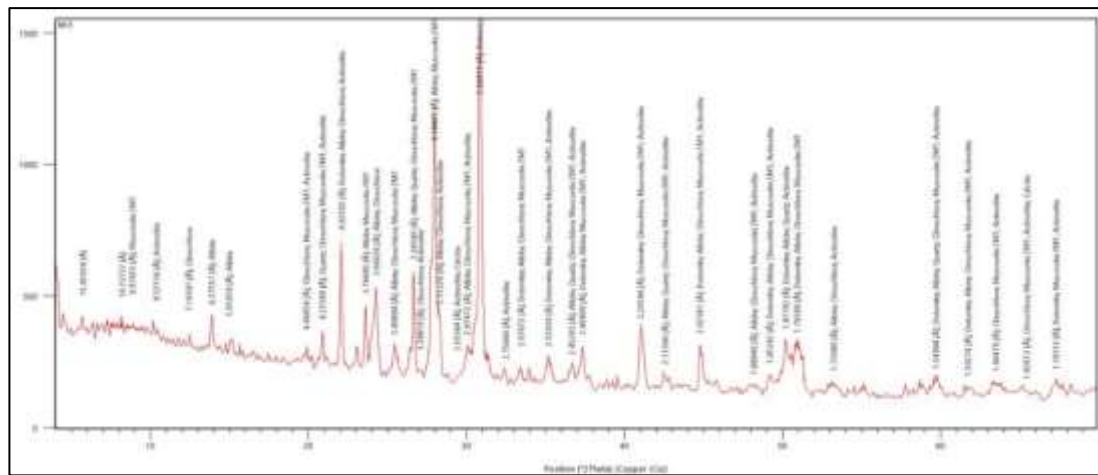
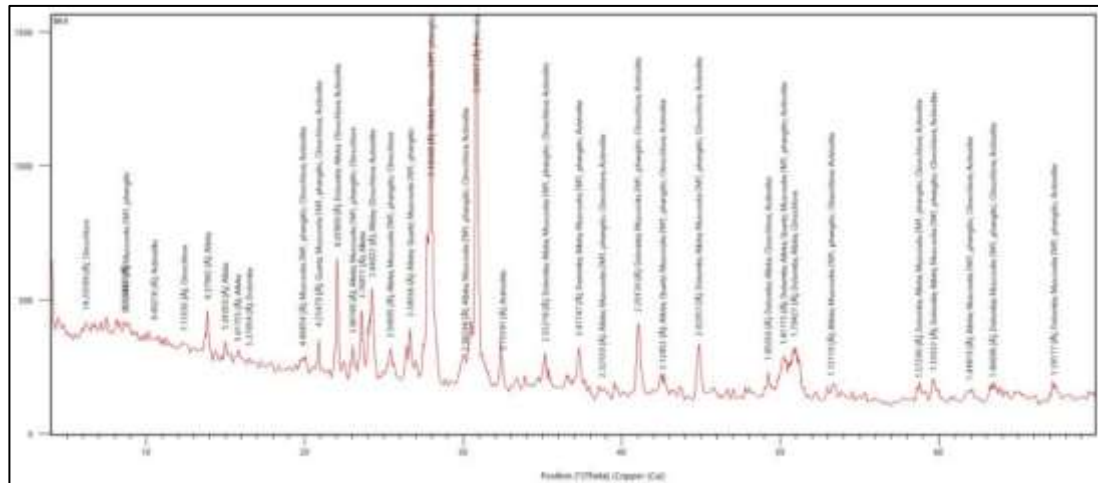
Çalışma alanındaki örneklerin tamamında (21 adet örnekte) XRD tüm kayaç (Çizelge 4.23 ve Şekil 4.84-4.104) ile BK-1, BK-16, BK-17, BK-19, BK-20 ve BK 21 örneklerinde (6 adet örnekte) ise kil fraksiyon analizleri (Çizelge 4.23 ve Şekil 4.105-4.110) MTA Laboratuvarlarında yapılmıştır.

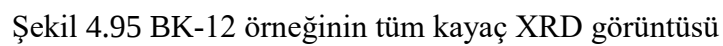
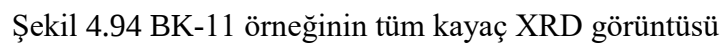
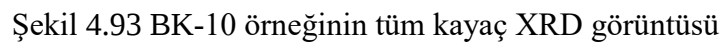
İncelenen örneklerdeki tüm kayaç XRD analizi sonucunda dolomit, kuvars, feldispat, aktinolit, lizardit, fengit, analcima, klinoklor, muskovit mineralleri; XRD kil fraksiyonları ile smektit, muskovit, klorit ve kaolenit tespit edilmiştir (Çizelge 4.23).

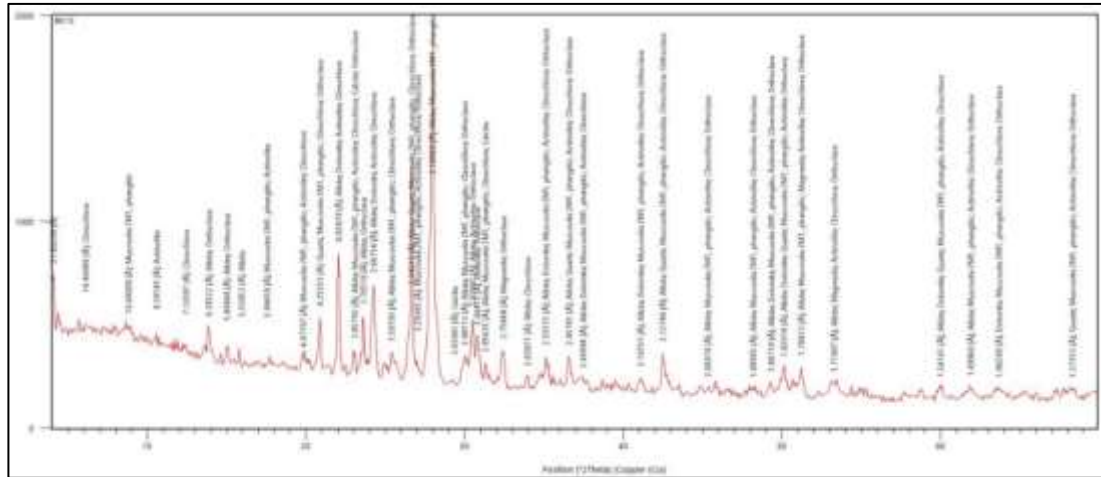
Çizelge 4.23 XRD tüm kayaç (X) ve kil fraksiyon (X) sonuçları

Mineral	BK-1	BK-2	BK-3	BK-4	BK-5	BK-6	BK-7	BK-8	BK-9	BK-10	BK-11	BK-12	BK-13	BK-14	BK-15	BK-16	BK-17	BK-18	BK-19	BK-20	BK-21
Dolomit	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
Kalsit												X									
Feldispat	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fengit		X		X									X		X				X		
Aktinolit		X	X	X	X	X			X				X				X	X	X	X	
Lizardit	X		X							X											
Kuvars					X	X	X					X	X	X		X	X		X		X
Kromian																X					
Magnesian												X									
Höylandit														X							
Analcima																	X	X	X	X	
Kaolinit	X																				
Kilinoklor	X	X	X	X	X	X					X	X	X	X	X	X		X	X		X
Smektit	X															X	X			X	X
Klorit	X																				
Muskovit	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	

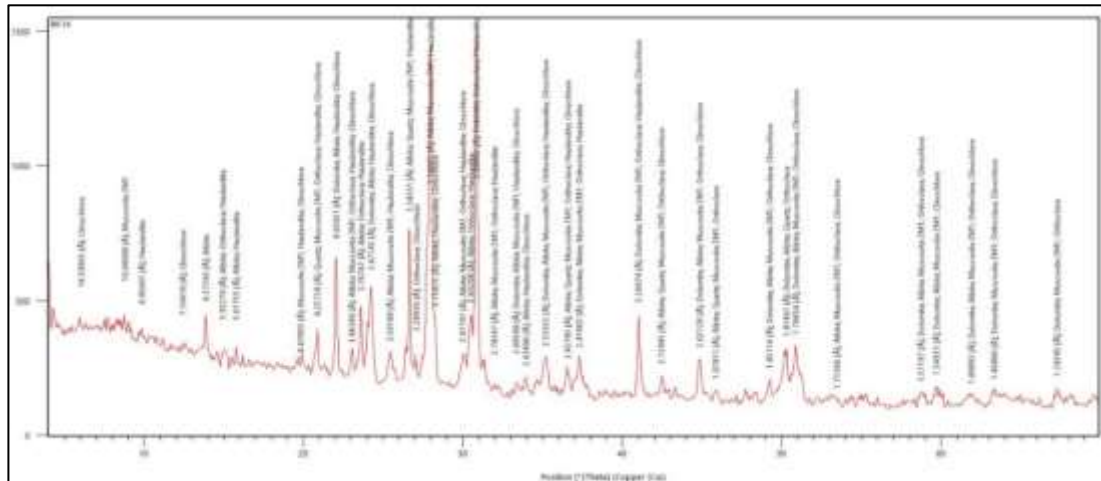




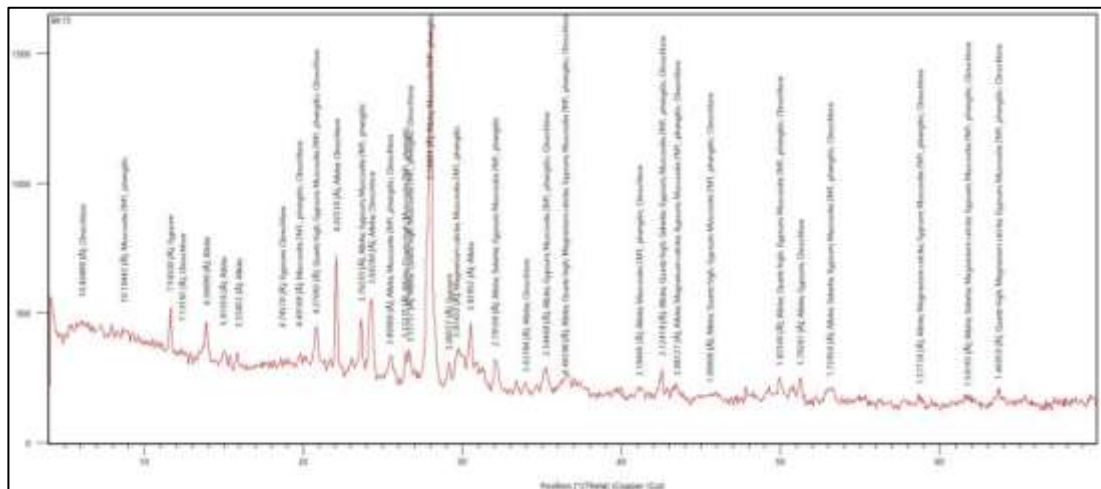




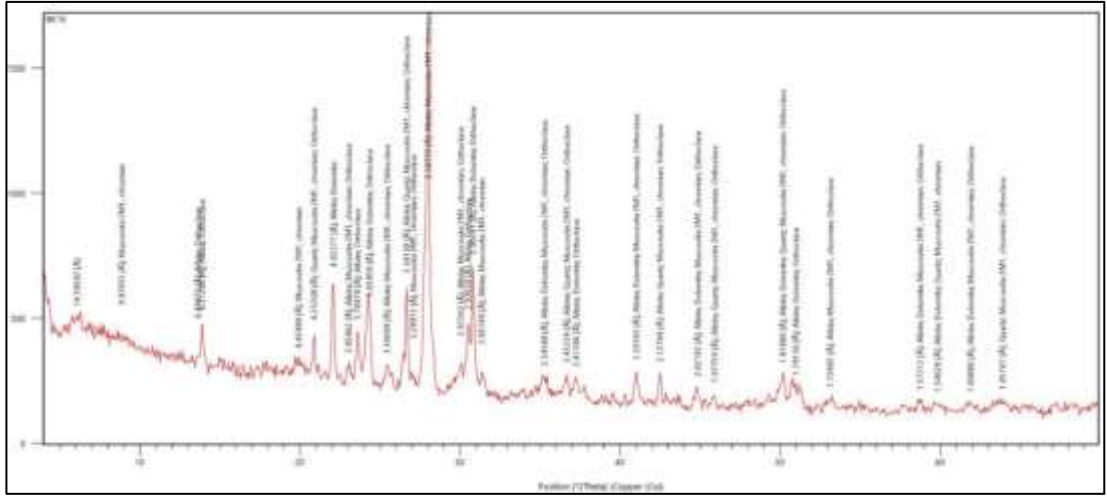
Şekil 4.96 BK-13 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



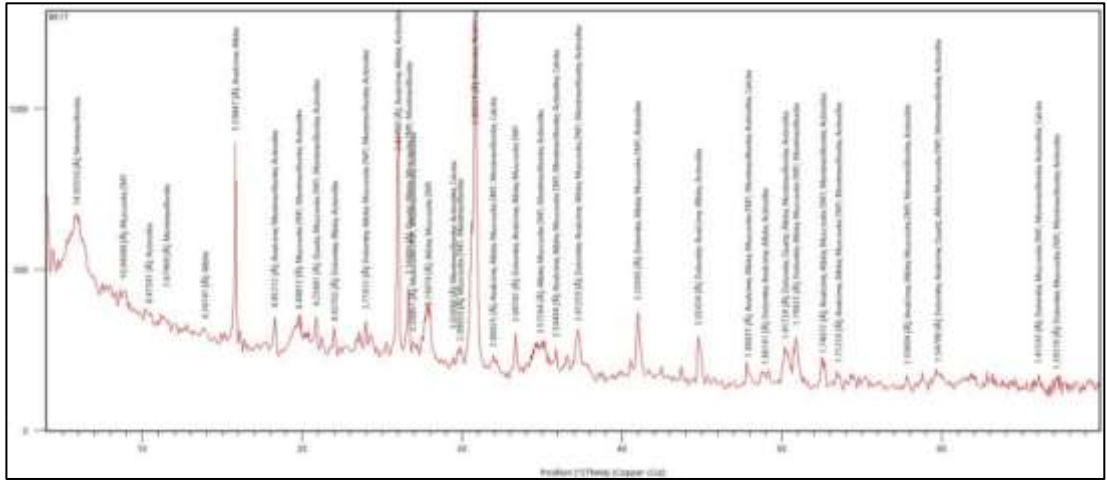
Şekil 4.97 BK-14 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



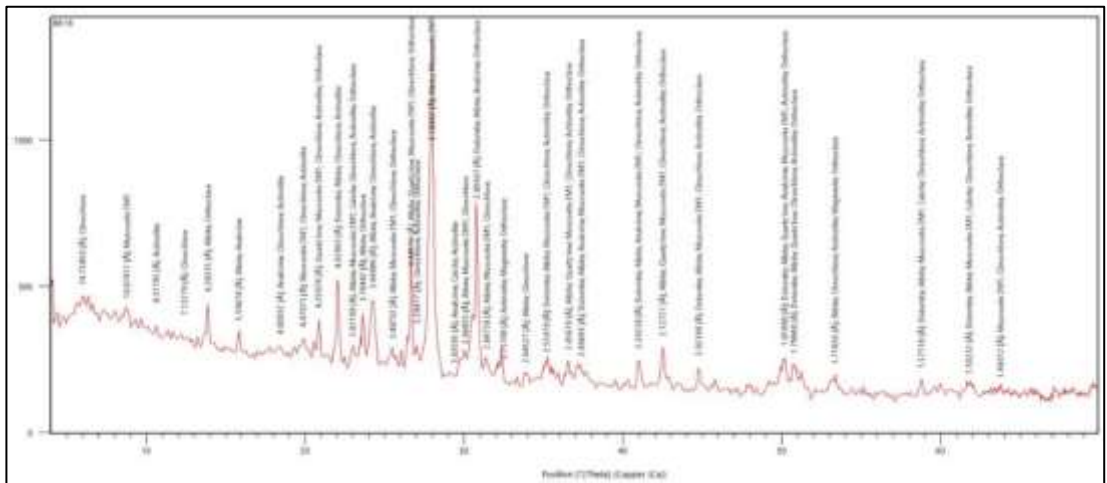
Şekil 4.98 BK-15 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



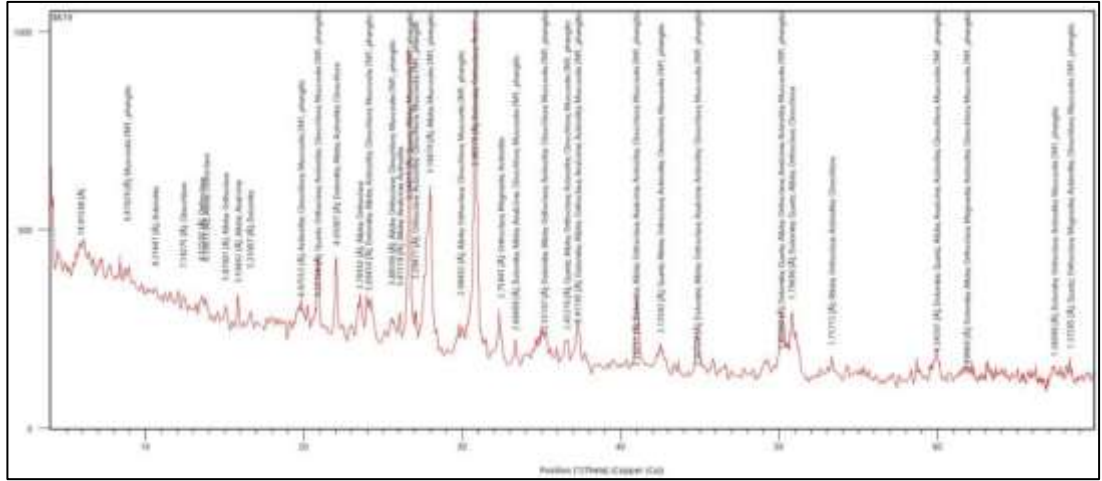
Şekil 4.99 BK-16 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



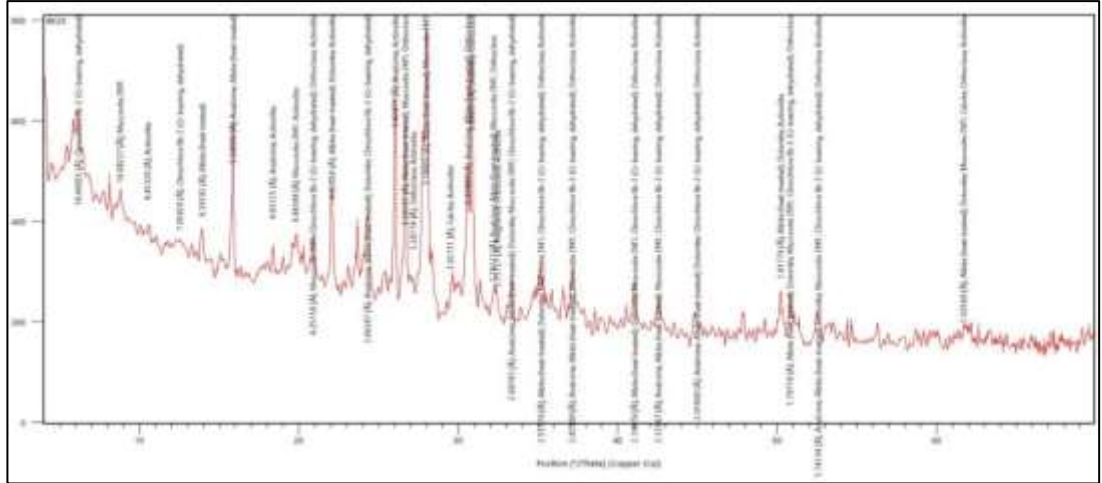
Şekil 4.100 BK-17 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



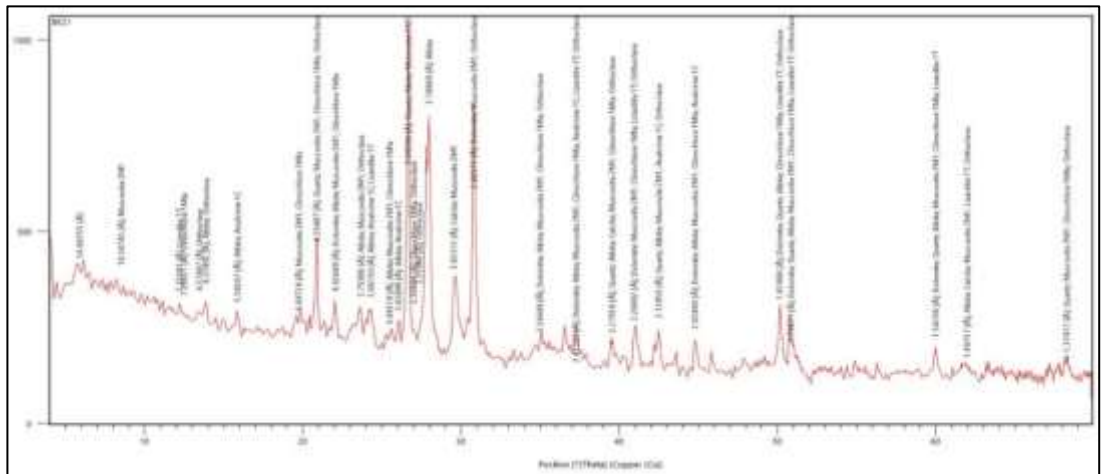
Şekil 4.101 BK-18 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



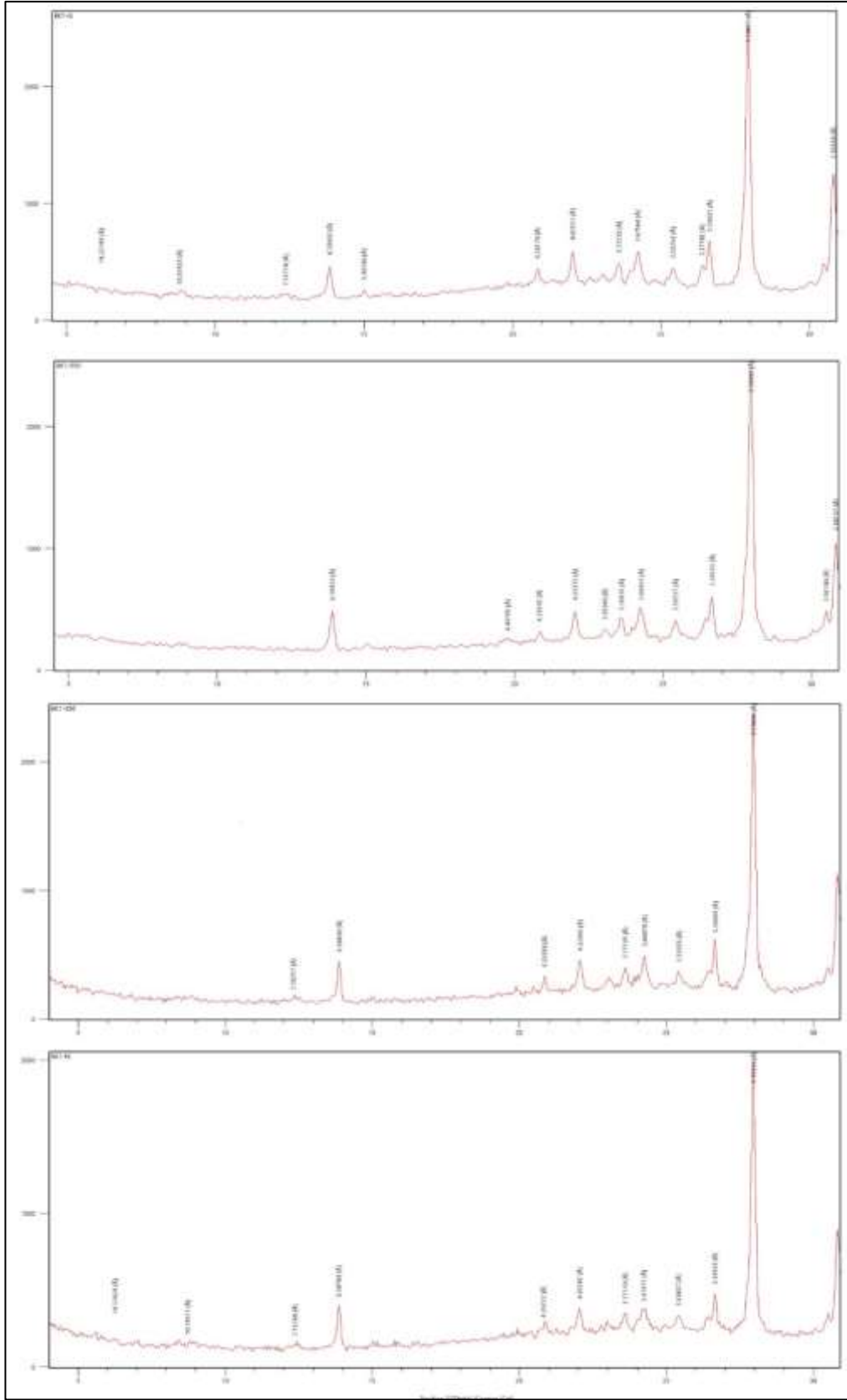
Şekil 4.102 BK-19 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



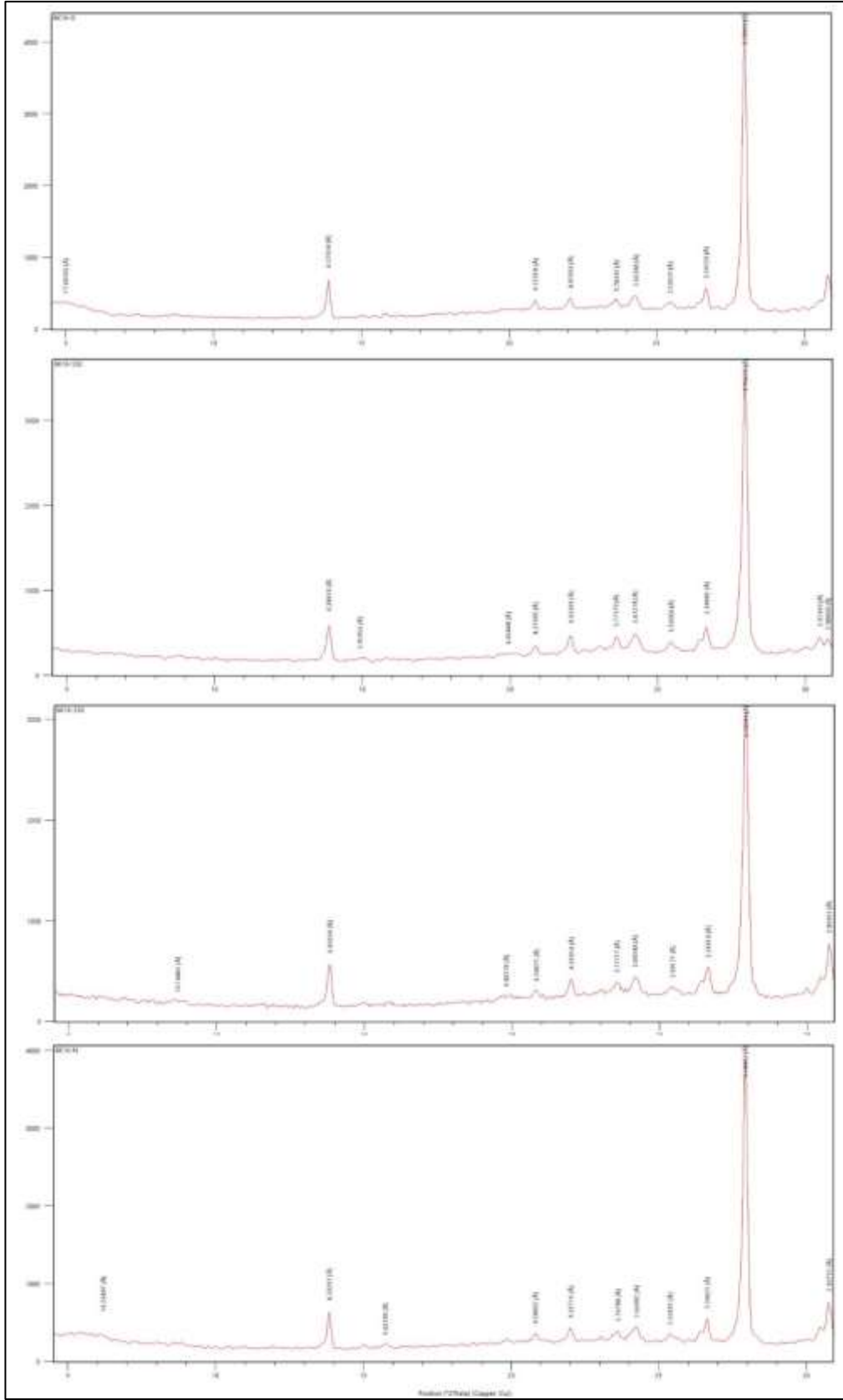
Şekil 4.103 BK-20 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



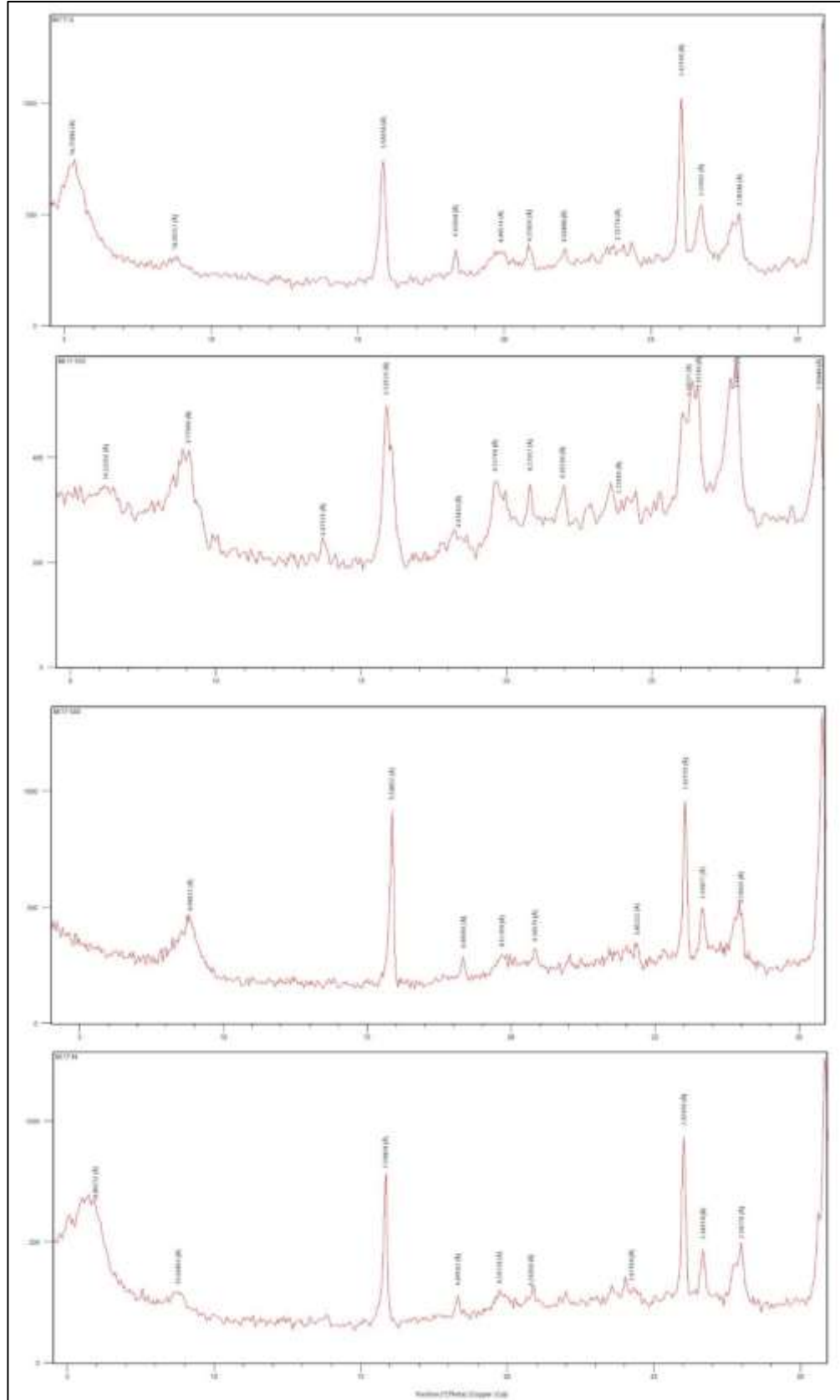
Şekil 4.104 BK-21 örneğinin tüm kayaç XRD görüntüsü



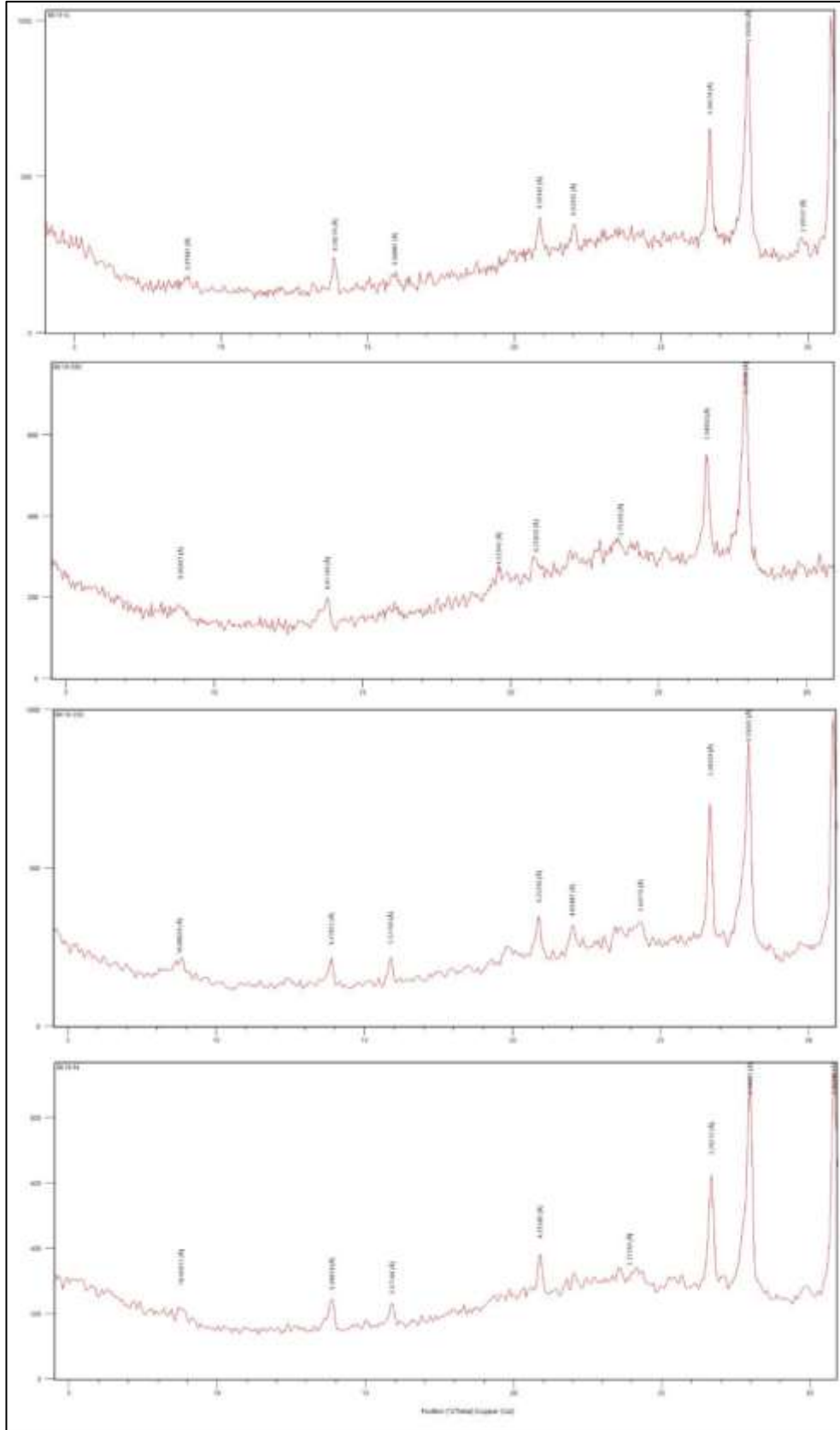
Şekil 4.105 BK-1 yukarıdan aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları görüntüsü



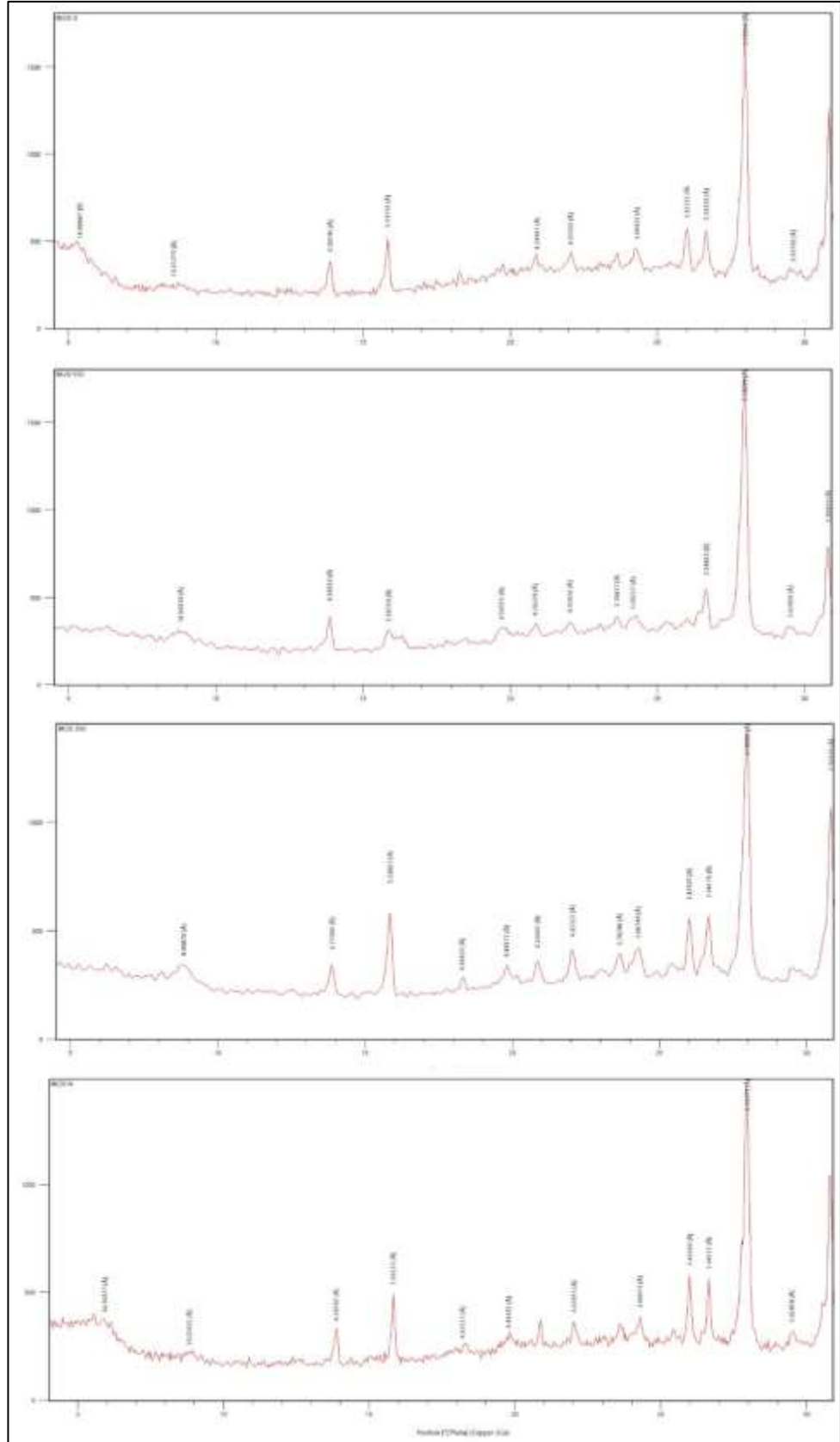
Şekil 4.106 BK-16 yukarıdan aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları görüntüsü



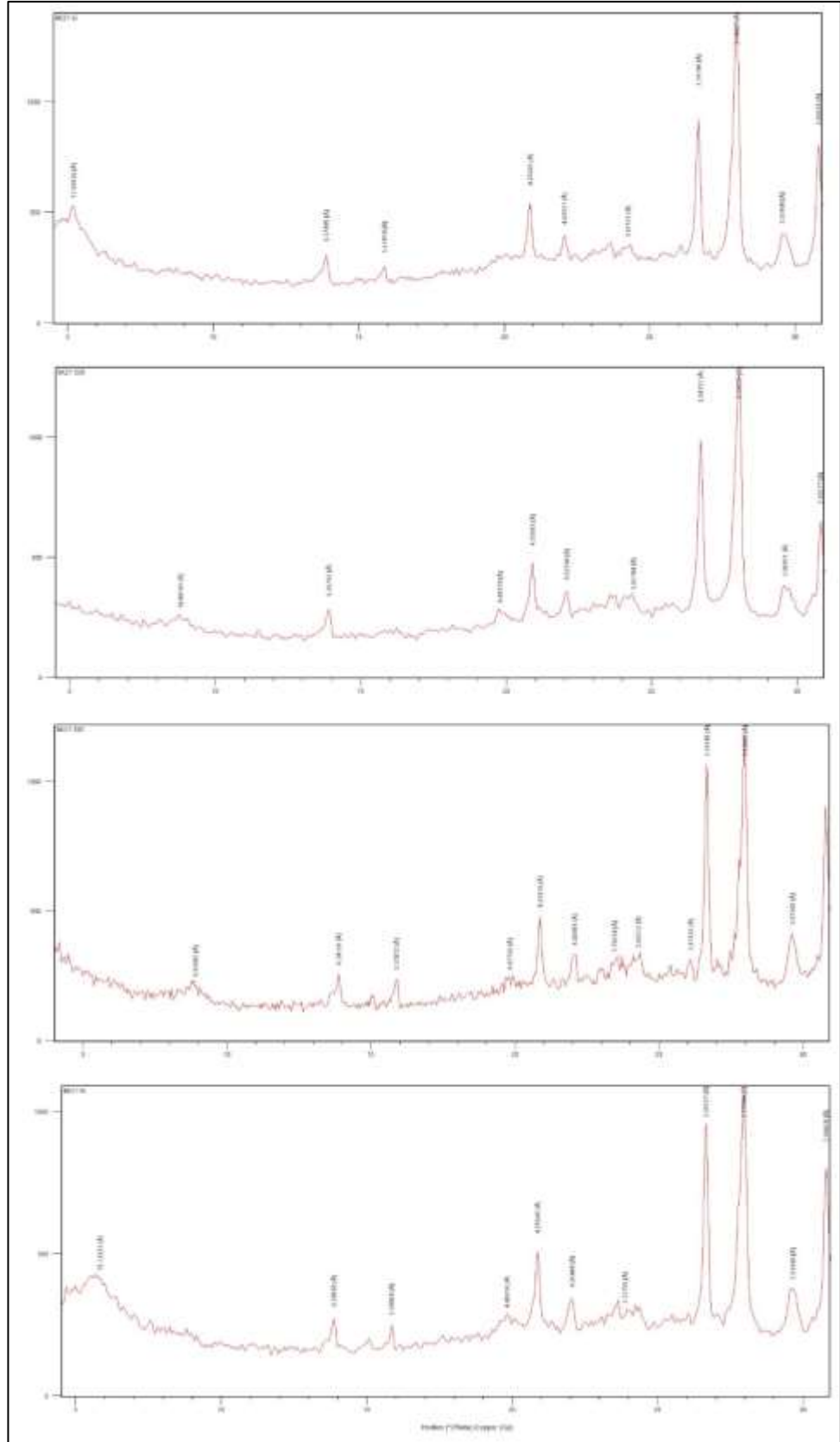
Şekil 4.107 BK-17 yukarıdan aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları görüntüsü



Şekil 4.108 BK-19 yukarıdan aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları görüntüsü



Şekil 4.109 BK-20 yukarıdan aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları görüntüsü

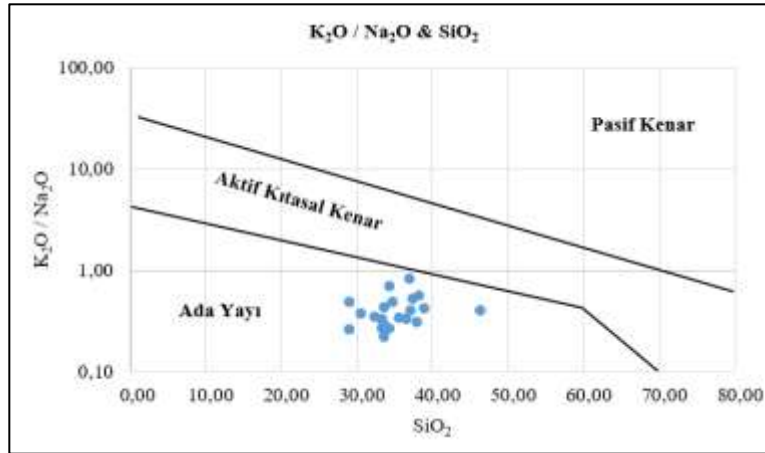


Şekil 4.110 BK-21 yukarıdan aşağıya G, 550, 350 ve N XRD kil fraksiyonları görüntüsü

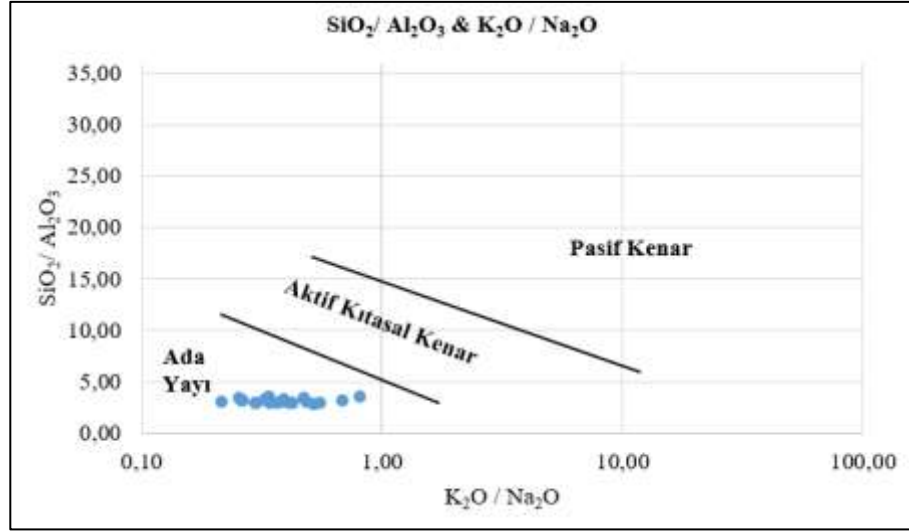
4.1.13.2 İncelenen alanın inorganik jeokimya açısından tektonik ve çökelim ortam koşullarının değerlendirilmesi

Tortulların ana oksit ve iz element bileşimleri jeokimyası incelenerek ve diyagramlarda çalışılarak, eski sedimanter ve sediman oluşumu sırasındaki havzaların tektonik evrimleri belirlenir (Mader and Neubauer 2004). Bhatia and Crook (1986), denizel ortamda nispeten düşük hareket edebilen ve kısa süreli kalan La, Th, Zr ve Sc gibi eser elementler, birincil alterasyon ile bozulması ve taşınması esnasında klastik tortullara geçer ve böylece bu elementlerin tektonik evriminin inorganik jeokimya açısından tanımlanabilmesine olanak sağladığı belirtmiştir.

Roser ve Korsh (1986), klastik sedimanların K_2O/Na_2O oranı ve SiO_2 içeriği ile çökelim ortamının okyanus-kıta adası yayı ve aktif- pasif kıta kenar boşluğu gibi tektonik konum geçmişinin belirlenebildiğini ileri sürmüştür. İncelenen örneklerin Şekil 4.111'deki K_2O/Na_2O 'e karşılık SiO_2 diyagramına ve şekil 4.112'deki SiO_2/Al_2O_3 'e karşılık K_2O/Na_2O diyagramına göre tektonik konumunun Ada Yayı bölgesinde olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, Felix (1977)'ye göre SiO_2/Al_2O_3 oranı değerinin montmorillonitli kilde 2,8-3,31 arasında, kaolinitli kilde ise 1,18'dir. İncelenen örneklerde SiO_2/Al_2O_3 oranları ortalaması 3,1 (2,8-3,5) olup çalışma alanındaki killerin simektit minerali içerdiğini gösterir ve bunu da XRD'de gözlemlenen montmorillonit (simektit) verileri desteklemektedir.

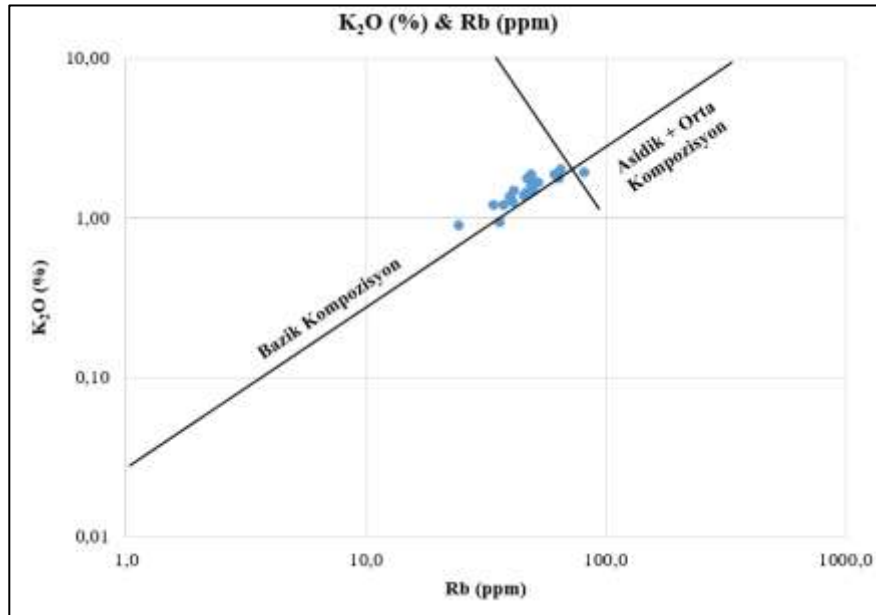


Şekil 4.111 Tektonik konumu gösteren K_2O/Na_2O - SiO_2 diyagramı (Roser ve Korsch 1986)



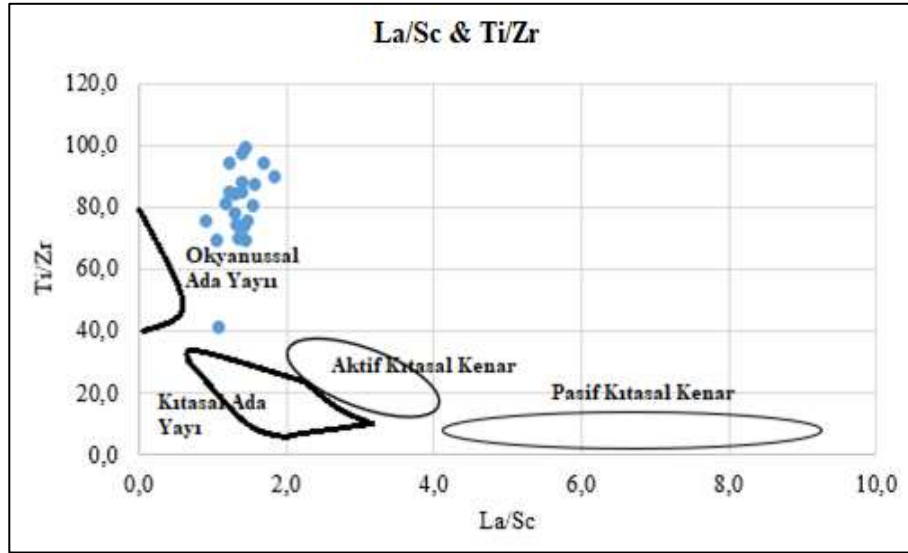
Şekil 4.112 Tektonik konumu belirleyen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ diyagramı (Roser ve Korsch 1986)

Floyd ve Leveridge (1987), K ile Rb elementlerinin metamorfizma sırasında genellikle mobil olsa da yer aldıkları ortamların asidik/orta kompozisyonlu magmatiklerden meydana geldiğini belirtmiştir. Asidik, orta-bazik kayaların kompozisyonundan gelen tortulları belirleyebilmek için K_2O -Rb diyagramı kullanılmaktadır. İncelenen örneklerden BK-17 no.lu örnek hariç tümünün bazik kompozisyon sergilediği görülmektedir (Şekil 4.113).



Şekil 4.113 Rb - K_2O diyagramı (Floyd ve Leveridge 1987)

Bhatia ve Crook (1986) tarafından geliştirilen, okyanussal ve kıtasal ada yayı ile aktif -pasif kıtasal kenarları gibi tektonik konum koşullarını belirlemek için Ti/Zr ile La/Sc diyagramı kullanılmakta olup incelenen numunelerin, okyanussal ada yayı yakını bölgesine düştüğü görülmektedir (Şekil 4.114).

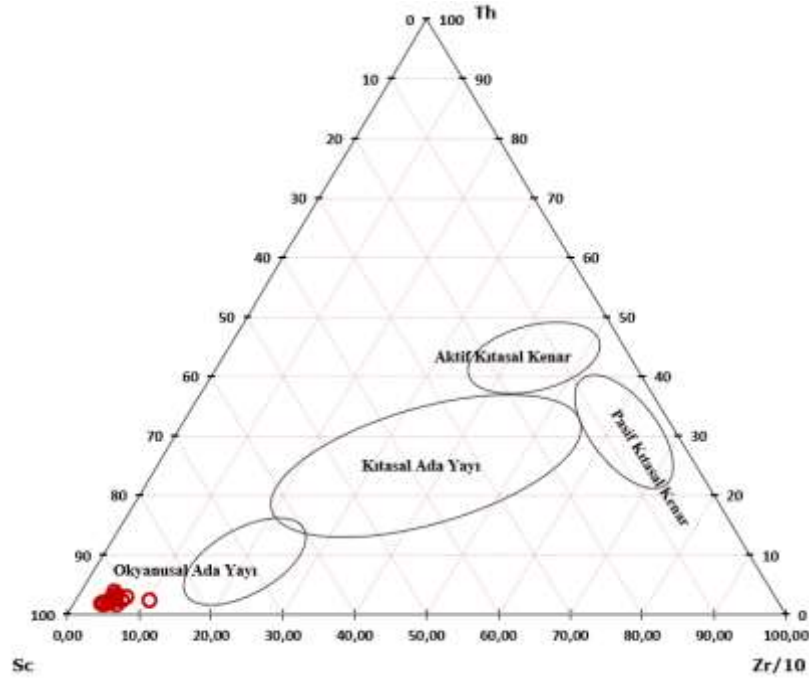


Şekil 4.114 Tektonik düzene işaret eden Ti/Zr - La/Sc diyagramı (Bhatia ve Crook 1986)

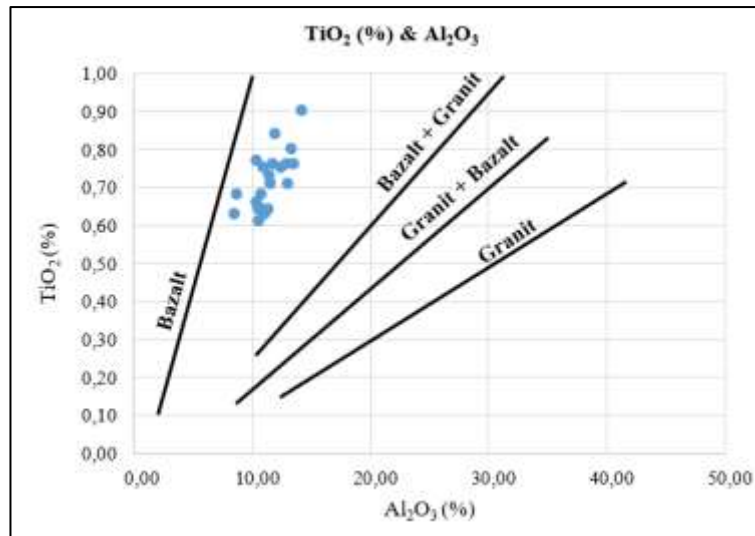
Bhatia ve Crook (1986)'ya göre Sc, Th ve Zr iz elementleri kullanılarak hazırlanan Th-Sc-Zr/10 üçgen diyagramı ortamın okyanussal ve kıtasal ada yayları ile aktif-pasif kıtasal kenarları gibi tektonik konumlarını belirlemede kullanılmıştır. Şekil 4.115'deki üçgen diyagrama göre değerlendirildiğinde, incelenen örneklerin tektonik konumunun okyanusal ada yayına yakın bölgede oldukları görülmüştür.

Bhatia ve Crook (1986), riyoitik bileşimli kayalarda La ve Th konsantrasyonlarının yüksek olduğunu, buna karşın bazaltik magmatik kayalarda Sc konsantrasyonunun belirgin şekilde arttığını gözlemlemişlerdir. Bu durum, incelenen örneklerin okyanusal ada yayı tektonik ortamına ait olanların daha mafik (bazik), kıtasal ada yayı tektonik ortamına ait olanların ise daha felsik (silisik) bir karakter sergilediğini işaret etmektedir. Şekil 4.115'de incelenen örneklerin tektonik konumunun okyanusal ada yayı olmasından dolayı bazik kompozisyona işaret etmektedir.

Amajor (1987), çoğu klastik kayaçtaki bazı bileşiklerin Al_2O_3 'e karşılık oranlarının, kaynak kayacın kompozisyonunu tanımlamaya yardımcı olduğunu ve kaynak kayaların granitik veya bazaltik olduğunu belirlemek amacıyla TiO_2 - Al_2O_3 diyagramı kullanıldığını belirtmiştir. Bu diyagrama göre incelenen örneklerin baskın olarak bazaltik olduğu görülmektedir (Şekil 4.116).

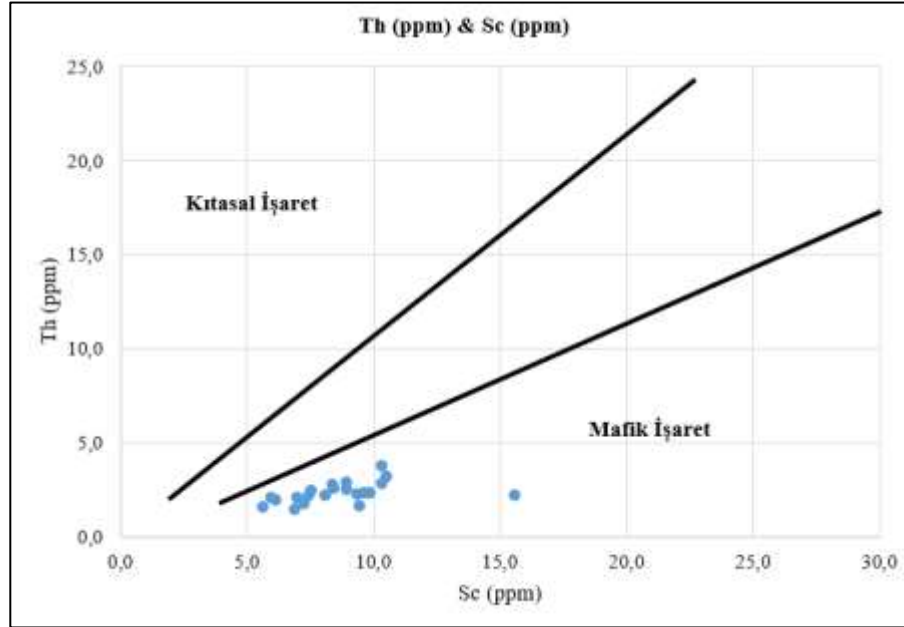


Şekil 4.115 Th, Sc ve Zr/10 verilerine göre tektonik konum üçgen diyagramı (Bhatia ve Crook 1986)



Şekil 4.116 Al_2O_3 - TiO_2 diyagramı (Amajor 1987)

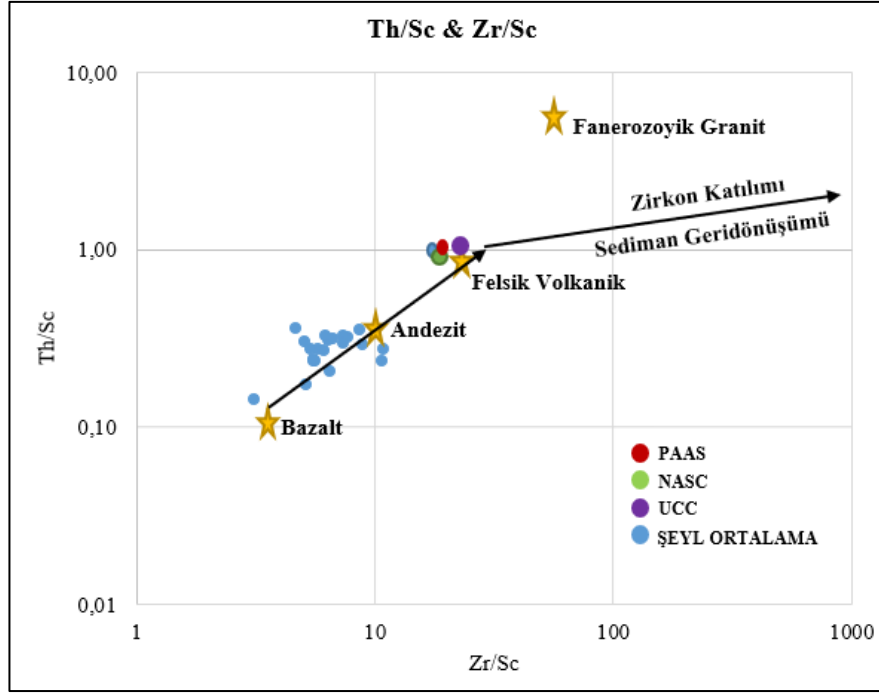
Taylor ve McLennan (1985)'e göre Th ve Sc elementleri kırıntılı sedimanter kayaçlara değişmeden transfer oldukları için kaynak kaya tayini açısından güvenilir göstergelerdir. Şekil 4.117'de Th-Sc diyagramında incelenen örnekler, mafik köken göstermektedir.



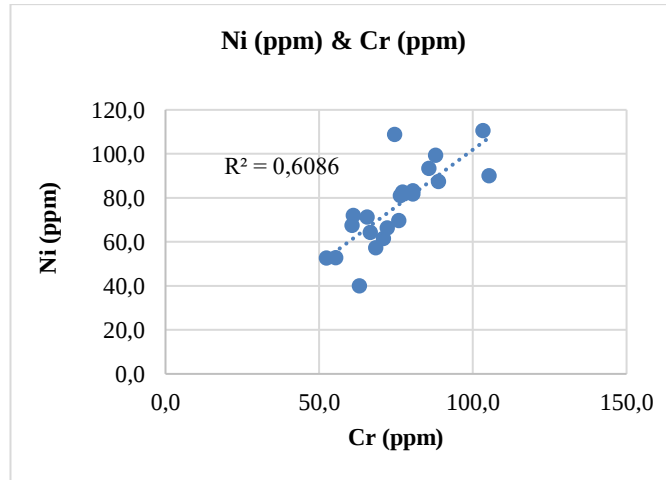
Şekil 4.117 Sc - Th diyagramı (Taylor ve McLennan 1985)

McLennan vd. (1993)'e göre Zr/Sc oranları, zirkon zenginleşmelerinde kullanılmaktadır ve magmatik kayaçların kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için ise Th/Sc oranları güvenilir bir göstergedir. Şekil 4.118'de Th/Sc'a karşılık Zr/Sc diyagramı değerlendirildiğinde; PAAS, NASC, UCC ve Şeyl Ortalaması verileri felsik volkanik kayaçlara işaret ederken, incelenen örneklerin birkaçı bazalt kompozisyonlu iken çoğunlukla andezit kompozisyona yakın değerlerde görülmekte olup bu andezit çalışma bölgesindeki volkanik kayaçlara ve dalma-batma zonlarına işaret etmektedir.

Cr ve Ni arasındaki güçlü korelasyon ilişkisi, sedimanter kayaçların mafikten ultramafığe olan kaynağının belirlenmesinde kullanılır (Hiscott 1984). İncelenen örneklerde Cr ve Ni arasında ($r: 0,780$) güçlü pozitif korelasyon ilişkisi olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.119). Floryd ve Leveridge (1987)'ye göre incelenen örneklerdeki Cr içeriğinin yüksek olması da, bazik/ultrabazik kökenli detritik malzemeye işaret etmektedir.

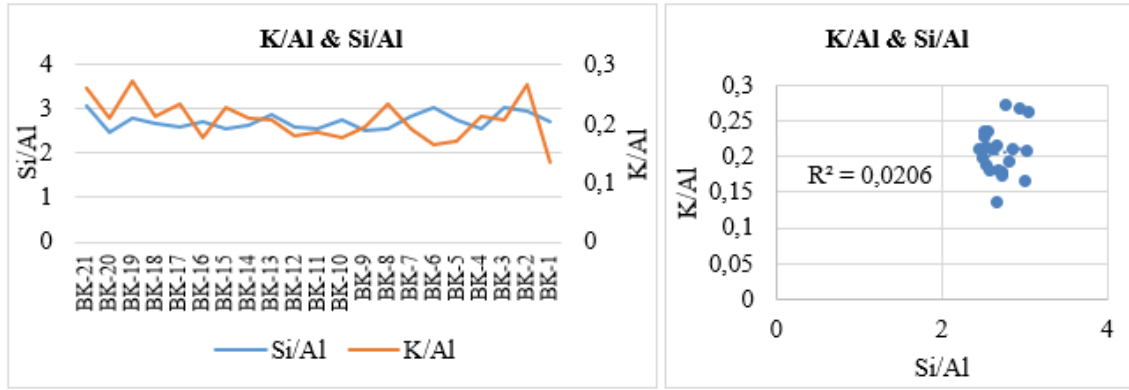


Şekil 4.118 Th/Sc ve Zr/Sc'a göre kökenin belirlenmesi (McLennan vd. 1993, Roser 2000)



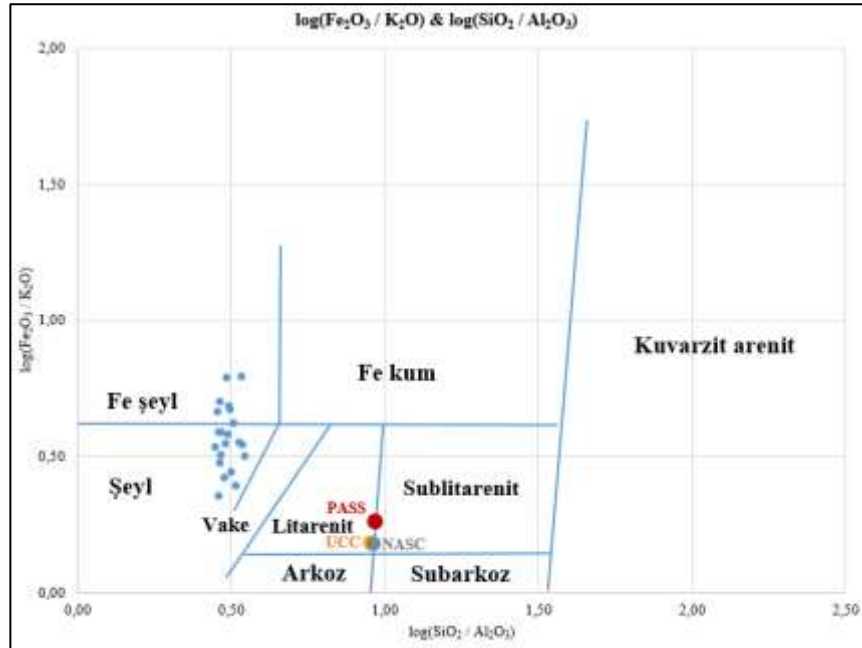
Şekil 4.119 Ni-Cr korelasyonu

K/Al oranındaki yükseliş, mikalı kil minerallerinin veya ince taneli potasyum feldispatın sedimente olan katkısının arttığını işaret etmektedir. Si/Al oranındaki artış, detritik kuvars içeriğinin yükseldiğini gösterirken, bu orandaki düşüş ise kil fraksiyonunun arttığını ifade etmektedir. Şekil 120'de K/Al ve Si/Al arasında (r : 0,143) çok zayıf korelasyon ilişkisi bulunmaktadır olup birbirinden K/Al ve Si/Al birbirinden bağımsız hareket etmektedir.



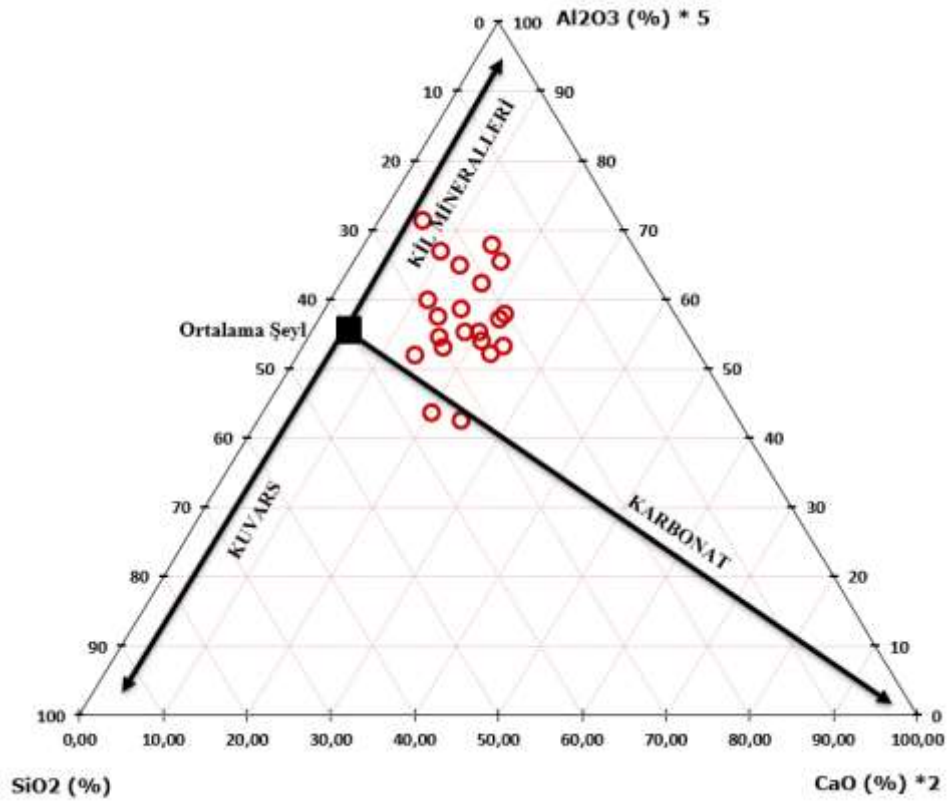
Şekil 4.120 Si/Al ve K/Al dağılımı

Ana oksitlerin kendi içindeki korelasyonları, tortulların kimyasal kategorizasyonunda kullanılabilmektedir. Killerin, feldispatların ve detritik kuvarsların içerikleri ve kökenleri $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile belirlenebilmektedir. Pettijohn vd. (1987)'nin $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ diyagramı değerlendirildiğinde; PAAS, UCC ve NASC verileri litarenit-sublitarenit birimine işaret ederken, incelenen örneklerin tümünün şeyl birimini, çoğunluğu (14 adet) şeyl litolojisini, 7 adeti ise Fe şeyl litolojisini (kısmi pirit içeren litoloji) göstermektedir (Şekil 4.121).



Şekil 4.121 $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ diyagramı (Pettijohn vd. 1987)

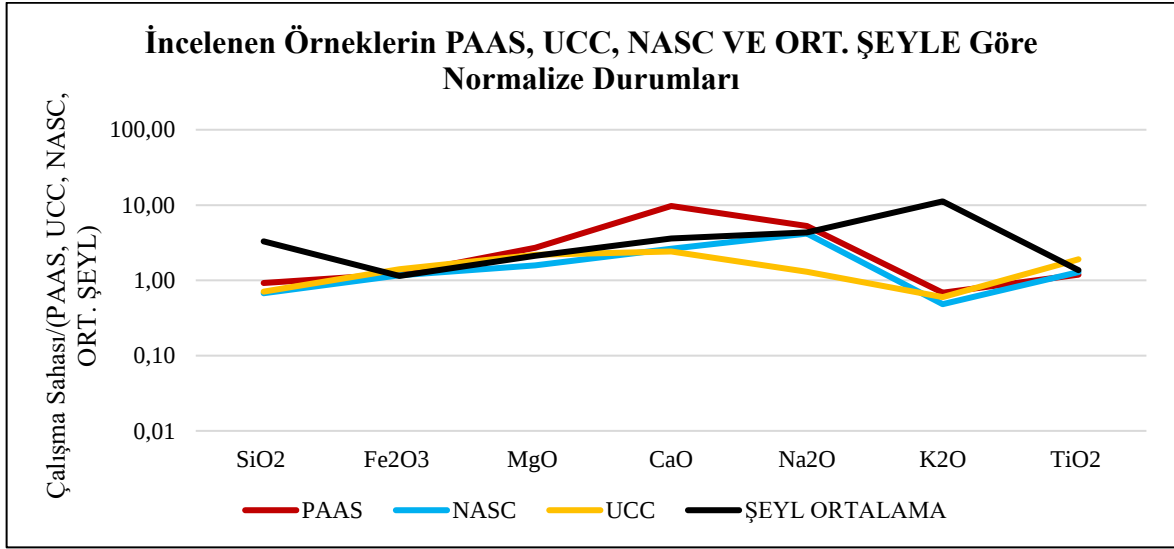
Brumsack (1989), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{x}5\text{-CaOx}2$ üçgen diyagramında litolojinin belirlenebildiğini, kil içeriği bakımından Al_2O_3 , detritik kuvars / biyojenik silika bakımından SiO_2 ve karbonatlı kayaç bakımından CaO oksitlerini değerlendirilerek kayaç türü ve çökelim ortamları hakkında bilgi edinilebildiğini ifade etmiştir. Şekil 4.122'deki $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{*}5\text{-CaO.2}$ üçgen diyagramında incelenen örneklerin çoğunlukla kil içeriğine sahip oldukları görülmekte olup bu durum da çalışma sahasındaki kil içeriğince zengin olan bitümlü şeyl litolojisine işaret etmektedir.



Şekil 4.122 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{*}5\text{-CaO.2}$ üçgen diyagramı (Brumsack 1989)

İncelenen bitümlü şeyl örneklerindeki majör oksitler önce Al ve sonra PAAS, NASC, Ortalama Şeyl ve UCC ortalamaları ile normalize edildiğinde; çalışma sahası verileri ile PAAS, NASC ve UCC'nin hemen hemen birbirlerine benzer eğilim trendi gösterirken Ortalama Şeyl ile kısmi olarak farklı eğilimler sergilemiştir. Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçların; SiO_2 'de Şeyl Ortalamasına göre 3,28 kat, Fe_2O_3 'de tüm ortamlara göre 1,14-1,40 kat, MgO 'da tüm ortamlara göre 1,58-2,71 kat, CaO 'da tüm ortamlara göre 2,63-9,71 kat, Na_2O 'da tüm ortamlara göre 1,30-5,25 kat, K_2O 'da Şeyl Ortalamasına göre 11,18 kat,

TiO₂'de tüm ortamlara göre 1,19-1,91 kat zenginleşme görülmüştür. Çalışma sahasında diğer ortamlara göre CaO ve MgO'daki artışlar bölgedeki bitümlü marnlardan, diğer ana oksitlerdeki zenginleşmeler ise bölgedeki kil içeriğinin köken farklılığından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.123).



Şekil 4.123 İncelenen örneklerin ana oksitlerinin PAAS, NASC, UCC ve Şeyl Ortalamasına göre zenginleşmeleri

Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçlarında incelenen örneklerin TOC (%) ve ana oksit elementlerinin Al ile normalize edilmiş Cr/Al, P/Al, Ti/Al, K/Al, Na/Al, Ca/Al, Mg/Al, Fe/Al ve Si/Al trendleri karşılaştırılmıştır. TOC (%) içerikleri diğer elementlerle karşılaştırıldığında tespit edilen farklı eğilimlerin nedeni çökelim ortamı, redoks şartları ve OM içeriğindeki değişkenliklerdir. İncelenen örneklerin ana oksit ilişkilerine incelendiğinde; karbonat/dolomitik kökenli Ca ve Mg elementleri ile detritik kökenli Si, K, Cr, Al ve Ti elementlerinin kendi içlerinde benzer trendler sergilediği görülmektedir. İncelenen örnekler TOC (%) bakımından değerlendirildiğinde, TOC (%) ile hiçbirinin arasında uyumlu ilişki gözlenmemesi, bu elementlerin zenginleşmesinde OM'nin etkisi olmadığına işaret etmektedir (Şekil 4.124).

Mg/Al ile K/Al diyagramında, kaolinitli, kloritli ve illit/K-Feldispatlı killerin dağılımları gösterilmektedir. Mg/Al oranının artışı klorite, Mg/Al ve K/Al oranlarındaki düşüşler ise kaolinite işaret eder. Yarincik vd. (2000a) ile Turgeon ve Brumsack (2006)'ya göre K'nın

Mg/Al & K/Al Kil Türleri Dağılımı

The scatter plot displays the distribution of clay types based on the Mg/Al (Y-axis) and K/Al (X-axis) ratios. The X-axis ranges from 0 to 0.6, and the Y-axis ranges from 0 to 8. The plot is divided into three main regions by arrows:

- Kaolinit:** Indicated by an arrow pointing towards the bottom-left region (low K/Al and low Mg/Al).
- Klorit:** Indicated by an arrow pointing towards the top-right region (high K/Al and high Mg/Al).
- İllit / K-feldispat:** Indicated by an arrow pointing towards the bottom-right region (high K/Al and low Mg/Al).

The data points (blue circles) are clustered in the lower-left area, corresponding to the Kaolinit region, with K/Al values between 0.1 and 0.25 and Mg/Al values between 0.2 and 0.8.

265

4.1.14 Bitümlü kayaçların nadir toprak elementleri (NTE) açısından değerlendirilmesi

Sedimanter kayaçların depolanma ortamlarına yönelik Nadir Toprak Elementleri (NTE) inorganik jeokimyasal iz sürücüler olarak değerlendirilirler. Bu tez kapsamında Çankırı Havzası'nda (Bayramören KD'su) yer alan Boğazkaya köyünün güneydoğusundaki Yanarkaya Tepesinde yayılım gösteren Orta Eosen yaşlı Ilıca Formasyonu'na ait yüksek OM içeriğine sahip olan bitümlü şeyl-bitümlü marn ve düşük OM içeriğine sahip olan kilitaş aralanmasından oluşan bitümlü kayaçların NTE içerikleri ve çökelim ortamı özellikleri değerlendirilmiştir. Bu çalışma kapsamında, NTE'nin kökeni, çökelim alanındaki bitümlü şeyllere taşınım mekanizmaları ve konsantrasyonları belirlenecektir. Türkiye'de bitümlü şeyllerin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesine yönelik araştırmalar sürmektedir. Bu bağlamda, çalışma alanındaki bitümlü kayaçların çökelim ortamına dair jeokimyasal verilerin elde edilmesinin yanı sıra, bu kayaçlardaki NTE'nin ekonomik potansiyel taşıyıp taşımadığı da değerlendirilecektir.

Nadir olarak tanımlanmış olmalarına rağmen yer kabuğunda nispeten bol miktarlarda bulunan NTE genellikle oksit bileşenler şeklinde olup cevherin ayrıştırılmasının, oksitlerin metale indirgenmesinin yani kompleks yapıdaki cevherin işlenerek katma değerli uç ürün olarak ekonomiye kazandırılmasının zor olmasından dolayı “nadir toprak elementleri” olarak anılmışlardır. Mesela, katma değer üretme zorluğuna yönelik Uysal (2025) tarafından Avustralya'da üretilen NTE cevherinin Malezya'daki rafinasyon tesisinde katma değerli uç NTE ürünü haline dönüştürülmesi için 960 aşamalı solvent ekstraksiyon işleminden geçtiği belirtilmiştir. NTE, periyodik tablosunda atom numaraları 57-71 aralığında bulunan lantanyum (La), seryum (Ce), praseodimyum (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb) ve lutesyum (Lu) elementlerinin oluşturduğu Lantanitler Grubu ile birlikte benzer kimyasal özellikleri ve doğada genellikle Lantanitlerle birlikte bulunmaları nedeniyle 21 atom no.lu skandiyum (Sc) ile 39 atom no.lu itriyum (Y) elementlerini de içermektedir. Parlak, gri renkli, manyetik ve optik olan NTE çoğunlukla yumuşak ve kolay biçimlendirilebilir fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı diğer element veya bileşiklerle tepkimeye girebilirler. NTE kullanıldıkları malzemeleri daha

çok hafiflik verirken, çok yüksek sıcaklıklara, aşınmaya ve korozyona karşı çok dirençli kılar. NTE'nin geniş yelpazeli kullanım alanlarına değinilecek olursa; uzay teknolojisi, havacılık, yüksek enerji fiziği, sağlık, savunma, temiz enerji, telekomünikasyon gibi endüstrilerde, telefon, bilgisayar, TV ekranları, modern tıp cihazları, bataryalar, kamera lensleri, ampuller, X-ray makineleri, fiber optik kablolar, mıknatıs (Nd, Tb, Dy, Pr gibi NTE özellikle motor ve Rüzgar türbinleri için ihtiyaç duyulan SmCo ve NdFeB mıknatısları) ve bataryaların yanı sıra hibrit araçlar, uçak motorları, füze kontrol sistemleri, lazerler, seramik ve cam üretimi, rüzgar türbinleri, güneş enerjisi ve petrol arıtma prosesleri gibi birçok kuldarda hammadde olarak kullanılan elementlerdir (NATEN 2024).

Dünyada 2024 yılında toplam 90 milyon tondan fazla NTO rezervi bulunmakta olup Çin (44 milyon ton), Brezilya (21 milyon ton) ve Hindistan (6,9 milyon ton) ilk üçte yer almaktadır. Dünyada 2024 yılında toplam 390 bin ton NTO üretilmiş olup Çin (%69), ABD (%11,5) ve Burma (Myanmar) (%7,9) ilk üçte yer alır (USGS, 2025). Dünyada NTE rafinasyonun %70'i Çin tekelindedir. 2023 yılında NTE global pazar büyüklüğü 7 milyar \$ değerinde olup 2040 yılında 12 milyar \$'a çıkacağı öngörülmektedir (CCMS Annual Report 2024).

Türkiye'de Malatya, Isparta, Burdur ve Sivas illerinde MTA tarafından devam eden NTE arama faaliyetlerinin yanı sıra, Çin'in 800 milyon tonluk rezervi ile Bayan Obo NTE sahasından sonra Dünya'nın ikinci en büyük yatağı olan Eskişehir Beylikova sahasında 694 milyon ton (bastnazit+barit+florit+toryum; %1,75 NTO tenör) NTE potansiyeli keşfedilmiştir. Eskişehir Beylikova'da Eti Maden Genel Müdürlüğüne ait 1.200 ton/yıl cevher işleme kapasiteli pilot tesis 2023 yılında kurulmuş olup ileride yıllık 570 bin ton cevher işletme kapasiteli tesisten 10 bin ton/yıl NTE oksit üretimi planlanmaktadır (ETKB 2023).

İklim değışikliğı ile mücadele Net Sıfır Emisyon hedefleri kapsamında fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması, yenilenebilir enerji kaynakları kullanım payının artırılması, elektrikli araç üretimlerinin artırılması, enerjinin depolanabilmesi amacıyla batarya teknolojilerine olan gereksinim, yeşil enerji dönüşümünde ihtiyaç duyulan kritik madenlerdeki tedarik riskleri, savaşlar, siyasi-politik istikrarsızlıklar, salgın hastalıklar, doğal afetler, kaynak milliyetçiliğı, rafinasyon teknoloji tekeli gibi nedenlerden dolayı kritik

madenlerdeki aşırı fiyat dalgalanmaları nedeniyle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler ve birlikler kendi kritik ve stratejik madenleri listelerini 2018 yılından günümüze kadar yayımlamaya ve 3 yıl gibi belirli periyotlarla güncellemeye başlamışlardır. Bu kapsamda söz konusu ülkeler, arama, keşif, cevherden katma değerli uç ürün üretme teknoloji - know how transferi, AR-Ge çalışmaları, teşvikler, özel izinler, sosyal onay-çevre ve canlı yaşamına olan hassasiyet, ihracat kısıtlamaları/yasakları, stok yönetimi, maden artıklarından geri kazanım ve hurdalardan geri dönüşüm, tedarik zinciri ve arz güvenliği, farklı ülkeler veya şirketlerle yerinde ve diğer ülkelerde faaliyet gerçekleştirme işbirlikleri gibi hususları içeren Strateji Belgelerini orta-uzun vadeli politikalarla yayımlamaya ve mevzuatlarla uygulamaya geçmişlerdir. Yüksek teknolojinin vitamini ve ikamesi olmayan/çok zor olan hammadde olan NTE de; ABD, AB, Çin, Kanada, Japonya ve Türkiye gibi ülkelerin Kritik Element Listeleri'nde yer almaktadır. Donald Trump'ın ABD Başkanlık seçimini kazanmasının hemen ardından 2025 yılı içerisinde Grönland, Kanada ve Ukrayna'daki NTE gibi kritik madenlere ilişkin basına yansıyan yaptığı açıklamalar ise kritik madenlerin, geçmiş yıllarda ülke sınırlarını değiştiren petrol kaynağı kadar önemli olduğuna dair diğer bir göstergedir.

Gromet vd. (1984), Kuzey Amerika Şeyl Kompoziti'nin inorganik jeokimyasal karakterizasyonunu, ana oksit ve iz element konsantrasyonlarını ve bu elementlerin dağılımını etkileyen jeolojik kontrolleri araştırmışlardır. Cruse vd. (2000), Kuzey Amerika Üst Karbonifer fosfat ve OM'ce zengin şeyllerindeki NTE özelliklerini ve bu elementlerin konsantrasyonlarını düzenleyen kriterleri değerlendirmişlerdir. Zanin vd. (2010), Batı Sibirya'daki Bazhenov Fm.nun NTE içeriklerini ve bu içerikleri kontrol eden faktörleri incelemişlerdir. Fu vd. (2010), Tibet'in kuzeyindeki Sengli Nehrinin bitümlü şeyllerinden alınan bitümlü şeyl, mikritik kireçtaşı ve marn litolojilerindeki NTE konsantrasyonlarını ve bu konsantrasyonları etkileyen faktörleri analiz ederek yorumlamışlardır. Türkiye'de bitümlü şeyllerdeki NTE jeokimyasal incelemesine yönelik yürütülen yüksek lisans tezlerinde ise; Çimen (2011) tarafından Göynük-Bolu Dağşeyhler köyü güneyindeki bitümlü kayaçların NTE içerikleri ve çökelim ortamı özellikleri, Attar (2015) tarafından Çorum Dodurga sahası bitümlü kayaçlarının NTE içerikleri ve çökelim ortamı özellikleri, Koç (2019) tarafından ise Adıyaman Karaboğaz Fm. ve Karababa Fm.nun HC potansiyeli ve eser element dağılımları değerlendirilmiştir.

İnorganik jeokimyasal değerlendirme çerçevesinde, bitümlü kayalardaki litolojik özelliklerin ve OM'nin NTE konsantrasyonları üzerindeki kontrol edici etkisi de incelenmiştir. Bu tez çalışmasında, lantan (La), seryum (Ce), praseodim (Pr), neodim (Nd), samaryum (Sm) ve evropiyum (Eu) elementleri Hafif Nadir Toprak Elementleri (HNTE) kategorisinde, gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb), lutesyum (Lu) ve itriyum (Y) elementleri ise Ağır Nadir Toprak Elementleri (ANTE) kategorisinde değerlendirilmiştir (Koç 2019). Çalışma alanına ait kayaların Σ NTE, Σ HNTE ve Σ ANTE içerikleri, Σ HNTE/ Σ ANTE oranları, PAAS ve UCC'ye göre Ce/Ce* ve Eu/Eu* anomalileri çizelge 4.24'te sunulmaktadır.

Σ NTE'nin dağılım aralıkları ve ortalama değerleri tüm örneklerde 50,75-112,14 ppm (ort. 78,19 ppm), bitümlü şeyllerde 50,75-112,14 ppm (ort. 80,33 ppm) ve bitümlü marnlarda 60,18-93,00 ppm'dir (ort. 74,72 ppm) (Çizelge 4.24).

Σ HNTE'nin değişim aralıkları ve ortalama değerleri tüm örneklerde 40,43-75,79 ppm (ort. 54,94 ppm), bitümlü şeyllerde 40,43-75,79 ppm (ort. 56,26 ppm) ve bitümlü marnlarda 42,51-65,75 ppm'dir (ort. 52,81 ppm) (Çizelge 4.24).

Σ ANTE'nin değişim aralıkları ve ortalama değerleri tüm örneklerde 10,32-36,35 ppm (ort. 23,25 ppm), bitümlü şeyllerde 10,32-36,35 ppm (ort. 24,07 ppm) ve bitümlü marnlarda 15,60-27,27 ppm'dir (ort. 21,91 ppm) (Çizelge 4.24).

Σ NTE, Σ HNTE ve Σ ANTE'deki NTE bolluklarının bitümlü şeyllerde bitümlü marnlara göre daha fazla oluşu, şeylin içeriğindeki baskın olarak kilin ve OM'nin daha yoğun olması ile ilişkilendirilebilir (Çizelge 4.24 ve Şekil 126-128).

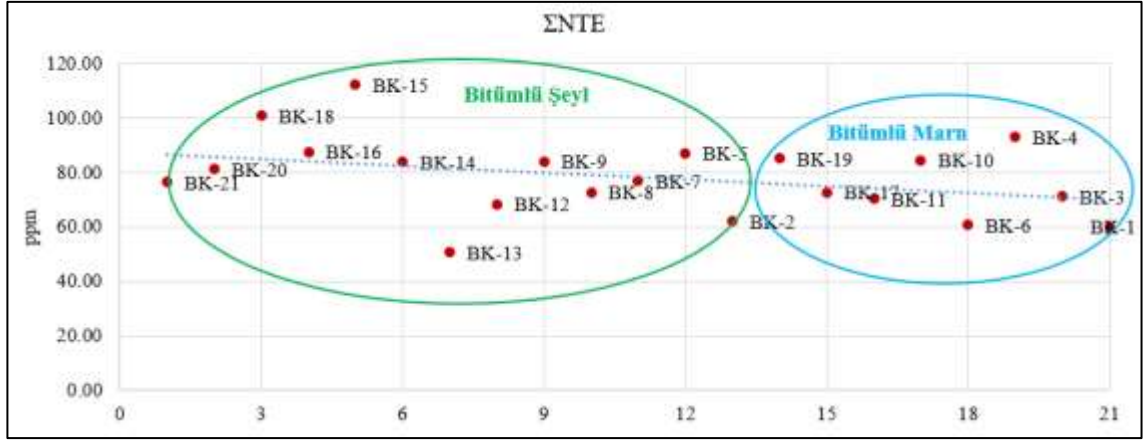
İncelenen bitümlü kayalarda HNTE ortalaması 54,9 ppm iken ANTE ortalaması 23,3 ppm'dir (Çizelge 4.24). Hafif NTE mineraloji, jeokimyasal çevre ve çözünürlük dengesi gibi faktörler nedeniyle doğada daha sık bulunur. Çalışma sahasının bulunduğu çökelim ortamında HNTE toplamının, ANTE toplamından daha fazla olması, bu elementlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden kaynaklanır. HNTE, genellikle ANTE'lere göre atom

numaraları düşük olduğu için genellikle daha büyük iyonik çaplara, daha yüksek çözünürlük ve kimyasal reaktiviteye (Lantan ve Neodimyum, havadaki oksijenle ile hızlıca reaksiyona girerek oksitlenir) sahip olması nedeniyle çökelme sırasında mineralizasyona daha eğilimlidirler. Bu durum, HNTE okyanus sularında veya yer kabuğunda daha yaygın olarak zneabilen ve taşınabilen elementler olmasına yol açar. HNTE'den özellikle mıknatıslar, batarya teknolojisi ve diğer ykek tekonolojili elektrikli cihazlarda kullanılır. Diğer taraftan, ağır NTE daha düşük iyon çaplarına, stabil olup daha az reaktiviteye sahip olup daha zayıf çözünürlükleri nedeniyle çökelme ortamlarında daha az birikir, daha yüksek sıcaklıklarda işlenir ve daha pahalıdır, nükleer santral, optik ve yüksek sıcaklık gerektiren teknolojilerde kullanılır. Neodimyum (HNTE) ve praseodimyum (HNTE) güçlü mıknatıslar yapmak için yaygın olarak kullanılırken disprosyum (ANTE) ve terbiyum (ANTE) yüksek sıcaklıklarda mıknatıs özelliklerini koruyabilen elementlerdir (Shaw vd. 1998, Albrecht vd. 2001, Zhao vd. 2010, Hu 2022).

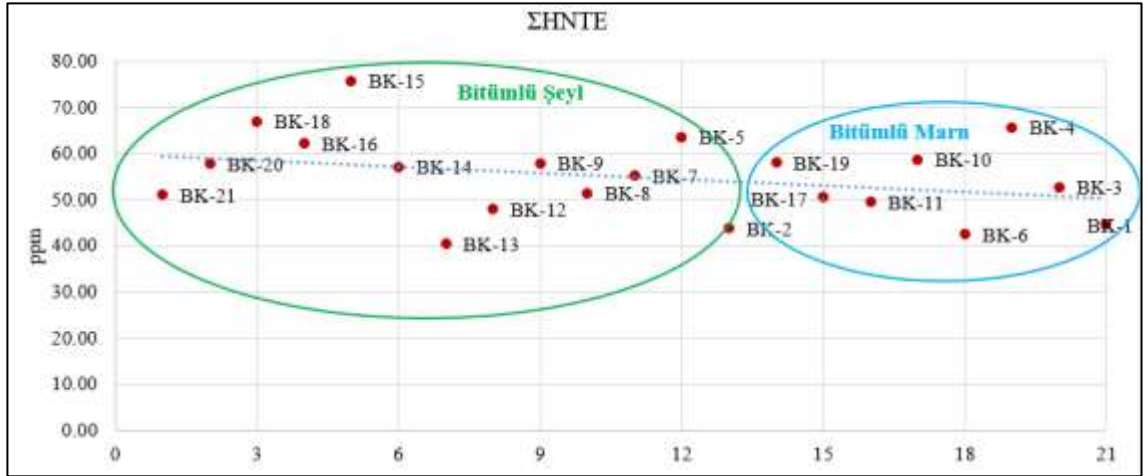
HNTE/ANTE oranları; bitümlü şeylerde 1,97-3.92 (ort. 2,44) ve bitümlü marnlarda 2,13-2,87 (ort. 2,44) olup aralıklar farklı olsa da ortama değerleri aynı çıkmıştır. Buna rağmen bitümlü şeylerde HNTE/ANTE oranı maksimum 3,92 değerıyla bitümlü marna göre daha yüksek değerine sahip olması, bitümlü şey içerisinde kil ve OM içeriğinin bitümlü marnlara göre daha yüksek olması nedeniyledir (izelge 4.24).

Çizelge 4.24 Çalışma sahasındaki bitümlü kayaç numunelerinin NTE içerikleri ve hesaplamaları (ppm)

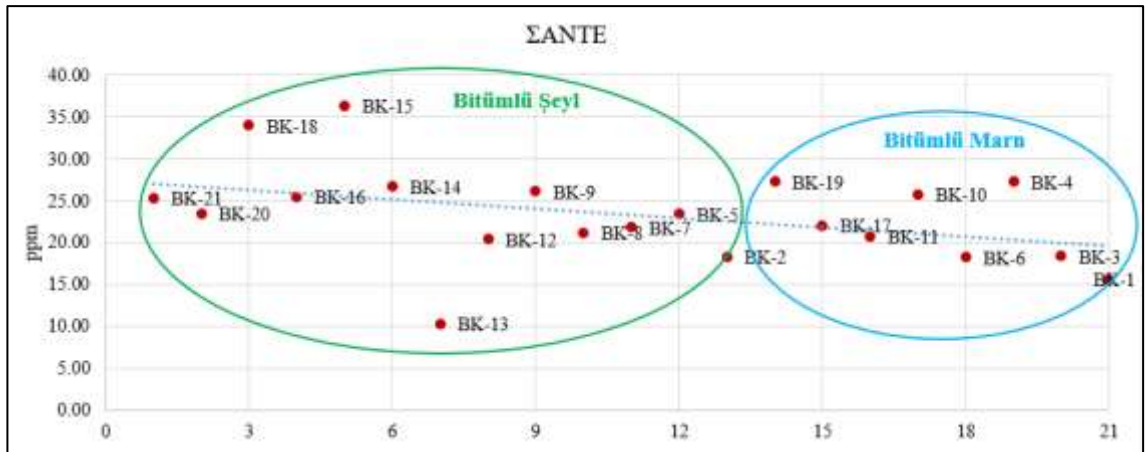
Numune #	HAFİF NTE						AĞIR NTE										Sc (ppm)	ΣHNTE	ΣANTE	ΣNTE	ΣHNTE/ ΣANTE	PAAS Ce/Ce*	PAAS Eu/Eu*	UCC Ce/Ce*	UCC Eu/Eu*
	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Y (ppm)										
B. Şeyl BK-21	10.5	24.4	3.1	9.9	2.4	0.8	2.7	0.6	2.4	0.7	1.4	0.3	1.4	0.3	15.6	9.9	51.12	25.33	76.45	2.02	0.31	0.72	0.38	0.89	
B. Şeyl BK-20	12.1	27.6	3.5	11.1	2.7	0.9	3.0	0.6	2.4	0.6	1.3	0.2	1.1	0.2	14.0	9.0	57.82	23.49	81.31	2.46	0.35	0.80	0.43	0.98	
B. Şeyl BK-18	13.4	32.2	4.0	13.0	3.2	1.1	3.7	0.8	3.3	0.9	1.9	0.4	1.7	0.4	21.0	10.4	66.92	34.03	100.96	1.97	0.40	0.99	0.50	1.22	
B. Şeyl BK-16	13.2	30.4	3.6	11.4	2.7	0.9	3.0	0.6	2.5	0.7	1.4	0.3	1.3	0.3	15.4	9.4	62.15	25.48	87.63	2.44	0.38	0.84	0.47	1.03	
B. Şeyl BK-15	17.5	31.4	5.1	16.4	4.0	1.4	4.6	1.0	3.8	1.0	1.9	0.3	1.4	0.3	22.1	10.4	75.79	36.35	112.14	2.08	0.39	1.31	0.49	1.61	
B. Şeyl BK-14	11.7	27.6	3.4	10.8	2.6	0.9	3.0	0.6	2.6	0.7	1.4	0.3	1.3	0.3	16.5	7.6	57.19	26.68	83.87	2.14	0.35	0.86	0.43	1.05	
B. Şeyl BK-13	8.9	20.3	2.3	7.0	1.5	0.5	1.5	0.3	1.1	0.3	0.5	<0.1	0.4	<0.1	6.2	5.6	40.43	10.32	50.75	3.92	0.25	0.43	0.32	0.53	
B. Şeyl BK-12	9.8	23.5	2.8	8.9	2.1	0.7	2.4	0.5	2.0	0.5	1.1	0.2	1.0	0.2	12.4	7.0	47.96	20.36	68.32	2.36	0.30	0.66	0.37	0.81	
B. Şeyl BK-9	12.1	28.0	3.4	10.9	2.7	0.9	3.0	0.6	2.5	0.7	1.4	0.3	1.2	0.2	16.3	8.4	57.98	26.11	84.09	2.22	0.35	0.84	0.44	1.03	
B. Şeyl BK-8	10.8	25.0	3.1	9.6	2.3	0.8	2.5	0.5	2.0	0.5	1.1	0.2	1.0	0.2	13.1	7.4	51.47	21.19	72.67	2.43	0.31	0.72	0.39	0.89	
B. Şeyl BK-7	11.2	27.3	3.3	10.2	2.4	0.8	2.6	0.5	2.1	0.6	1.1	0.2	0.9	0.2	13.6	9.5	55.16	21.82	76.98	2.53	0.34	0.73	0.43	0.90	
B. Şeyl BK-5	13.6	29.6	3.9	12.5	3.0	1.0	3.2	0.6	2.4	0.6	1.2	0.2	1.0	0.2	14.0	10.5	63.59	23.44	87.02	2.71	0.37	0.91	0.46	1.12	
B. Şeyl BK-2	9.0	21.4	2.6	8.2	2.0	0.7	2.1	0.5	1.7	0.5	1.0	0.2	0.9	0.2	11.3	6.2	43.78	18.30	62.08	2.39	0.27	0.63	0.33	0.77	
B. Marn BK-19	12.0	27.9	3.5	11.0	2.7	0.9	3.0	0.7	2.7	0.7	1.5	0.3	1.4	0.3	16.8	9.0	57.99	27.27	85.26	2.13	0.35	0.83	0.44	1.02	
B. Marn BK-17	10.5	24.7	3.0	9.4	2.3	0.7	2.6	0.5	2.1	0.6	1.2	0.2	1.1	0.2	13.3	9.7	50.62	22.02	72.64	2.30	0.31	0.67	0.39	0.82	
B. Marn BK-11	9.9	24.2	2.9	9.4	2.2	0.8	2.5	0.5	2.0	0.5	1.1	0.2	1.0	0.2	12.7	8.1	49.47	20.77	70.24	2.38	0.30	0.70	0.38	0.85	
B. Marn BK-10	12.5	28.4	3.5	10.9	2.6	0.9	2.9	0.6	2.5	0.7	1.4	0.3	1.2	0.3	15.9	8.5	58.71	25.77	84.49	2.28	0.36	0.80	0.44	0.98	
B. Marn BK-6	8.9	20.7	2.5	7.8	1.9	0.6	2.0	0.4	1.7	0.5	1.0	0.2	1.0	0.2	11.3	7.3	42.51	18.22	60.74	2.33	0.26	0.60	0.32	0.74	
B. Marn BK-4	14.2	31.3	4.1	12.3	2.9	0.9	3.1	0.7	2.6	0.7	1.5	0.3	1.3	0.3	16.8	15.6	65.75	27.25	93.00	2.41	0.39	0.88	0.49	1.08	
B. Marn BK-3	10.9	25.8	3.1	9.9	2.3	0.7	2.5	0.5	1.8	0.5	1.0	0.2	0.8	0.2	11.0	6.0	52.81	18.42	71.23	2.87	0.32	0.69	0.40	0.85	
B. Marn BK-1	9.6	22.0	2.6	8.0	1.8	0.6	1.8	0.4	1.5	0.4	0.8	0.2	0.7	0.1	9.6	6.9	44.58	15.60	60.18	2.86	0.28	0.56	0.34	0.69	
Ortalama	11.5	26.4	3.3	10.4	2.5	0.8	2.8	0.6	2.3	0.6	1.2	0.2	1.1	0.2	14.2	8.7	54.94	23.25	78.19	2.44	0.33	0.77	0.41	0.95	



Şekil 4.126 Çalışma sahasında litolojilere göre NTE içeriklerinin dağılımı (ppm)



Şekil 4.127 Çalışma sahasında litolojilere göre HNTE içeriklerinin dağılımı (ppm)

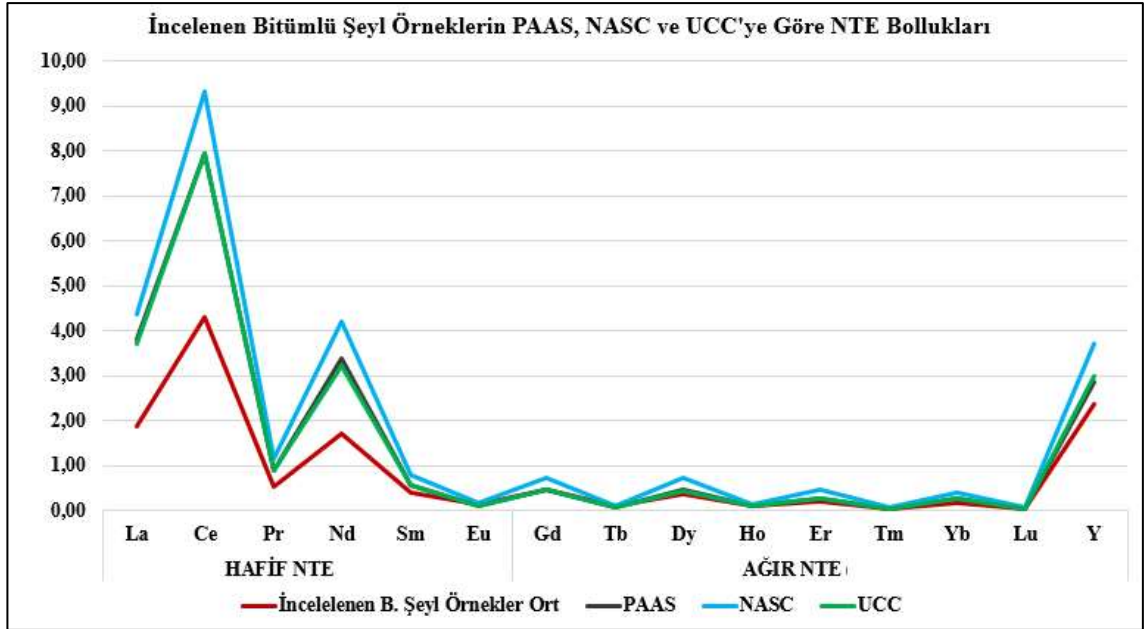


Şekil 4.128 Çalışma sahasında litolojilere göre ANTE içeriklerinin dağılımı (ppm)

4.1.15.1 NTE bollukları ve zenginleşme faktörleri (EF)

Rengarajan ve Sarin (2004), bitümlü şeyllerin NTE zenginleşme derecelerini $EF = (EI/Al)_{\text{örnek}} / (EI/Al)_{\text{şeyl}}$ formülü ile hesaplamıştır. İncelenen örneklerin NTE zenginleşme dereceleri bu formülle hesaplanarak PAAS, NASC ve UCC ortamlarına göre NTE zenginleşmeleri değerlendirilmiştir.

Bu kapsamda, şekil 4.129’da çalışma sahasındaki bitümlü şeyl ile Dünyada benzer bitümlü şeyllerin NTE’nin Al ile normalize edilerek karşılaştırıldığı grafikte tüm NTE’nin benzer trend sergilediği görülmüş olup çalışma sahasındaki Eu, Tb ve Tm NTE’si, PAAS ve UCC’ye göre zenginleşmiş olup diğer NTE ise PAAS, NASC ve UCC verilerine göre tüketilmiştir.



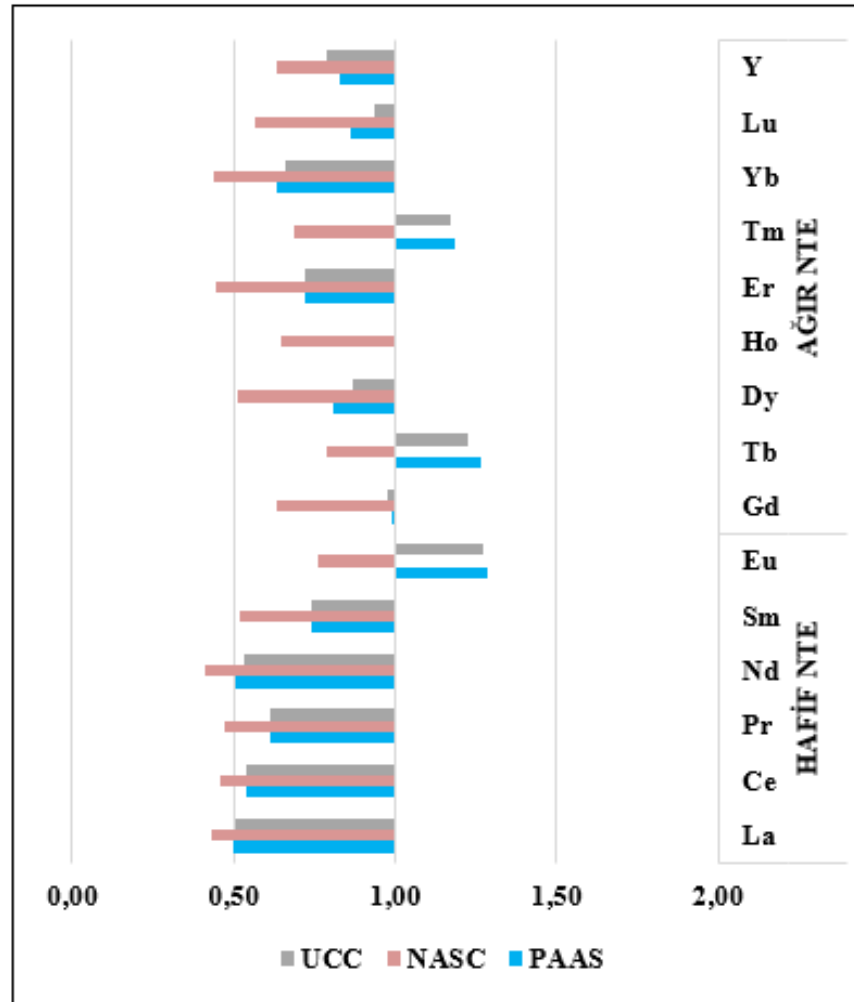
Şekil 4.129 Çalışma sahası bitümlü şeyllerinin diğer benzer ortamlara göre Al ile normalize edilmiş NTE bolluk kıyası

Çizelge 4.25’te yer alan verilere göre düzenlenen şekil 4.130’daki zenginleşme katsayılarına göre hazırlanan histogramda, çalışma sahası bitümlü şeyllerinde incelenen örneklerin NTE’nin; PAAS, NASC ve UCC ortamlarına göre artışları kat cinsinden karşılaştırılmıştır. Çalışma sahasından alınan bitümlü şeyl örneklerinin içerdiği NTE normalizasyon ile diğer ortamlara göre Eu, PASS’a göre 1,29 kat ve UCC’ye göre 1,27

kat; Tb, PASS'a göre 1,27 kat ve UCC'ye göre 1,23 kat; Tm, PASS'a göre 1,29 kat ve UCC'ye göre 1,17 kat zenginleşmiştir. Diğer NTE de herhangi bir zenginleşme olmayıp diğer ortamlara göre tüketilmiştir (Çizelge 4.25 ve Şekil 4.130).

Çizelge 4.25 Çalışma sahasındaki bitümlü şeyllere ait NTE içeriklerinin benzer ortamlara göre EF değerleri

Referans Ortamlar	HAFİF NTE						AĞIR NTE								
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
PAAS	0,50	0,54	0,62	0,51	0,74	1,29	0,99	1,27	0,81	1,00	0,72	1,19	0,63	0,86	0,83
NASC	0,43	0,46	0,47	0,41	0,52	0,76	0,63	0,79	0,52	0,65	0,44	0,69	0,44	0,57	0,63
UCC	0,51	0,54	0,62	0,53	0,74	1,27	0,97	1,23	0,87	1,00	0,72	1,17	0,66	0,93	0,79



Şekil 4.130 Çalışma sahasındaki bitümlü şeyllerin benzer ortamlara göre NTE zenginleşme faktörleri (EF) (kat)

4.1.15.2 Çalışma sahası bitümlü kayaçlarının majör oksitleri ile NTE korelasyonları

Çalışma sahasındaki NTE kökeni, çökmesi ve taşınmasına yönelik değerlendirme yapabilmek amacıyla majör oksitler ve NTE'nin korelasyonu yapılarak jeokimyasal davranışları incelenir. Gerek bitümlü şeyllerde gerekse bitümlü marnlarda majör oksitlerin birbirleriyle ve NTE ile korelasyon ilişkileri çizelge 4.26-4.27 de görülmektedir.

İncelenen bitümlü şeyllerde (Çizelge 4.26);

TOC ile SO₃ (r: 0,565), ΣHNTE (r: 0,465), ΣNTE (r: 0,462) ve ΣANTE (r: 0,430) orta düzey; P₂O₅ (r: 0,395), TiO₂ (r: 0,356) ve V₂O₅ (r: 0,226) zayıf; Fe₂O₃ (r: 0,155) ve K₂O (r: 0,061) çok zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi göstermektedir

NTE ile ΣHNTE (r: 0,984) ve ΣANTE (r: 0,965) çok güçlü; SO₃ (r: 0,671) güçlü; MnO (r: 0,568), Fe₂O₃ (r: 0,501) ve TOC (r: 0,462) orta düzey; P₂O₅ (r: 0,389), CaO (r: 0,240) ve V₂O₅ (r: 0,234) zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi belirlenmiştir.

ΣHNTE ile ΣNTE (r: 0,984) ve ΣANTE (r: 0,904) çok güçlü; SO₃ (r: 0,677) güçlü; MnO (r: 0,537), Fe₂O₃ (r: 0,495), TOC (r: 0,465) ve P₂O₅ (r: 0,464) orta düzey; V₂O₅ (r: 0,290) zayıf ve CaO (r: 0,192) çok zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi belirlenmiştir.

ΣANTE ile ΣNTE (r: 0,965) ve ΣHNTE (r: 0,904) çok güçlü; SO₃ (r: 0,624) güçlü; MnO (r: 0,580), Fe₂O₃ (r: 0,482) ve TOC (r: 0,430) orta düzey; CaO (r: 0,297) ve P₂O₅ (r: 0,256) zayıf; V₂O₅ (r: 0,137) çok zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi belirlenmiştir.

İncelenen bitümlü marnlarda Çizelge 4.27);

TOC ile TiO₂ (r: 0,197), SO₃ (r: 0,138) ve Cr₂O₃ (r: 0,094) çok zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi göstermektedir.

NTE ile Σ HNTE (r: 0,984) ve **Σ ANTE** (r: 0,952) çok güçlü; MnO (r: 0,794) güçlü; K₂O (r: 0,525) ve Fe₂O₃ (r: 0,433) orta düzey; V₂O₅ (r: 0,366) zayıf; Al₂O₃ (r: 0,185) ve MgO (r: 0,105) çok zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi belirlenmiştir.

Σ HNTE ile Σ NTE (r: 0,984) ve **Σ ANTE** (r: 0,883) çok güçlü; MnO (r: 0,745) güçlü pozitif; K₂O (r: 0,468) ve Fe₂O₃ (r: 0,447) orta düzey; V₂O₅ (r: 0,355) zayıf; Al₂O₃ (r: 0,177), MgO (r: 0,066), ve SiO₂ (r: 0,009) çok zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi belirlenmiştir.

Σ ANTE ile Σ NTE (r: 0,952) ve **Σ HNTE** (r: 0,883) çok güçlü; MnO (r: 0,818) güçlü; K₂O (r: 0,585) orta düzey; Fe₂O₃ (r: 0,376) ve V₂O₅ (r: 0,359) zayıf; Al₂O₃ (r: 0,185), MgO (r: 0,164) ve CaO (r: 0,039) çok zayıf; diğerleri ile negatif korelasyon ilişkisi belirlenmiştir.

Çizelge 4.26-4.27’de NTE’nin bitümlü şeyl ve bitümlü marn litoloji içinde majör oksitler ile korelasyon ilişkileri incelendiğinde NTE;

- Σ HNTE ile bitümlü şeyl (r: 0,984) ve bitümlü marnlarda (r: 0,984) çok güçlü,
- Σ ANTE ile bitümlü şeyl (r: 0,965) ve bitümlü marnlarda (r: 0,952) çok güçlü,
- Fe₂O₃ ile bitümlü şeyl (r: 0,501) ve bitümlü marnlarda (r: 0,433) orta düzey,
- MnO ile bitümlü şeyllerde (r: 0,568) orta düzey ve bitümlü marnlarda (r: 0,794) güçlü,
- TOC ile bitümlü şeyllerde (r: 0,462) orta düzey ilişkili iken bitümlü marnlarda negatif (r: -0,241),
- SO₃ ile bitümlü şeyllerde (r: 0,671) güçlü ilişkili iken bitümlü marnlarda negatif (r: -0,409)

ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

Bitümlü şeyllerde NTE ile TOC arasında gözlemlenen orta düzeyde pozitif korelasyon ve karbonatlı bitümlü marnlarda saptanan negatif korelasyon, TOC’nin bitümlü şeyl bünyesinde önemli bir NTE taşıyıcısı olan kil mineralleri ve yoğun OM tarafından kontrol edildiğini düşündürmektedir.

Coppin vd. (2002), granit veya volkanik kayaçların kimyasal ayrışması neticesinde NTE'nin jeokimyasal mobilite kazandığını ve oluşan kil minerallerinin yüzeylerine adsorpsiyon mekanizmasıyla çökelim ortamına taşındığını ileri sürmüşlerdir. Buna göre inceleme alanındaki Σ NTE (Σ HNTE+ Σ ANTE) içeriklerinin kökeninin, çalışma sahasına yakın bölgede yüzeylenen Susuz, Göbene ve Ödemiş Formasyonları volkanik kayaçları ile özellikle Ilıca Formasyonu ile yanal (sil)-dikey (dayk) geçişli alkali bazaltik Lütesiye yaşlı Akyörük volkanitleri ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, Yang vd. (2002)'ye göre çökelim ortamında iz elementlerin taşınmasında bu elementlerin Fe-Mn oksi-hidroksitlere adsorpsiyonla bağlanması önemli bir etkidir.

Gerçekleştirilen korelasyon analizlerine göre, nadir toprak elementlerinin farklı litolojik birimlere göre değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında **bitümlü şeyl örnekleri** için; NTE'nin SO_3 ile güçlü ve TOC, Fe_2O_3 ve MnO ile orta düzey ilişkili olması nedeniye kil minerallerinin, Fe-Mn oksi-hidroksitlerin, organik maddenin ve piritin; NTE'nin bitümlü şeyller içerisinde zenginleşmesinde rol aldığı söylenebilir. **Bitümlü marn örnekleri** için ise NTE'nin MnO ile güçlü ve Fe_2O_3 ile orta düzey ilişkili olması nedeniye killerin ve Fe-Mn oksi-hidroksitlerin NTE zenginleşmesinde kontrol göstergeleri olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.26-4.27).

Çizelge 4.26 Bitümlü şeyl örnekleri için majör oksit-NTE-TOT/C-TOT/S ve TOC Pearson korelasyon katsayıları dağılımı

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	SO ₃ (%)	V ₂ O ₅ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	ΣHNTE	ΣANTE	ΣNTE	TOC (%)
SiO ₂ (%)	1																
Al ₂ O ₃ (%)	0,855	1															
Fe ₂ O ₃ (%)	-0,464	-0,236	1														
MgO (%)	-0,395	-0,282	0,092	1													
CaO (%)	-0,819	-0,769	0,234	0,630	1												
Na ₂ O (%)	0,423	0,604	-0,231	0,036	-0,242	1											
K ₂ O (%)	0,596	0,598	-0,288	-0,372	-0,531	0,005	1										
TiO ₂ (%)	0,729	0,735	-0,339	-0,635	-0,881	0,527	0,324	1									
P ₂ O ₅ (%)	-0,408	-0,178	0,383	-0,204	0,077	0,086	-0,261	0,147	1								
MnO (%)	-0,784	-0,540	0,333	0,420	0,790	0,013	-0,619	-0,570	0,246	1							
SO ₃ (%)	-0,158	0,042	0,548	-0,558	-0,088	-0,099	0,182	0,133	0,399	0,173	1						
V ₂ O ₅ (%)	0,576	0,754	-0,289	-0,356	-0,602	0,613	0,412	0,731	0,021	-0,204	0,272	1					
Cr ₂ O ₃ (%)	0,713	0,612	-0,542	-0,118	-0,475	0,497	0,676	0,499	-0,263	-0,604	-0,194	0,530	1				
ΣHNTE	-0,379	-0,105	0,495	-0,131	0,192	-0,089	-0,260	-0,064	0,464	0,537	0,677	0,290	-0,474	1			
ΣANTE	-0,482	-0,230	0,482	-0,074	0,297	-0,330	-0,137	-0,309	0,256	0,580	0,624	0,137	-0,563	0,904	1		
ΣNTE	-0,431	-0,159	0,501	-0,111	0,240	-0,191	-0,215	-0,167	0,389	0,568	0,671	0,234	-0,523	0,984	0,965	1	
TOC (%)	-0,078	-0,116	0,155	-0,679	-0,376	-0,410	0,061	0,356	0,395	-0,108	0,565	0,226	-0,219	0,465	0,430	0,462	1

Çizelge 4.27 Bitümlü marn örnekleri için majör oksit-toplam NTE-TOT/C-TOT/S ve TOC Pearson korelasyon katsayıları dağılımı

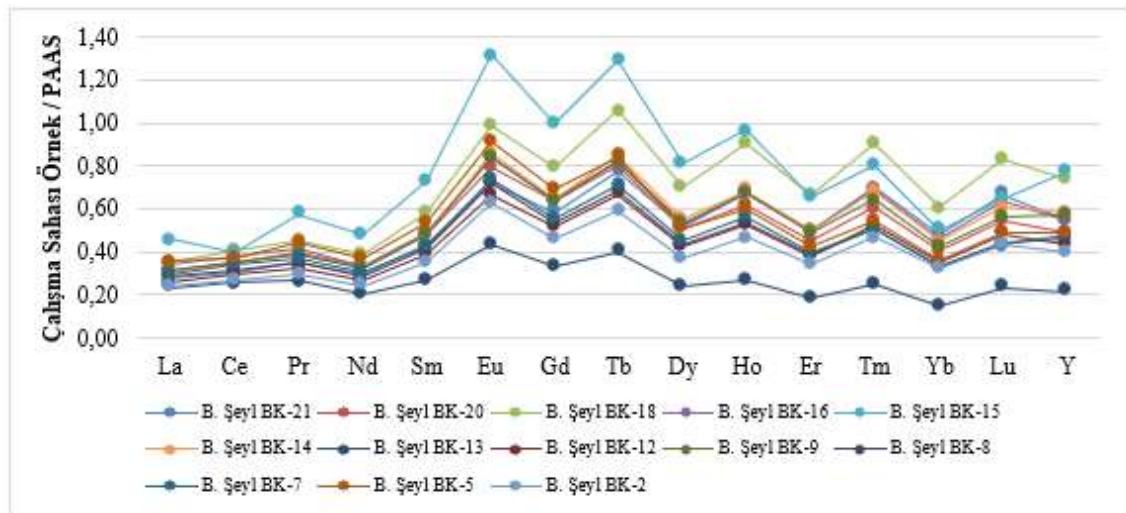
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	SO ₃ (%)	V ₂ O ₅ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	ΣHNTE	ΣANTE	ΣNTE	TOC (%)
SiO ₂ (%)	1																
Al ₂ O ₃ (%)	0,828	1															
Fe ₂ O ₃ (%)	-0,192	0,051	1														
MgO (%)	-0,290	0,157	0,707	1													
CaO (%)	-0,784	-0,374	0,359	0,715	1												
Na ₂ O (%)	-0,059	0,081	-0,179	-0,022	0,326	1											
K ₂ O (%)	0,662	0,683	0,061	-0,004	-0,549	-0,545	1										
TiO ₂ (%)	0,668	0,341	-0,576	-0,550	-0,618	0,270	0,254	1									
P ₂ O ₅ (%)	0,498	0,295	0,010	0,008	-0,216	0,100	0,179	0,556	1								
MnO (%)	-0,400	-0,001	0,653	0,499	0,468	-0,151	0,186	-0,705	-0,345	1							
SO ₃ (%)	-0,071	-0,006	-0,826	-0,335	0,086	0,462	-0,262	0,259	-0,313	-0,382	1						
V ₂ O ₅ (%)	0,669	0,625	-0,457	-0,380	-0,596	-0,076	0,772	0,643	0,126	-0,124	0,286	1					
Cr ₂ O ₃ (%)	0,007	0,059	0,089	0,008	0,025	0,281	-0,460	-0,314	-0,353	-0,165	0,136	-0,473	1				
ΣHNTE	0,009	0,177	0,447	0,066	-0,045	-0,087	0,468	-0,119	-0,145	0,745	-0,410	0,355	-0,430	1			
ΣANTE	-0,026	0,185	0,376	0,164	0,039	-0,312	0,585	-0,254	-0,048	0,818	-0,377	0,359	-0,573	0,883	1		
ΣNTE	-0,004	0,185	0,433	0,105	-0,014	-0,174	0,525	-0,173	-0,113	0,794	-0,409	0,366	-0,496	0,984	0,952	1	
TOC (%)	-0,177	-0,643	-0,468	-0,829	-0,388	-0,051	-0,401	0,197	-0,117	-0,410	0,138	-0,156	0,094	-0,199	-0,296	-0,241	1

4.1.15.3 NTE anomalilerine göre redoks koşulları

Çalışma sahası bitümlü şeyllerinde incelenen örneklerin NTE içerikleri PAAS ve UCC'ye göre ayrı ayrı normalize edilerek çökelim ortamının redoks koşullarına yönelik değerlendirme yapılmıştır.

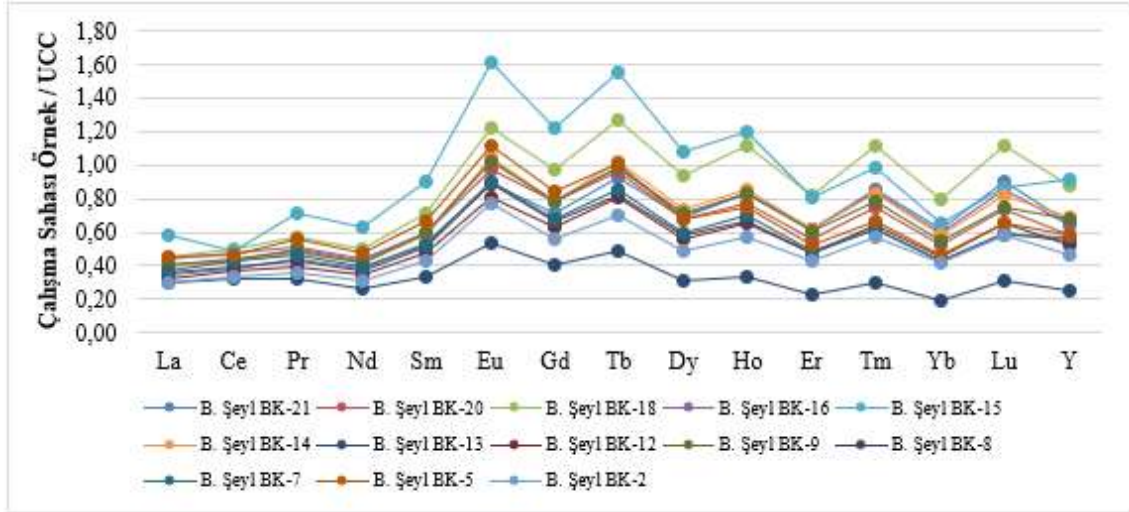
Luo vd. (2003) ve Kato ve Isozaki (2009)'a göre Ce/Ce* ve Eu/Eu* anomalileri, <1 ise negatif anomali (oksik-yükseltgen-sığ su ortamı) ve >1 ise pozitif anomali (anoksik-indirgen-derin su ortamı) ortama işaret etmektedir.

İncelenen bitümlü şeyl örneklerinin PAAS'a göre Ce/Ce* ve Eu/Eu* oranlarının dağılım aralığı ve ortalamaları sırasıyla 0,25-0,40 (0,34) ve 0,43-1,31 (0,80) şeklinde olup ortalama değerlerin <1 olması nedeniyle **oksik ortama yani sığ su ortamına** işaret eder (*sadece BK-15 numunesinin Eu/Eu* >1 olması nedeniyle indirgen anoksik ortam gösterir*) (Şekil 4.131).



Şekil 4.131 Bitümlü şeyl numunelerinin PAAS'a göre normalleştirilmiş NTE anomalileri

UCC'ye göre ise Ce/Ce* ve Eu/Eu* oranlarının dağılım aralığı ve ortalamaları sırasıyla yine sırasıyla 0,32-0,50 (0,42) ve 0,53-1,61 (0,99) şeklinde olup ortalama değerlerin genellikle <1 olması nedeniyle **oksik ortama yani sığ su ortamına** işaret eder (*BK-5, 9, 14, 15, 16, 18 no.lu numunelerin Eu/Eu* >1 olması nedeniyle indirgen anoksik ortam gösterir*) (Şekil 4.132).



Şekil 4.132 Bitümlü şeyl numunelerinin UCC'ye göre normalleştirilmiş NTE anomalileri

Dolayısıyla, şekil 4.131 ve 4.132'te görüldüğü üzere, çalışma sahasında incelenen bitümlü kayaç örneklerinin PAAS ve UCC'ye göre Ce/Ce^* ve Eu/Eu^* oranları ortalamaları çoğunlukla (*birkaç örnek hariç*) 1'den küçük olması yani negatif Eu ve Ce anomaliye işaret etmesi nedeniyle çökelim ortamının baskın oksik zaman zaman indirgen sıg su koşullarını yansıttığı ortaya konulmuştur (Luo vd. 2003, Kato ve Isoxaki 2009).

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1 Tartışma

Genel Jeoloji Değerlendirmesi

Havzanın tektonik kökeni: Yılmaz ve Tüysüz (1984), Çankırı Havzasının güneyinde Paleosen-Alt Eosen döneminde biriken sıkışmanın, ofiyolitlerin yükselerek havzanın kuzeyinde Sakarya Kıtası temeli üzerine Lütésiyen öncesi retroşariye olmasına neden olduğunu ve bu süreci kuzeydeki Sakarya Kıtası ile Güneydeki Kırşehir masifinin çarpışması ve İzmir-Ankara-Erzincan okyanusunun kapanması olarak da yorumlamıştır. Bu çarpışma sonrası havzanın önülke karakteristiğine dönüştüğü belirtilmiştir (Kaymakçı vd. 2009, Meijers vd. 2010, Lucifora vd. 2013). Bu çarpışma sonrası tez çalışma sahasını da kapsayan sığ denizel çökellerle temsil edilen Orta Eosen (Lütésiyen) yaşlı kırıntılı ve karbonatlardan oluşan Ilıca Formasyonu'nun kendinden yaşlı birimleri uyumsuzlukla üzerlediği ve bunun bölgedeki yatay hareketlerden de etkilenmediği şeklinde yorumlamıştır (Yılmaz ve Tüysüz 1984).

Ilıca Formasyonu'nun litostratigrafisi: Tez çalışma sahasını içeren bölgede Pehlivan vd. (1987), Uzunoğlu Formasyonu olarak adlandırdığı birimin; çakıltası, kumtaşı, çamurtaşı, bitümlü şeyl, kireçtaşı (sınırlı bir alanda), kumlu kireçtaşı ve volkanitlerin araldanmasından meydana geldiğini, sarımsı kahverengi renkli bitümlü şeyllerin laminalı olduğunu ve Orta-Üst Lütésiyen yaşlı formasyonun karasal ve kıyı çökellerinin araldanmasından oluştuğunu belirtmiştir. Sütçü vd. (1994)'ün birimdeki Nummulites sp., Assilina sp., Discocyclina sp. gibi fosillere göre birimin yaşının Orta?-Üst Lütésiyen olduğu belirtmiştir. Sevin ve Uğuz (2011), MTA'nın gerçekleştirdiği 1/100.000 ölçekli G30 paftası jeoloji haritası güncellemeleri kapsamında Lütésiyen yaşlı Ilıca Formasyonu'nun tabanda kırmızı renkli kumtaşı-çamurtaşı araldanmasından, tavana doğru çakıllı kumtaşı, kumlu kireçtaşı araldanmasından oluştuğunu, tavanda orta-kalın tabakalı, sarımsı beyaz-beyaz renkli, bol makro ve mikro fosilli kireçtaşlarının çökeldiğini, Susuz Formasyonu'na diskordanslı üzerlenen Ilıca Formasyonu'nun üstten aşındığını belirtmiştir.

Tez sahasındaki arazi çalışmalarında ÖSK gerçekleştirilen Ilıca Formasyonu'nun OM'ce zengin koyu kahve renkli bitümlü şeyl ve bitümlü marn seviyeleri ile OM içeriği düşük olan sarımsı açık kahve renkli kıltaşı ardalanmalı kısmının, kesitin tavanındaki numulitli kireçtaşları ile tabanındaki kıvıl kumtaşı-çakıltaşı ile kumlu kireçtaşı arasında yüzeylendiği görülmüştür.

Sevin ve Uğuz (2011), Sakarya Kıtası Triyas-Eosen yaşı çökellerinin genelleştirilmiş stratigrafik kesitinde Lütésiyen yaşı Ilıca Formasyonu'nun açıklamalar kısmında birimleri kireçtaşı, kumlu kireçtaşı, kumtaşı ve çamurtaşı olarak belirtmiştir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada, Sevin ve Uğuz (2011)'in çamurtaşı olarak ayırtladığı seviyeye koyu kahve renkli organik maddece zengin bitümlü şeyl-marn ve sarımsı açık kahve renkli organik madde içeriği düşük olan kıltaşı ardalanması hususu ile detaylandırılması gerektiği ele alınmıştır. Sevin ve Uğuz (2011), Ilıca Formasyonu'nun kara/deniz geçiş zonunda tabandan tavana doğru alüvyon yelpazesi ile başlayıp yelpaze deltasına ve denizin ilerlemesi sonucu ise sığ su koşullarına geçen fasiyes değişimlerini sunduğunu belirtmiştir. İlk değerlendirmede; depolanma ortamının tabanda alüvyon yelpazesi (kıvıl kumtaşları), yelpaze deltası (çamurtaşı, kumtaşı, kumlu kireçtaşı) ve sığ lagüner denizel ortam (bitümlü şeyl-marn-kıltaşı, kireçtaşı) olarak fasiyeslere ayrılarak belirtilmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştü. Ancak burada litostratigrafik açıdan bir problem ortaya çıkmaktadır. Karasal, sığ denizel, anoksik-suboksik ve sığ denizel birimler tek bir formasyon altında toplanabilir mi? sorusunu gündeme getirmiştir. Bu nedenle, jeodinamik ve fasiyes değişimlerine bağlı olarak litostratigrafik açıdan farklı ortam, litoloji ve fosil içerikleri olan birimlerin üye olarak ayrılarak tanımlanmasının uygun olacağı kanaati oluşmuştur. Böylece, bu çalışmada Ilıca Formasyonu'nun dört üye altında değerlendirilmesi önerilmektedir. Bunlar; Kırmızı kumtaşı-çakıltaşı üyesi, kumtaşı-kumlu kireçtaşı üyesi, bitümlü şeyl-marn-kıltaşı üyesi ve nummulitli kireçtaşı üyesi. Paleosen-Alt Eosen süresince İAESZ'nin kuzeye hareketinin devam etmesiyle İç Anadolu havzalarının (Orhaniye, Haymana, Tuz Gölü, Sivas vb.) çoğu yükselmiş ve bölgede karasal birimler depolanmıştır (Gökten ve Kazancı 1986). İstifin tabanında gözlenen alüvyal yelpaze ürünü klastikler, bu yükselimin ürünü olabilir. Çalışma sahasında Eosen döneminde transgresyon ile denizin yükselerek karaya doğru ilerlemesiyle oluşan sığ lagüner denizel ortamı şu şekilde açıklayabiliriz:

- Öncelikle Ilıca Formasyonu yaşı; Gedik ve Korkmaz (1984) ile Yılmaz ve Tüysüz (1984) Orta Eosen (saha çalışmamızda görülen Nummulitlerle de yaşlandırılmış), Pehlivan vd. (1987) Orta-Üst Lütesiyen, Sütçü vd. (1994) Orta?-Üst Lütesiyen, Sevin ve Uğuz (2011) Lütesiyen olarak belirtmişken, bu tez kapsamında Ilıca Formasyonu'ndan alınan bitümlü marn örneklerinde yapılan mikropaleontolojik çalışma ile nannofosil incelemesinde tespit edilen *Nannotetrina ruda* (Bown ve Newsam), *Prinsius dimorphosus* (Perch-Nielsen), *Towius oztunali* (Varol), *Coccolithus pelagicus* (Wallich), *Neocrepidolithus dirimosus* (Perch-Nielsen), *Lanternithus* sp., *Nannotetrina* sp. türüne göre İpresiyen-Lütesiyen yaşı verilmiştir. Jeolojik zaman çizelgesinde İpresiyen Alt Eosen zaman diliminde 47,8-56,0 milyon yıl, Lütesiyen ise Orta Eosen zaman diliminde 41,2-47,8 milyon yıl yaş aralığında verilmiştir. Böylece bugüne kadar Ilıca Formasyonu için yapılan çalışmalarda verilen Orta Eosen yaşı, bu tez çalışması ile değişerek Ilıca Formasyonu'nun Alt Eosen'de (İpresiyen) çökelişinin başladığı ortaya konulmuştur.
- Bilindiği üzere, EECO (Early Eocene Climatic Optimum/ Erken Eosen İklim Optimumu) yaklaşık 49,1-53,3 milyon yıl önce dünya yörüngesinin orbital/eliptikliğinin değişimiyle mevsimsel güneş ışıınımı farkları arttı ve ısı dalgaları yoğunlaşarak karbon döngüsünü etkiledi, böylece organik madde ayrışması, volkanik salımlar ve okyanus akıntılarındaki değişikliklerle atmosferdeki CO₂'nin yükselmesine neden oldu. EECO, Erken Eosen döneminde tarihlenen uzun süreli (yaklaşık 4 milyon yıl) olan, yaklaşık 27 °C sıcaklık artışı ile bazı flora/fauna gruplarında değişim görülen önemli bir küresel ısınma olayıdır (Elliot vd. 2008). LTTM (Late Lutetian Thermal Maximum / Geç Lütesiyen Termal Maksimum) ise yaklaşık 42,52 milyon yıl önce dünya yörüngesinin orbital/eliptikliğinin değişimiyle, Orta Eosen döneminde tarihlenen ve kısa (yaklaşık 30 bin yıl) süren, LTTM ortaya çıkmadan önce genel soğuma trendi içindeyken lokal sıcaklık artışı olan, kısa süreli karbon izotop değişimi görülen küresel ısınma olayıdır (Westerhold vd. 2018).
- Sonuç olarak, çalışma sahasında yüzeylenen İpresiyen-Lütesiyen yaşlı Ilıca Formasyonu'nun 41,2-56 milyon yıl aralığında çökeldiği değerlendirildiğinde, EECO ve LTTM doğal küresel iklim değişikliklerinin, transgresyon ile deniz

seviyesinin yükselmesine neden olarak Ilıca Formasyonu'nun tavanına doğru sığ denizel çökelim ortamını oluşturduğu düşünülmektedir. Bu süreci şu şekilde detaylandırabiliriz. EECO doğal küresel iklim değişikliği nedeniyle kıtasal buzulların erimesiyle deniz seviyesinin yükseldiğini ve havzanın yavaş yavaş su altında kaldığını ve istifin üst seviyelerine doğru yelpazenin su ortamına girdiğini söyleyebiliriz. Bu durumu, Sevin ve Uğuz (2011) karasal birimler üzerinde yelpaze deltası istifleriyle ortaya koymuştur. Ayrıca EECO olayı sonucu denizin transgresyon ile karaya doğru ilerlemesi ve üstte doğru oksik-suboksik şartlara geçmesi için farklı etkilerin olması gerekir çünkü OM'nin birikip korunabilmesi için sığ denizel ortamdan derin ortama geçiş birden gerçekleşecek olay değildir. Bu duruma sıkışma sonucu ilerleyen havzanın flexsür hareketini yaparak derin ortam şartına sebep olduğunu düşünmekteyiz. Kademeli olarak yükselen deniz seviyesi ile paralel olarak havzanın bükülerek derinleşmesi, muhtemelen anoksik şartların oluşmasına imkan tanımış olmalıdır. Ayrıca, EECO olayından sonra gelişen Geç Lütesiyen Termal Maksimum (LTTM) sera olayı havzadaki su kolonu kalınlığının artmasına sebep olacak diğer bir etken olabilir. Tüm bu olayların sonucu olarak bölgede ilk defa denizel kökenli bitümlü şeyl depolanması gerçekleştiği düşünülmektedir. Çankırı Havzası'ndaki çalışma sahasının bitümlü şeyl-marn ile dolması ve bölgenin kuzeye doğru Pontidlerin altına hareketinin devam etmesi neticesinde havzanın sığ denizel şartlara dönüştüğü ve nummülitli kireçtaşlarının depolandığı değerlendirilmiştir. İlerde Çankırı ve çevre illerde yapılacak olan çalışmalarda, planktonik foraminiferler gibi mikropaleontoloji incelemeleri ve $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ izotop analizleri ile EECO ve LTTM doğal küresel iklim değişikliklerinin net bir şekilde ortaya konulması önem arz etmektedir.

Jeokimyasal Bulguların Değerlendirilmesi

Boğazkaya köyünün doğusunda Yanarkaya Tepesi ile Melan Çayı'nın geçtiği vadi arasındaki yamaçta yüzeylenen Orta Eosen yaşlı Ilıca Formasyonu'nun 49,3 metre kalınlığındaki seviyesinden Ölçülü Stratigrafik Kesit gerçekleştirilmiş ve OM'ce zengin bitümlü şeyl ve marnlardan 21 adet numune alınmış olup organik ve inorganik jeokimya analizleri yaptırılarak sonuçları değerlendirilmiştir.

Organik Jeokimyasal Değerlendirme

Çalışma sahasındaki bitümlü kayalardan alınarak incelenen 21 adet örneğin %TOC değerleri ortalaması %11,02 (%3,49-16,98) olup bu değerler birimin; Tissot ve Welte (1984)'e göre TOC (%) >2 olmasından dolayı zengin, Jarvie (1991)'e göre TOC (%) >1 sebebiyle yeterli ve Peters ve Cassa (1994)'e göre TOC (%) >4 nedeniyle mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahiptir. Buradaki kaynak kaya kalitesi sınıflandırma limit değerleri konvansiyonel denizel petrol sistemleri kaynak kayaları için hazırlanmış olup bitümlü kayalar için mevcutta böyle bir sınıflandırma tablosu yer almamaktadır. Ancak, Türkiye'de Bolu ilinde yürütülmüş bir çalışmada incelenen 4.000 adet örneğin Modified Fischer Assay analiz sonuçlarına göre ekonomik olarak sentetik petrol üretilebilirliği veren %4'ten fazla petrol içeriği değerini sağlayan bitümlü kayaların TOC değerlerinin de %4'ten büyük olduğu ifade edilmiş olup bu TOC değerine göre bu tez kapsamındaki çalışma sahasındaki TOC verileri (ort. %11,02) yine mükemmel kaynak kaya potansiyelini yansıtmaktadır (Sözlü görüşme A. Sarı 2025). Orta Eosen'de değişken mevsimsel etkilerden dolayı ortamda çökelen tortul türü değişkenlik göstermiş olup, bunun sonucunda sedimantasyon hızı ile OM çökelişi ve korunumu sırasındaki suyun oksik/suboksik yer yer anoksik gibi redoks şartlarının değişkenliği nedeniyle OM türü ve miktarının (TOC'nin) derinliğe bağlı olarak değerleri de değişkenlik göstermekte olup uyumlu bir korelasyon ilişkisi görülememiştir.

Çoğunlukla oksik ortamlarda OM'lerin bozulması nedeniyle bitümlü kayaların çökmesi mümkün değildir. Suboksik redoks şartlarında OM miktarı anoksik ortamlara göre daha düşüktür. Çalışma sahasındaki çökeliş ortamı redoks koşulları oksik/suboksik olmasına rağmen, incelenen örneklerde TOC oranı %16,98'e kadar çıkmıştır. Bunun nedeni; oksik ortamda yüksek seviyelere oksijen ve besin maddeleri yer alır ve ortamda plankton popülasyonlarında aşırı artışa yol açar. Mevsimsel değişiklikler nedeniyle ortama oksijen ve besin girişinin azalması, plankton popülasyonlarının kitlesel ölümüne sebep olur. Zaman zaman sedimantasyon hızına bağlı olarak, su ortamı tabanındaki OM biriken sapropelik çamurların tortullarla üzerinin örtülmesiyle OM'nin oksijene maruz kalması engellenerek bozulmadan korunmasını sağlamıştır.

S₂-TOC (Langford ve Blanc-Valleron 1990), HI-OI (Van Krevelen 1993) ve HI-T_{max} (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995) diyagramlarındaki dağılımlar, Peters ve Cassa (1994)'e göre HI ortalamasının (819,97 mg HC / g TOC) >600 mg HC / g TOC ve S₂/S₃ ortalamasının (48,20) >15 olması, Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈ diyagramında (Chaula vd. 1987) dağılımının algal tipi kerojeni göstermesi ve GC kromatogramlarında C₂₀-C₃₁ karbon dağılımının C₂₀'den önceki karbon dağılımından çok daha yüksek piklerin varlığından dolayı çalışma sahasındaki bitümlü kayalara ait OM türünün Tip I kerojen olduğu tespit edilmiştir. Yine organik fasiyes incelemelerinde HI ortalaması 819,97 mg HC/g TOC (692,55 - 921,95), OI ortalaması 20,57 mg HC/g TOC (6,69 - 29,20), %TOC ortalaması %11,02 (3,49 - 16,98) olup çoğunlukla Tip I kerojenin görüldüğü belirlenmiştir. Ancak, sadece Pr/nC₁₇ - Ph/nC₁₈ diyagramında (Petersen vd. 2001) indirgen-yükseltgen redoks koşullarında karışık-geçiş ortamındaki OM türünün Tip II-III kerojen olduğu görülmüştür.

Literatürde Tip-I kerojenlerin çoğunlukla; alginit, amorf OM, cyanobakteri, tatlı su algi ve karasal bitki resinlerinden oluştuğu, prensip olarak genellikle gölsel alglerden türemeye meyilli oldukları ve çoğunlukla da göl ortamlarında görüldüğü yaygın olamamakla birlikte denizel ortamlarda da bu tür alglerin yaşadığı bilinmektedir (Hutton 1987). Tez kapsamındaki Ilıca Formasyonu'nun sığ denizel çökellerle temsil edilen Orta Eosen (Lütesiyen) yaşlı kırıntılı ve karbonatlardan oluşması (Yılmaz ve Tüysüz 1984), birimin tabanda alüvyon yelpazeşiyle başlayıp yelpaze deltasına, sonrasında denizin ilerlemesi sonucu ise sığ su koşullarına geçmesi, ortamın kıyı/deniz geçiş zonunu yansıtması (Sevin ve Uğuz 2011), bu tez kapsamındaki saha çalışmalarında ise bitümlü kayaları üzerleyen nummulitli kireçtaşı seviyesi gözlenmesi (Pehlivan vd. 1987) ile çalışma sahasından alınan örneklerde mikropaleontolojik nannofosil incelemelerinde tespit edilen *Nannotetrina* sp. türüne göre bölgede ılıman koşullarda çok sığ ve geçiş lagün ortamı tespiti ve analizi yaptırılan örneklerin kerojen tipinin %100 amorf olduğu ve bunun da genellikle sıvı petrol türetme potansiyeline sahip olan Tip I/II kerojene işaret etmesi (Tissot ve Welte 1978) nedenleriyle incelediğimiz örneklerde belirlenen OM kerojen tipinin **Tip-I denizel** olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca, Hatcher vd. (1983) Mangrov Gölü'ndeki denizel alglerden türeyen sapropellerin Tip I kerojenle benzer özellikler gösterdiğini ve denizel alglerin Tip I kerojen oluşumunda önemli bir rol

oynayabileceğini, Jovovic vd. (2020), Mayotte Adası'ndaki Dziani Dzaha Gölü'nün, denizel alglerinin yüksek OM üretimi ve ortamın anoksik koşulları nedeniyle Tip-I kerojen olduğunu belirtmişlerdir.

İncelenen örneklerin; T_{max} (°C) değerleri ortalamasına 448 °C (443-453°C) göre; Éspitalié vd. (1984)'e göre petrol penceresine düştüğü, Peters ve Cassa (1994)'e göre orta-geç olgun aşamada ve Éspitalié vd. (1985)'e göre ise petrol penceresinde ve OM'nin Tip I kerojen olduğu belirlenmiştir. Eosen yaşlı Ilıca Formasyonu bitümlü kayaçlarındaki T_{max} değerleri ortalamasının 448 °C gibi yüksek olgunlukta olmasının sebebi çökelim ortamının gömülmeye bağlı sıcaklığının artmasının yanı sıra formasyonda yersel olarak ikincil olarak aşırı ısınmaya neden olan ısı kaynağının bölgede Ilıca Formasyonu'yla aynı yaştaki ve formasyonu sil-yatay intrüzyon veya dayk şeklinde kesen Akyörük volkanitleri olduğu düşünülmektedir. HI- T_{max} diyagramında T_{max} ortalamasının 448 °C olmasından dolayı petrol penceresinde ve olgunlaşmış aşamada olduğunu yansıtmaktadır (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995). S_2/S_3 (ortalama 48,2) > 8 olmasından dolayı "katajenezin olgun olmayan erken olgun evresinde petrol" olduğu (Clementz vd. 1979, Peters 1986) belirlenmişken Bitümen İndeksi (S_1/TOC)*100 diyagramındaki dağılıma göre ise olgunlaşmanın düşük olduğu bir kaynak kayada OM'nin petrole dönüşümünün henüz tamamlanmadığına, kayaç gözeneklerinin tamamen petrol doygunluğuna ulaşmadığı için kayaçtan petrol atımın başlamadığına/henüz yeterli seviyede olmadığına işaret eder (Hunt 1996). Bunu, Peters ve Cassa (1994)'e göre Üretim İndeksi PI ($S_1/(S_1+S_2)$) ortalaması (0,01) < 0,1 olması sebebiyle olgunlaşmamış zona işaret etmesinden anlaşıldığı ve Peters (1986)'ya göre PI- T_{max} diyagramında her ne kadar T_{max} ortalaması 448 °C'de olgunlaşma sıcaklığında olsa da PI < 0,1 olması nedeniyle çok düşük dönüşüm sürecinin yer aldığı olgunlaşmamış aşamada olmasından dolayı ortamdaki bitümlü kayaçlarda HC'nin henüz yeterli seviyede türeme olanaklarının oluşmadığı ortaya konulmuştur.

Bu durumu destekleyen başka bir sonuç ise incelenen örneklerin GC kromatogramında Waples (1985)'e göre Karbon Tercih İndeksi (CPI) verilerinin 1 civarında olması nedeniyle incelenen örneklerin olgunlaşmış aşamaya geçiş durumunda olduğuna işaret eder. Akinlua vd. (2007)'e göre Pr/Ph - CPI diyagramında incelenen örneklerinin olgunlaşmamış ham petrol fazında olduğu görülmüştür. Oksik ortamlarda aerobik

bakteriler çoğunlukla izoprenoidlerden önce n-alkanlara saldırır, yani C_{17} ve C_{18} alkanlarını öncelikle tüketmesinden dolayı $Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18}$ oranları yükselir. Bundan dolayı Petersen vd. (2001)'in $Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18}$ diyagramında BK-6 ve BK-19 örnekleri olgunlaşmamış zondadır. BK-1 ve BK-15 örneklerinde ise diğerlerine göre biyolojik bozuşma daha az olup erken olgun safhada olduğu görülmüştür. Biyomarkerlerdeki dönüşüm oranlarına göre; Moretan/Hopan (C_{30}) oranlarının düşük çıkması nedeniyle olgun, $20S/(20S+20R)$ steran (C_{29}) ile $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran (C_{29}) oranları dağılımı diyagramına göre erken olgun-olgun ve $22S/(22S+22R)$ (C_{31}) homohopan değerlerine göre ise erken olgun kaynak kaya olduğu ortaya konulmuştur.

Kayaçlar çok uzun süre atmosfer koşullarına maruz kalır ve fiziksel-kimyasal bozunmaya uğrayabilir. Bilindiği üzere, kayaçtan özütlenen bitüm örneklerinde GC ve GC-MS analizleri yapılır. Dolayısıyla, olgunlaşmaya yönelik bitümde yapılan GC ve GC-MS kromatogram verileri ile mostradaki kayaçtan alınan örneklerdeki piroliz T_{max} değerleri ile uyuşmayabilir. Özellikle piroliz analizi ile elde edilen T_{max} ($^{\circ}C$) değerleri son derece güvenilir bir yöntem olup, incelenen örneklerde ortalaması $448^{\circ}C$ ($443-453^{\circ}C$) olup T_{max} standartlarına göre orta-geç olgun safhada (Peters ve Cassa 1994) olmasını, olgunlaşmayı gösteren Moretan/Hopan gibi GC-MS biyomarkerlerdeki dönüşüm oranları da desteklemektedir.

İncelenen örneklerin; S_1 ortalamasının ($0,93$ mg HC/g kaya) orta-iyi petrol potansiyelini (Peters ve Cassa 1994) ve S_2 ortalamasının ($91,17$ mg HC/g kaya) $> 20,0$ olması mükemmel petrol potansiyelini, S_2 -TOC diyagramında hakim çok iyi kaynak kaya potansiyelini (Ghori 2000), S_2/S_3 ortalaması ($48,20$) $>5,0$ olması kaynak kayanın petrol türetme potansiyelini (Clementz vd. 1979, Peters 1986), HI-TOC diyagramında OM tipinin iyi-mükemmel petrol kökenini (Jackson vd. 1985), PY: (S_1+S_2) ortalamasının (92.102 ppm) >6.000 ppm olması iyi kaynak kaya potansiyelini (Tissot ve Welte 1978) ve PY-TOC diyagramında ise hakim çok iyi kaynak kaya potansiyelini (Ghori 2002) yansıtmaktadır.

Ayrıca, bitümen indeksi S_1/TOC ortalamasının ($0,09$) $<0,1$ olması nedeniyle çoğunlukla kaynak kayadan dışarıya petrol atımının olmadığı ancak 21 adet numunenin 7

adetinde ise yani yer yer kaynak kayadan dışarıya petrol atımının başlangıcında olduğu belirlenmiştir (Smith 1994, Hunt 1996). S_1 -TOC diyagramında ve örneklerin $S_2 > S_1$ olmasından dolayı ortamın herhangi bir organik kirlenme etkisi altında kalmadığı ve bitümlü kayacın yerli HC türettiği anlaşılmıştır (Hunt 1995). İncelenen örneklerin; %RC ortalaması %3,23 olup RC-TOC diyagramında TOC=RC kalıntı karbon çizgisinden uzakta bulunması (English vd. 2004) ve %PC ortalaması ise %7,79 olup PC-TOC diyagramında TOC=PC piroliz edilebilen karbon çizgisi yakınında bulunması nedeniyle çalışma sahasındaki kaynak kayanın hala petrol türetebileceği görülmüştür.

GC’de incelenen örneklerde; nC_{23} - nC_{30} dizisine sağa doğru kavisli çarpık n-alkanlar dağılımının, TAR değerlerinin >1 , mumsuluk derecesine yönelik $\sum(nC_{21}-nC_{31}) / \sum(nC_{15}-nC_{20}) >1$ ve $n-C_{17}/n-C_{31}$ oranının <1 olmasından dolayı ortamın karasal OM ile beslendiğini gösterir (Rieley vd. 1991, Bourbonniere ve Meyers 1996, Jaffe vd. 2001, Koralay 2018).

GC’de Pr/Ph >1 (Didyk vd. 1978, Tissot ve Welte 1984) olması ve Pr/Ph-CPI (Akinlua vd. 2007) diyagramına göre ortam yükseltgen ile GC-MS m/z 191 kromatogramlarda C_{35}/C_{34} homohopan <1 olmasından dolayı ortam suboksik, yüksek Homohopan İndeksi $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ değerleri (Peters ve Moldowan 1991) ve Ts/Tm değerleri <1 (Peters ve Moldowan 1993) olması sebebiyle ortam indirgen redoks koşullarını yansıtır.

GC-MS’de m/z 217 kütle kromatogramında C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranlar dağılımları incelendiğinde; BK-1 no.lu numunede $C_{28} < C_{27} < C_{29}$, BK-6 no.lu numunede $C_{28} < C_{27} < C_{29}$, BK-15 no.lu numunede $C_{27} < C_{28} < C_{29}$, BK-19 no.lu numunede $C_{27} < C_{28} < C_{29}$ olup bunun yanı sıra Steran/hopan <1 olması nedeniyle çökelim ortamına karasal OM girdisini vurgular. Ayrıca, $C_{27} < C_{29}$ olması ve steran/diasteran oranlarına göre BK-15 ve BK-19 bitümlü şeyl litolojisinde ve BK-1 ve BK-6 bitümlü marn (karbonatlı) litolojisinde çökeldiği belirlenmiştir (Peters ve Moldowan 1993). Huang ve Meinschein (1979)’un C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranları üçgen diyagramında, incelenen örneklerin kıyı-deniz geçiş zonunda BK-15 ve BK-19 örneklerinin sığ deniz/kıyı ortamlarında (lagün/koy/haliç/gelgit düzlüğü), BK-1 ve BK-6 örneklerinin ise açık deniz ile sığ deniz/kıyı ortamları (lagün/koy/haliç/gelgit düzlüğü) arasında çökeldiği belirlenmiştir.

Ayrıca, örneklerde gerçekleştirilen mikropaleontoloji çalışmalarına göre ortamda yer yer *Nannotetrina sp.* türü nannofosil görülmüş olup İpresiyen-Lütesiyen yaşı verilmiş, bu türe göre de ılıman iklim şartlarında çok sığ lagün ortamı olduğu değerlendirilmiştir. Bu da sığ geçiş deniz/kıyı ortamının (lagün/koy/haliç/gelgit düzlüğü) aslında lagüner bir ortam olduğunu destekler. m/z 217 kromatogramında C₃₀ steran ve C₂₃ trisiklik terpanın bolluğu nedeniyle bölgenin denizel etki altında olduğu belirlenmiştir (Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995). Ayrıca, GC'den hesaplanan CPI değerleri <1 (Tissot ve Welte 1984, Peters ve Moldowan 1993) ve GC-MS'deki gameseran (Connan 1993) ve C₂₄ tetrasiklik terpan piklerinin (Peters ve Moldowan 1993) varlığı ortamın tuzluluğunu gösterir.

Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi ile incelenen 5 adet örneğin petrol içeriği ortalaması %9,33 (%7,39-%10,96) olup üretilecek sentetik petrolün baskın olarak iyi ekonomik potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir (Committee Office of Mineral Resources in China 1987, Liu vd. 2006, Tao vd. 2010). FRP (%) ile TOC (%), S₁ (mg HC/ g kayaç) ve S₂ (mg HC/ g kayaç) arasında çok güçlü pozitif korelasyon ilişkisi görülmüş olup mükemmel petrol potansiyelini barındıran kaynak kayadan iyi-çok iyi ekonomik potansiyelde sentetik petrol üretilebileceği ortaya konulmuştur. Bitümlü kayaçlarda FRP petrol verimi (%), density (yoğunluk) logu ile ters ve sonic logu ile doğru orantı trendini göstermektedir. Bitümlü kayaç araştırma sondajlarında density logunun düşük ve sonic loglarının yüksek olduğu zonlarda yüksek petrol içeriği görülebileceğinden bu seviyelerden alınacak kırıntı/karot örneklerinde Fischer Retortunda Piroliz analizi ile petrol içeriğinin belirlenmesiyle araştırmalarda daha verimli sonuçların alınabileceği değerlendirilmektedir.

Bitümlü kayaçların alternatif HC olarak değerlendirilmesinin gerekçesi ve önemi

Global ölçekte ülkelerin alternatif enerji kaynaklarına yönelme çabaları ve yerli kaynak kullanımını artırma hedefleri doğrultusunda, her ne kadar fosil yakıt kategorisinde yer alsada bitümlü kayaçlardan elde edilen sentetik petrole duyulan gereksinim çeşitli etkenlerle açıklanabilir. Artan enerji talebi, dışa bağımlılığın yükselmesi, enerji ithalatına bağlı ekonomik yükün büyümesi, mevcut ham petrol ve doğal gaz sahalarındaki üretim düşüşleri ile rezerv ömürlerinin sınırlı olması, büyük ölçekli yeni rezerv keşiflerinin

yetersizliği gibi faktörler bu ihtiyacı tetiklemektedir. Ayrıca, fosil yakıtların küresel birincil enerji arzı içindeki payının yaklaşık %81,50 seviyesinde seyretmesi ve bu yüksek oranın uzun yıllar boyunca korunacağıının öngörülmesi (Energy Institute 2024), bunun yanında petrol fiyatlarındaki aşırı dalgalanmalar da sentetik petrol kaynaklarına yönelimi stratejik bir gereklilik haline getirmektedir.

2023 yılı verilerine göre, küresel ölçekte birincil enerji kaynakları arasında petrolde %31,70, doğal gazda %23,29 ve kömürde %26,47 olmak üzere toplam fosil yakıt tüketim oranı %81,50'dir (Energy Institute 2024). 2023 yılı ulusal enerji denge verilerine göre, ülkemizin toplam fosil yakıtlar tüketimi oranı %81,72'dir (Ham petrol+petrol ürünleri %30,19, doğal gaz %26,21, kömür %25,32 (Taşkömürü %15,51, linyit %9,14, asfaltit %0,36 ve kok %0,31) (EİGM 2023). Her ne kadar Paris İklim Anlaşması doğrultusunda 2053 yılına kadar net sıfır emisyon hedeflenmiş olsa da mevcut enerji altyapıları ve küresel eğilimler dikkate alındığında fosil yakıt bağımlılığının önemli ölçüde devam edeceği tahmin edilmektedir.

2023 yılı itibarıyla ülkemizin toplam ithalat hacmi 362 milyar ABD doları olarak gerçekleşmiş olup bu tutarın 69 milyar dolarlık kısmını enerji ithalatı oluşturmaktadır. Buna göre, enerji ithalatının toplam ithalat içindeki payı yaklaşık %19 düzeyindedir. Ham petrolün uluslararası piyasalardaki fiyatları yıllar itibarıyla önemli dalgalanmalar göstermektedir. Brent tipi petrolün varil fiyatı 2002 yılında 24 ABD doları, 2012 yılında 109 ABD doları, 2016 yılında 41 ABD doları, 2022 yılında 96 ABD doları ve 2024 yılında ise 80 ABD doları seviyesinde seyretmiştir (Energy Institute 2025). Son olarak, 7 Mayıs 2025 tarihi itibarıyla Brent petrolün varil fiyatı 61 ABD doları olarak kaydedilmiştir. Ülkemizin enerji arzı açısından dışa bağımlılığı oldukça yüksek (%67) seviyelerdedir. 2023 yılı verilerine göre ham petrolde dışa bağımlılık oranı %88,5, doğal gazda ise %98,3'tür. Bu yüksek bağımlılık oranı; salgınlar, savaşlar, politik istikrarsızlıklar ve özellikle ham petrol fiyatlarında yaşanan sert dalgalanmaların enerji ithalat faturasını doğrudan etkileyerek cari açık üzerinde belirleyici bir unsur haline gelmesine yol açmaktadır.

Küresel ölçekte 2020 yılı itibarıyla toplam petrol rezervi yaklaşık 1,73 trilyon varil olarak belirlenmiş olup 2023 yılı içerisindeki tüketim miktarı 36,58 milyar varil düzeyindedir. Bu veriler ışığında, mevcut rezervlerle petrolün ortalama ömrü yaklaşık 47 yıl olarak hesaplanmaktadır. Benzer şekilde, 2020 yılında dünya genelindeki doğal gaz rezervi 188,10 trilyon metreküp iken 2023 yılındaki üretim 4,01 trilyon metreküp olarak gerçekleşmiş ve doğal gaz için de rezerv ömrü yaklaşık 47 yıl olarak öngörülmüştür (Energy Institute 2024). Ülkemiz özelinde değerlendirildiğinde ise, 2023 yılı itibarıyla kalan üretilebilir ham petrol rezervi 487,7 milyon varil, doğal gaz rezervi ise 2,94 milyar metreküptür. Bu doğal gaz rezervi verisine, Karadeniz'de Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) tarafından keşfedilen ve basına duyurulan 710 milyar metreküplük doğal gaz potansiyeli dâhil edilmemiştir (MAPEG 2024). Yeni petrol ve doğal gaz rezervi keşiflerinin hem dünyada hem de Türkiye'de beklentilerin altında kalması buna karşın enerjiye olan talebin ve fosil yakıt tüketiminin sürekli yükselmesi, mevcut rezervlerin sınırlı bir ömre sahip olduğunu net bir biçimde ortaya koymaktadır.

Yukarıda sayılan gerekçelerin yanı sıra sanayileşme ve kentleşme süreçleri ile birlikte artan nüfusa bağlı olarak enerji talebi sürekli artmaktadır. Bu bağlamda, bitümlü kayaçların alternatif enerji kaynağı ve yerli enerji potansiyeli kapsamında değerlendirilmesi, düşük maliyetli ve özellikle temiz ve çevre dostu teknolojik gelişmelerin desteğiyle, çevresel sürdürülebilirlik ve ekosistem hassasiyetini gözeterek ekonomik değer zincirine kazandırılması büyük önem taşımaktadır. Söz konusu yaklaşım, ülkemizin enerjide dışa bağımlılığını azaltma hedefi doğrultusunda stratejik bir fırsat sunmaktadır.

Knaus vd. (2010)'a göre yapılan araştırmalar neticesinde dünyada 27 ülkede 600 farklı lokasyonda 8 trilyon varil (ABD 2,09 trilyon varil, Rusya 248 milyar varil, DKC 100 milyar varil, Brezilya 82 milyar varil, İtalya 73 milyar varil, Fas 53 milyar varil, Ürdün 34 milyar varil, Avustralya 32 milyar varil, Estonya-Çin 16 milyar varil) sentetik petrol eşdeğeri rezerve sahip olduğu değerlendirilen bitümlü şeyl kaynaklarının 1,7 trilyon varillik kısmının da ekonomik olarak üretilebileceği belirlenmiştir. Döner (2012)'ye göre Dünya genelindeki bitümlü kayaç rezervlerinin ortalama petrol verimliliği ise ton başına 35–40 litre arasında değişmektedir.

Yapılan araştırmalar, ülkemizde 11 ilde farklı lokasyonlarda bitümlü Şeyl kaynakları bulunduğunu göstermektedir (Altun vd. 2006, MTA 2010, Murat 2010).

- Ankara'da Beypazarı'nda 963 kcal/kg ısıl değerine ve %5,5 bitüm oranına sahip 327,7 milyon ton ve Nallıhan Beydili lokasyonunda 800 kcal/kg ısıl değerine sahip 300,0 milyon ton olmak üzere toplam 627,7 milyon ton,
- Kütahya Seyitömer'de 860 kcal/kg ısıl değerine ve %7 bitüm oranına sahip 122,2 milyon ton,
- Bolu'da; Himmetoğlu sahasında 1.390 kcal/kg ısıl değerine ve %10 bitüm oranına sahip 66,0 milyon ton, Hatıldağ sahasında 774 kcal/kg ısıl değerine ve %5 bitüm oranına sahip 360,0 milyon ton ve Mengen sahasında 1.000 kcal/kg ısıl değerine ve %8,3 bitüm oranına sahip 50,0 milyon ton olmak üzere toplam 476,0 milyon ton,
- Niğde Ulukışla sahasında 851 kcal/kg ısıl değerine ve %5,3 bitüm oranına sahip 130,0 milyon ton,
- Kocaeli Bahçecik sahasında 1.060 kcal/kg ısıl değerine ve %8,5 bitüm oranına sahip 42,0 milyon ton,
- Balıkesir Burhaniye sahasında 732 kcal/kg ısıl değerine ve %4 bitüm oranına sahip 15,6 milyon ton,
- orum Dodurga sahasında 365 kcal/kg ısıl değerine ve %2,5 bitüm oranına sahip 138,0 milyon ton,
- Eskişehir Sarıcakaya sahasında 800 kcal/kg ısıl değerine ve %5,2 bitüm oranına sahip 300,0 milyon ton,
- Amasya eltik sahasında 541 kcal/kg ısıl değerine ve %3,1 bitüm oranına sahip 90,0 milyon ton,
- Manisa Demirci sahasında 2.140 kcal/kg (1.536-3.536) ısıl değerine sahip 172,0 milyon ton,
- Konya Ereğli-Niğde Bor bölgesinde ise 8,0 milyar ton

rezerv bulunmakta olup bunun 555,3 milyon ton görünür ve 9,6 milyar ton muhtemel olmak üzere ülkemiz toplamda 10,1 milyar ton bitümlü Şeyl kaynağına sahiptir. MTA'nın en son verilerine göre, Türkiye'de bulunan bitümlü Şeyl kaynakları, yaklaşık 20,5 milyar

tonluk linyit rezervlerinden sonra ikinci büyük enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Ancak mevcut rezervlerin çok büyük kısmı henüz muhtemel kategorisinde olup gerçek potansiyelin belirlenebilmesi için detay jeofizik-jeolojik çalışmaların yanı sıra ayrıntılı sondaj faaliyetleri ile keşiflerin devam ettirilmesi gerekmektedir. Şengüler (2011)'e göre, Türkiye'deki bitümlü şeyl kaynakları, ton başına yaklaşık 56 kilogramlık ortalama petrol üretim potansiyeline sahiptir.

WMD (2024) verilerine göre 2022 yılı itibarıyla dünya genelinde toplam 14,7 milyon ton bitümlü şeyl üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üretimin %95'lik büyük bir kısmı 13,97 milyon ton ile Estonya tarafından gerçekleştirilmiş olup bunu Almanya (416 bin ton; %2,83), İsrail (254 bin ton; %1,73), Bulgaristan (61 bin ton; %0,41), Fransa (2 bin ton; %0,01) ve Avusturya (100 ton; %0,0006) takip etmektedir. Estonya, bitümlü şeylleri doğrudan sentetik petrol üretiminde kullanırken, diğer ülkeler bu kayaçları çimento hammaddesi, kozmetik, gübre, yapay lif gibi çeşitli endüstriyel alanlarda değerlendirmektedir. Küresel ölçekte, bitümlü kayaçlardan sentetik petrol üretimi, yerinde (in-situ) ya da bulunduğu ortam dışında (ex-situ) uygulanan retortlama, piroliz ve termal ısıtma gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Buna ek olarak, kimyasal çözücülerle uygulanan ekstraksiyon yöntemleriyle laboratuvar ölçekli sentetik petrol üretimi üzerine de araştırmaların sürdürüldüğü bilinmektedir.

Çalışma sahamızda gerçekleştirilen Fischer Retortunda Piroliz (FRP) analizi ile incelenen örneklerin petrol içeriği ortalaması %9,33 (%7,39-%10,96) olup üretilcek sentetik petrolün baskın olarak iyi ekonomik potansiyele (ortalama 90-110 lt sentetik petrol/ton bitümlü kayaç) sahip olduğu belirlenmiştir. Belirtilen nedenler doğrultusunda, petrol içeriği sayesinde ileride alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilecek bitümlü kayaçların, fosil yakıtlar alanındaki dışa bağımlılığı azaltma hedefiyle yerli ve milli enerji stratejileri kapsamında ekonomiye kazandırılması büyük önem taşımaktadır.

İnorganik Jeokimyasal Değerlendirme

Ana oksitlerin kendi içindeki korelasyonları incelendiğinde; SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, K₂O, Na₂O, Cr₂O₃, V₂O₅ gibi kil içeriğini ve CaO ve MnO gibi karbonat içeriğini temsil eden

majör oksitler kendi içerisinde orta-çok güçlü korelasyon ilişkileri sergilemekte olup kil ve karbonat içeriğini temsil eden majör oksitler ise birbiri ile negatif korelasyon ilişkisi sunmaktadır.

Bitümlü şeyllerdeki SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 , SO_3 , MnO ve Cr_2O_3 ana oksitlerinde bitümlü marnlara göre artış gözlenirken; CaO ve MgO ana oksitlerinde ise azalış olmuştur. Bu ilişki, şeyllerdeki yüksek kil içeriğine buna karşın marnlarda ise karbonat içeriğinin yüksek oluşuna işaret etmektedir.

Çalışma sahasının çoğunlukla oksik/suboksik ortam koşullarını yansıtması nedeniyle incelenen örneklerdeki %TOC ile RDE'ler (Mo, V, U, Ni, Co, Cu ve Zn) arasında zayıf-çok zayıf pozitif ve negatif korelasyon ilişkilerinden dolayı RDE'lerin çökeliminde ve zenginleşmesinde %TOC yani OM'nin etkisi yoktur. Bu durumu, RDE'lerden V, Zn ve Cu'nun detritik olan Al, Ti, K, Zr ve Cr gibi elementlerle uyumlu korelasyonlar göstermesi desteklemektedir (Tribovillard vd. 2006). Fe ile S'nin kendi içinde zayıf pozitif korelasyon ve RDE'ler ile Fe ve S'nin arasında zayıf pozitif ve negatif korelasyon ilişkilerinden dolayı RDE'lerin çökeliminde ve zenginleşmesinde piritin (FeS_2) ve Fe-oksi/hidroksitlerin etkisi yoktur.

Mo, V, U, Ni, Co, Cu ve Zn RDE'lerinden sadece Mo çalışma sahasında redoksa duyarlı güvenilir bir gösterge olarak gözlenmiştir. İncelenen örneklerde diğer V, U, Ni, Co, Cu ve Zn RDE'leri; çoğunlukla Al, Ti, Si, K ve Cr ve bazen Ba ve Zr detritik elementleri ile orta-çok güçlü seviyeler arasında korelasyon ilişkili olması nedeniyle detritik kaynaklı olup bu çalışmada Mo dışındaki diğer elementler güvenilir RDE değildir. U'nun detritik elementlerden kendi gibi radyoaktif element olan Th ile orta düzeyde korelasyon ilişkili olmasından dolayı U'nun Th dışında diğer detritik kökenli elementler ile uyumlu korelasyonu yoktur ve bu da U'nun otojen bir element olduğunu göstermekte olup yine bu çalışmada U güvenilir bir RDE değildir (Tribovillard vd. 2006).

Co'nun Fe ve As ile çok zayıf, S ile zayıf korelasyon ilişkisi nedeniyle ortamda Co'nun absorpsiyon veya adsorpsiyon ile glokodot (Co, Fe) AsS ve kobaltit (CoAsS) mineralleri şeklinde çökelmediği anlaşılmıştır. Ni'nin, Fe ile negatif ve S ile çok zayıf korelasyon

ilişkisi ortamda Ni'nin absorpsiyon veya adsorpsiyon ile pentlandit [(Fe,Ni)S] ve Nikel sülfat (NiSO₄) minerali şeklinde çökelmediğine işaret eder. Cu'nun Fe ile negatif ve S ile çok zayıf korelasyonu nedeniyle ortamda Cu'nun absorpsiyon veya adsorpsiyon ile sülfidli bileşikler olan bakır monosülfür (CuS), bakır (I) sülfür (Cu₂S) veya bakır sülfat (CuSO₄), kalkopirit (CuFeS₂), bornit (Cu₃FeS₃) fazında çökeliiminin olmadığını göstermektedir. Zn'nin Fe ile negatif, S ile zayıf ve Mn ile negatif korelasyon ilişkisi olduğundan ortamda Zn'nin absorpsiyon veya adsorpsiyon ile otojenik sfalerit ZnS, çinko sülfat (ZnSO₄) ve melanterit [(Fe,Zn)SO₄.7H₂O] olarak çökelmediği ve Zn'nin çökeliiminde mangan oksidi/hidroksidler hiçbir etkisinin olmadığı görülmektedir. V'nin Mn ile negatif korelasyon ilişkisi ortamda V'nin birikmesinde mangan oksidi/hidroksidler etkisi olmadığına işaret eder. U'nun Mn ile çok zayıf ve Mg ve Ca ile negatif korelasyonları ortamda U'nun çökeliiminde mangan oksidi/hidroksidler etkili olmadığına ve ortamdaki karbonat yapıcı elementlerden etkilenmediğine işaret eder. Mo'nun Fe ile negatif, S ile çok zayıf ve Mn ile negatif korelasyon ilişkisi olduğundan ortamda Mo'nun absorpsiyon veya adsorpsiyon ile molibdenit (MoS₂) minerali olarak çökelmediği ve Mo'nun ortamda zenginleşmesinde mangan oksidi/hidroksidler hiçbir katkısının olmadığı görülmektedir.

Hatch ve Leventhal (1992) ve Jones ve Manning (1994)'e göre Ni/Co, V/Cr, V/(V + Ni) gibi iz element oranları paleoredoks şartlarını belirlemede kullanılır. İncelenen örneklerin V/Cr oranlarının <2 olması nedeniyle ortam redoks koşulu çoğunlukla oksik ortamı (suboksik ortama işaret eden iki örnek hariç) yansıtmakta olup bu durumu TOC'nin V ve Cr ile negatif, V/Cr ile zayıf korelasyon ilişkisi desteklemektedir. Ni/Co oranlarına göre ortamın redoks koşulunun baskın (13 örnek) oksik (<5) yer yer (8 örnek) suboksik/disoksik (5<Ni/Co/7) olup bu durumu TOC ile Ni, Co ve Ni/Co arasındaki negatif korelasyon ilişkisi desteklemektedir. Ni/Co ve V/Cr oranlarının redoks belirteçleri olarak çalışma sahasında çoğunlukla oksik yer yer suboksik/disoksik olduğu görülmektedir çünkü incelenen örneklerde detritik kökenli olan Ni ve V'nin genellikle oksik şartlarda zenginleşen Ti, Al, Si, K ve Zr gibi diğer detritik elementlerle orta-çok güçlü seviyede uyumlu korelasyona sahiptir. V/(V+Ni) oranlarına göre ise örneklerin çoğunluğunun redoks koşulu anoksik (0,54<V/(V+Ni)<0,82), sadece iki örneğin redoks koşulu ise disoksik/suboksik (0,46<V/(V+Ni)<0,54) ortama işaret etmektedir. Ancak

TOC'nin V ve Ni ile negatif, $V/(V+Ni)$ ile zayıf korelasyon ilişkisi nedeniyle $V/(V+Ni)$ oranının OM ile uyumlu ilişkisinin olmaması nedeniyle bu çalışmada $V/(V+Ni)$ oranının tek başına güvenilir bir paleoredoks belirteci olmadığı değerlendirilmiştir. İncelenen örneklerin $2 < Th/U < 7$ olması nedeniyle ortam redoks koşulları suboksik olup bu durumu TOC'nin Th ile zayıf, U ve Th/U ile çok zayıf korelasyon ilişkisi desteklemektedir (Adams ve Weaver 1958). Ayrıca, ortam redoks koşulunun S (%)-TOC (%) diyagramına göre oksik (Berner ve Raiswell 1983), Fe-S-TOC üçgen diyagramına göre oksik-suboksik (Arthur ve Sageman 1994), PAAS ve UCC'ye göre Ce/Ce^* ve Eu/Eu^* oranlarının çoğunlukla < 1 negatif anomaliye sahip olmasından dolayı baskın oksik yer yer indirgen (Luo vd. 2003, Isozaki 2009) olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra Fe ile S arasındaki zayıf korelasyon, TOC'nin biyobesin, RDE ve detritik elementlerden V, Cr, Ni, Co, Cu, Cd, Th, U, Zn, P ile çok zayıf-negatif korelasyon ilişkileri nedeniyle çökeltme ortamının oksik/suboksik olduğuna işaret eder. Yine, Fe'nin S ile zayıf korelasyon ilişkisi, çökeltim ortamının redoks şartlarının oksik/suboksik olduğuna yani ortamının indirgen, H_2S 'ce zengin ve bol kükürtlü olmadığına ve ortamda Fe'nin S ile pirit şeklinde çökeltmediğine işaret eder.

İncelenen örneklerde ise Mg'nin, P ile çok zayıf ve S ile negatif, P'nin S ile çok zayıf korelasyon ilişkisi bulunduğundan çalışma sahasında Mg, S ve P'nin birbirleriyle uyumlu ilişkisi yoktur. Ortamın oksik/suboksik olduğunun başka bir göstergesi olarak, sucul ortamda fitoplankton alg gibi canlıların birincil üretkenliklerinde üremesi ve çoğalması için gerekli besin kaynağı olan P'nin suda var olduğunu, sudaki çözünmüş oksijen ve P kaynağının denizel canlılar tarafından tüketilmelerinden sonra ortamdaki S azlığı nedeniyle sucul ortamın tabanında indirgen şartların tam oluşmadığına işaret etmektedir. İncelenen örneklerin bazılarında Mg elementinin P ve S'den farklı bolluklarda görülmesinin nedeni XRD analizlerinde görülen dolomit yani karbonat kökenli bitümlü marnların varlığıdır. Mg'nin detritik elementlerle negatif korelasyon ilişkisi de kil kökenli olmadığının yani karbonat kökenli olduğunun göstergesidir.

İncelenen örneklerde TOC'nin; Mo ile zayıf; U ve Zn çok zayıf; Co, Cu, V ve Ni ile negatif korelasyon ilişkili olması nedeniyle bu elementlerin su ortamından sapropelik tortul içerisine taşınmasında redoks şartların oksik/suboksik olmasından dolayı OM'nin

hiçbir rolü olmadığına işaret eder. %TOC'nin; Mn ve Fe negatif korelasyon ilişkili olması ve redoks şartların oksik/suboksik olmasından dolayı Mn ve Fe'nin TOC ile tamamen birbirlerinden bağımsız hareket ettikleri yani su kütlesinden tortu içerisine TOC'nin, Mn'nin oksihidroksit ve Fe'nin pirit şeklinde birlikte taşınmadığı görülmektedir. Örneklerde Fe'nin Al ile çok zayıf korelasyonu olması, kil mineral fazında çökelim olmadığını dolayısıyla Fe'nin ortamdaki çökeliminin siderit (FeCO_3) veya diğer Fe bileşikleriyle ilişkili olabileceğini gösterir. Mo, V, U, Ni, Co, Cu ve Zn RDE'lerin çökeliminde piritin (FeS_2) ve Fe-oksi/hidroksitlerin etkisi görülmemektedir çünkü RDE'ler ile Fe ve S'nin arasında zayıf ve negatif korelasyon ilişkilidir. İncelenen örneklerde Mn'nin; RDE'lerden U ile çok zayıf; V, Cu, Mo, Ni ve Zn ile negatif korelasyon ilişkisi olması nedeniyle bu elementlerinin sudan sapropelik tortul içerisinde zenginleşmesinde mangan oksi/hidroksitlerin etkisinin olmadığını gösterir. Örneklerde S'nin; V, U, Co, Mo ve Zn ile zayıf; Cu ve Ni arasında çok zayıf korelasyon ilişkileri nedeniyle RDE'lerin su kolonundan sapropel çamurlarına taşınımı sırasında metal sülfid şeklinde (CuS , ZnS , CoS vb.) bir zenginleşme gelişmemiştir.

İncelenen örneklerin detritik köken açısından incelenmesinde Al'nin; Si ve Cr ile çok güçlü, Ti, K ve Zr ile güçlü; Th ile çok zayıf korelasyon ilişkili olmasından dolayı Al'nin Th hariç diğerleri ile çok güçlü-güçlü korelasyonu nedeniyle elementlerin aynı detritik kil kaynaktan havzaya geldiği ve bu durumun da çalışma sahasındaki bitümlü şeyllerin kil içeriklerinin yüksek olmasının desteklediği anlaşılmıştır. Hafif radyoaktif Th'nin ise volkanik kayalardan ve ağır mineralli kumlardan taşınmış olabileceği değerlendirilmiştir. Al'nin; Ca ve Mg ile negatif korelasyonu nedeniyle Al ile bu elementlerin aynı kökenden gelmediğine, Ca ve Mg'nin karbonat (bitümlü marnlar) kaynaklı olduklarına işaret eder. Al'nin Rb ve K ile güçlü korelasyonu nedeniyle felsik magmatik intrüzyonların alterasyonundan kırıntılı olarak taşınmış olduğu düşünülmektedir. Al'nin Zr ile güçlü korelasyonu nedeniyle Zr'nin ortama magmatik işlemler yoluyla volkanik bir kaynaktan gelmiş olabileceği değerlendirilebilir. Çalışma sahasındaki Rb, K, Zr ve Th elementlerinin kökeninin çalışma sahası ve civarında yer alan Susuz, Göbene ve Ödemiş formasyonlarındaki ve özellikle Ilıca Formasyonu ile sil ve dayk şeklinde kesen aynı yaştaki (Lütesiyen) Akyörük Formasyonu volkanitleri ile ilişkilendirilebilir.

Feldispatlarda yaygın olarak bulunan K'nın; Al, Si ve Zr güçlü; Ti ve Th ile zayıf korelasyon ilişkili olması nedeniyle K, Ti ve Th hariç diğer elementlerle birlikte aynı kaynaktan havzaya geldiği ve kil minerallerinin yapısına girdiği anlaşılmaktadır. K'nın; Rb ile çok güçlü; Pb ile çok zayıf; Sr ve Mg ile negatif korelasyonu nedeniyle K'nın sadece Rb ile birlikte feldispat ayrışmasından kaynaklandığı, Mg, Pb ve Sr'nin farklı kaynaklardan geldiği değerlendirilmiştir.

İncelenen örneklerde Ti'nin; Si ve Al ile güçlü; K ve Zr ile zayıf; Th ile çok zayıf; Fe ile negatif korelasyon ilişkili olduğu görülmektedir. Al ve Ti arasındaki güçlü ilişki, bu elementlerin illit kil mineral fazında bulunduğunu göstermektedir (Bowker 2002). Ti ile Fe arasında negatif korelasyon olması, Fe'nin detritik kaynaklı olmadığına, Fe'nin otojen bir element olduğuna ve siderit (FeCO_3) şeklinde çökelebileceğine ve ortamın oksik/suboksik koşulları nedeniyle Ti'nin birikiminde piritin etkisi olmadığına işaret eder. Ti/Al (ortalama 0,07) $< 1,0$ olması nedeniyle havzaya taşınan akarsu sedimanlarının tane boyunda herhangi bir artışın olmadığına ve çökelme ortamının kil çökelimine uygun daha sakin durağan bir su ortamı özelliğinde olduğuna işaret eder (Murphy vd. 2000).

Zr'nin; Al ve K ile güçlü; Si ile orta düzey; Ti ile zayıf; Th ile çok zayıf korelasyon ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Zr'nin Al, K ve Si ile güçlü-orta düzey korelasyon ilişkisinden dolayı bu elementlerin aynı kaynaktan geldiği, Ti ve Th'ın da farklı kaynaktan geldiği değerlendirilmiştir. Zr/K , Zr/Al , Si/Al ve Ti/Al dağılımları incelendiğinde kayda değer artışların olmadığını, ortama yüksek debili kaba taneli detritik flüvyal akıntının olmadığını, ılıman-sıcak sularda çökelebilen karbonat olan Sr değerlerinin nispeten yüksek görüldüğünü, çökelme ortamının daha sakin durağan bir su ortamı özelliğinde olduğunu göstermektedir.

Si'nin; Al ile çok güçlü, Ti ve K ile güçlü, Zr ile orta düzey, Th ile negatif korelasyon ilişkili olması nedeniyle Si'nin, Th hariç diğer detritik elementlerle olan çok güçlü-orta düzey arasında korelasyonundan dolayı Si'nin detritik/karasal kaynaklı olduğunu ve Si'nin kökeninin biyojenik kavkı olmadığını gösterir.

Çalışma sahası bitümlü kayaçlarında incelenen 21 adet örneğin inorganik jeokimya verisi dünyada çok fazla araştırma yapılan 9 farklı saha ile karşılaştırılarak RDE zenginleşmeleri yorumlanmıştır. Bitümlü kayaçlardaki iz element zenginleşmelerini, bazı redoks şartları ve mineraller seyreltebilmektedir. Yükseltgen oksik ortamlarda çökelen karbonatlı/ amorf/mikrokristalin şeklindeki silikalı opalli kayaçların, iz element zenginleşmelerini seyreltmesi nedeniyle iz element zenginleşmelerini karşılaştırmak için Al ile iz elementler normalize edilir (Calvert ve Pedersen 1993). Al; yer kabuğunda O₂ ve Si'den sonra en bol bulunan üçüncü element olan yani yaygınlığı nedeniyle farklı jeolojik ortamlarda ve örneklerde yeterli miktarda bulunan, daha düşük çözünürlük özelliğinde ve orijinal kayaç özelliğini yansıtmaması açısından diğer elementlere göre daha immobil olan, magmatik farklılaşma süreçlerinden, zenginleşme ve tükenme durumlarından daha az etkilenen, diyajenez ve biyojenik bozulmadan çok etkilenmeyen, sedimanter kayaçlar için diyajenez süresince taşınan sedimanların alüminosilikat fraksiyon indikatörü yani litofilik olan, değişimlerden çok etkilenmeyen ve diğer elementlerdeki tane boyutu farklılıklarından kaynaklanan varyasyonları azaltmaya yardımcı olan element olduğu için diğer elementlerle normalizasyonda güvenilir elementtir (Brumsack 1989, Ayers ve Watson 1993, White 2013). İncelenen bitümlü kayaçların RDE zenginleşmeleri dünyadan 9 farklı saha ile oranlanarak incelendiğinde; Zn, PAAS'a göre 1,20 kat ve UCC'ye göre 1,15 kat; Ni, UCC'ye göre 5,02 kat, PAAS'a göre 2,27 kat ve Ortalama Şeyl'e göre 1,62 kat; Cu, UCC'ye göre 1,88 kat, PAAS'a göre 1,17 kat ve Ortalama Şeyl'e göre 1,14 kat; Cr, UCC'ye göre 2,83 kat, Ortalama Şeyl'e göre 1,21 kat, PAAS'a göre 1,12 kat ve Karadeniz Sapropelleri Ünite-1'e göre 1,01 kat; Co, UCC'ye göre 2,20 kat, Peru Kıyısı Şelfi Sedimanları'na göre 2,11 kat, Ortalama Şeyl'e göre 1,27 kat ve PAAS'a göre 1,19 kat; V, UCC'ye göre 2,73 kat, Ortalama Şeyl'e göre 1,38 kat ve PAAS'a göre 1,36 kat; Mo, PAAS'a göre 3,46 kat ve Ortalama Şeyl'e göre 3,06 kat zenginleştiği, diğer elementlerin ise diğer ortamlara göre tükendiği ve U'nun ise hiçbir ortama göre zenginleşmediği belirlenmiştir.

Depolanma modeli ve biyolojik üretgenlik ilişkisi incelendiğinde; bitümlü kayaçlardaki iz element zenginleşmeleri detritik, biyojenik ve otojenik fraksiyon olmak üzere üç ana kaynaktan türeyerek sedimana katılarak gerçekleşir (Schieber ve Zimmerle 1998). %TOC'nin Cd ve Zn ile zayıf; Ni, Ba, Se ve Cu ile negatif korelasyon ilişkisinden dolayı

su kolonundan tortul içerisinde zenginleşmesinde/taşınmasında OM'nin katkısının olmadığına işaret eder. Cu, Ni, Zn, Se elementlerinin S ile zayıf-çok zayıf; Fe ile negatif; Cd'nin Fe ile orta düzey ve S ile zayıf ve Ba'nın Fe ile çok zayıf ve S ile orta düzey korelasyonu nedeniyle çalışma sahasının dip tortullarında Cu, Ni, Zn, Se'nin sülfidli ve sülfatlı bileşikler şeklinde çökelimlerinin gerçekleşmediğini, Cd ve Ba'da ise kısmen gerçekleşebileceğini gösterir. Si'nin Al ile çok güçlü ve Ti'nin Si ve Al ile güçlü korelasyonu nedeniyle bu elementlerin kaynağı illit kil minerali olup XRD analizleri de bu durumu desteklemektedir. Ayrıca, bu güçlü korelasyonlar ve Si/Zr ile P arasındaki negatif korelasyon ilişkisinden dolayı yüzey sularının biyolojik üretkenliklerinin yeterli olmaması durumları Si'in kaynağının kavkı kaynaklı biyojenik değil detritik kuvars kökenli olduğunu gösterir. Ortam redoks şartlarının oksik-suboksik olmasına rağmen %TOC ortalamasının (%11,02) yüksek olması aslında yüzey sularındaki organik üretkenliğin yüksek olduğuna ve OM kaynağının karbonat kavkılı planktonik algler olabileceğine, silisin kaynağının kuvars olması nedeniyle OM kaynağının diyatome ya da radyolarya türü algler olmadığına işaret eder.

Cu'nun P ile ve Zn'nin Se ve P ile zayıf-çok zayıf korelasyonları nedeniyle Bakır (I) fosfür (Cu_3P), çinko selenid (ZnSe), çinko fosfür (Zn_3P_2), çinko fosfat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) ve çinko pirofosfat ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) şeklinde bir çökelimin olmadığı anlaşılmıştır. Paleo-üretgenlik göstergesi olan barit kökenli Ba'nın S ve Cr ile orta düzey bir korelasyon ilişkisi göstermesi çökelme ortamında Ba'nın Baryum Sülfür (BaS), Baryum Sülfat (BaSO_3) ve Baryum Sülfat (BaSO_4) ile Baryum Kromat (BaCrO_4) şeklinde kısmen çökeldiğini; Ba'nın Ti ve Mn ile olan çok zayıf-zayıf korelasyon ilişkisi Baryum Titanat (BaTiO_3) ve Baryum Ortotitanat (Ba_2TiO_4) ile Baryum Permanganat ($\text{Ba}(\text{Mn}_2\text{O}_8)$) şeklinde çökemediğini gösterir. Sr/Ca oranları incelendiğinde, ortamın tuzlu olduğunu gösterir. TOC'nin biyo-besin olan Ni ve Cu ile negatif korelasyon göstermesi ortamın indirgen olmadığını aksine oksik/suboksik olduğunu gösterir. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ortalamaları, PAAS, NASC ve UCC'den daha düşük değerlerde (<1) olup sodyum plajiyoklasların, potasyum feldispatlara oranla daha fazla olduğu ve ortamdaki Na bolluğunun çalışma sahasındaki bitümlü şeyllerde yer alan kil kökenli olabileceği değerlendirilmektedir (Koç 2019). P/Al'nin Cu/Al ve Zn/Al oranları ile orta düzey korelasyon ilişkileri ortamdaki paleo-üretgenlik dönemlerinde eş zamanlı zenginleşme olduğunu göstermektedir.

Boström (1983)’e göre incelenen örneklerin Fe/Ti oranlarının ortalaması 9,1 (9,16,0-13,7) <20 ve (Fe+Mn)/Ti değerlerinin ortalaması 9,3 (6,2-14,0) < (20 ± 5) olup bitümlü kayaçların çökelimi sırasında hidrotermal bir sıvıdan etkilenmediği değerlendirilmiştir. Bu yorumdan da, Ilıca Formasyonu ile yanal dikey geçişli alkali bazaltik Lütesiyen yaşlı Akyörük volkanik etkinin çalışma sahasındaki bitümlü kayaçlar çökeliminden önce gerçekleştiği yani bitümlü kayaçları etkileyen hidrotemal sıvı etkisi görülmediği anlaşılmıştır.

Teng vd. (2005) ve Zhao vd. (2016)’ya göre incelenen bitümlü kayaç örnekleri Zr/Rb oranlarının ortalamasının 1,2 <2 olması nedeniyle ortamda “zayıf paleo-hidrokinamik kuvvetin” etkili olduğu yani sığ durağan su ortamı olduğu belirlenmiştir.

İncelenen örneklerin güncel ve eski tortulların günlenme geçmişi değerlendirilebilmek için paleoiklim çalışmaları kapsamında; Si-Al oksitlerin zenginleşmeleri ve feldispatların bozunması baz alınarak Günlenme İndeksine göre Ca-Feldspar ve Na-K Feldspar arasında Ca-Feldspar alanına daha yakın bölgede kaldıkları ve XRD sonuçlarında çıkan feldispatların bu durumu desteklediği (Nesbitt ve Young 1982); Kimyasal Alterasyon İndeksine (CIA) göre CIA değerlerinin ortalaması 45,7 (34,4-60,9) olup 50<CIA<65 arasında kalan değerler “Çökelme sırasında düşük kimyasal ayrışma ile soğuk ve kuru iklim” koşullarını yansıttığı (Li vd. 2017); Bileşimsel Değişkenlik İndeksine (ICV) göre ortalama 2,17 >1 olup enerjisi düşük su koşullarında yüksek kil içeriğine yani bitümlü şeyl içerisindeki kile işaret ettiği (Cullers ve Podkovyrov 2000, Li vd. 2017); Kimyasal Günlenme İndeksine (CIW) göre BK-21-BK-12 arasındaki örneklerde ve BK-8 örneğinde zayıf ayrışma görülürken diğer örneklerin günlenmeye/ayrışmaya maruz kalmadığı (Fedo vd. 1995); Plajiyoklaz Alterasyon İndeksine (PIA) göre sadece üç örneğin (BK-20, BK-16 ve BK-13) orta derecede ayrışmaya maruz kaldığı, geri kalan diğer örneklerin ise günlenmeden etkilenmediği (Fedo vd. 1995); Parker Günlenme İndeksine (WIP) göre WIP değerlerinin 100’den büyük olması nedeniyle günlenmeye maruz kalmadıkları (Parker 1970); Vogt Rezidüel İndeksine (V) göre sadece üç örneğin (BK-20, BK-16 ve BK-13) ayrışmaya maruz kaldığı, geriye kalan diğer örneklerin ise günlenmeden etkilenmediği (Vogt 1927); Sr/Cu oranına göre örneklerin yarısından fazlasının (12 adet) çökelmeleri esnasında Sr/Cu>10,0 olması nedeniyle baskın “Sıcak ve

kurak iklim” koşullarını ve 7 adet örneğin ise $5,0 < \text{Sr}/\text{Cu} < 10,0$ olmasından dolayı çökelim ortamının zaman zaman “Yarı kurak ve yarı nemli iklim” geçişli koşulları yansıttığı (Fu vd. 2018); Rb/Sr ortalaması 0,15 (0,05-0,50) olup çökelim sırasında hüküm süren sıcak ve kurak iklim nedeniyle Rb/Sr oranının önemli ölçüde düştüğü (Chen vd. 1999, Fu vd. 2018); Fe/Mn oranına göre ortalama değeri 36,9 (26,0-46,9) > 1 olması nedeniyle havzada paleoiklimin oldukça sıcak ve nemli olduğu (Yan vd. 2021); Th/U oranına göre ortalama değerin 4 (2,1-7,2) > 1 olması nedeniyle paleoiklimin oldukça sıcak ve nemli olduğu ortaya konulmuştur. Tüm bu paleoiklim yöntemlerinin sonuçları değerlendirildiğinde, çalışma sahasındaki bitümlü kayaçların çökelim ortamının; enerjisi düşük sığ su koşulları altındaki baskın sıcak ve kurak bazen nemli, zaman zaman soğuk ve kuru, yarı kurak-nemli iklim değişkenliklerinde çoğunlukla günlenmeden etkilenmeyen kısmi düşük kimyasal ayrışmalara maruz kalan baskın Ca-Feldspar yer yer Na-K Felsparlı yoğun kil içeren bitümlü şeyllerden oluştuğu anlaşılmıştır.

Sr/Ba oranları ortalaması 2,64 > 1 olup sıcak ve kurak iklim koşullarında denizel tuzlu sulu ortama işaret ettiği ortaya konulmuştur (Deng ve Qian 1993). Paleoiklimin su tuzluluğunu doğrudan etkilediğini gösterir. Çalışma alanında 4 örnekteki CIA değerlerinde görülen soğuk ve kuru iklim koşulları dışında genel olarak çökelme ortamında Sr/Cu, Fe/Mn, Th/U ve Rb/Sr oranlarına göre sıcak ve kurak iklim etkisi nedeniyle su ortamının yoğun bir şekilde buharlaşması tuzluluğun artmasının ana nedeni olabilir.

Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçlarda incelenen örneklerdeki tüm kayaç XRD analizi sonuçlarında dolomit, kuvars, feldispat, aktinolit, lizardit, fengit, analcima, klinoklor, muskovit mineralleri; XRD kil fraksiyonları sonuçlarında smektit, muskovit, klorit ve kaolenit görülmüştür.

Roser ve Korsch (1986)’ya göre $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ’e karşılık SiO_2 ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ’e karşılık $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ diyagramlarına göre çalışma sahasının tektonik konumunun Ada Yayı bölgesinde olduğu, bunun yanı sıra Bhatia ve Crook (1986)’ya göre incelenen örneklerin Ti/Zr - La/Sc ve Th-Sc-Zr/10 üçgen diyagramlarında Okyanussal Ada Yayı yakınında ve bazik kompozisyonda olduğu ve bu durumu destekleyen Floyd ve Leveridge (1987)’ye

göre K_2O-Rb diyagramında incelenen örneklerin bazik kompozisyon sergilediği belirlenmiştir. Sevin ve Uğuz (2011)'e göre çalışma sahasının Sakarya Kıtası ile İzmir-Ankara Okyanusunun yan yana geldiği bir alanı yansıtmaması nedeniyle, Portlandiyen-Senomaniyen yaşlı Susuz Formasyonu'nun Alt Kretase-Turoniyen yaşlı volkanitlerine yönelik Alt Kretase sonlarında kapanmaya başlayan havzada dalma batmaya bağlı olarak gelişen bir yay olduğu belirtilmiştir. Depolanma esnasında tektonik konumu önülke karakteristiğinde olan Ilıca Formasyonu çökelleri de kendinden daha yaşlı birimlerin kırıntılılarından oluştuğu için incelenen örneklerde yukarıdaki majör oksit ve iz elementlere göre tektonik konumun okyanussal ada yayı çıkması aslında bölgede Kretase döneminde gelişen okyanussal ada yayı tektonik konumuna işaret etmektedir. Bu nedenle, inorganik jeokimya verilerine göre tektonik ortam diyagramlarını kullanırken, recycling olayları nedeniyle yanlış yorumlama yapılmasının önüne geçmek için genç istiflerden alınan numunelerde bu diyagramların değerlendirilmesinde jeolojik evrimin dikkate alınması gerekmektedir. Yine Cr ve Ni arasında güçlü pozitif korelasyondan dolayı yüksek Cr içeriğinin bazik/ultrabazik özellikteki detritik materyalin yansıması olduğu, Amajor (1987) ve Hiscott (1984)'e göre $TiO_2 - Al_2O_3$ diyagramında örneklerin baskın bazaltik olup Taylor ve McLennan (1985)'e göre Th-Sc diyagramında incelenen örneklerin mafik kökenli olmasının da bazaltları desteklediği, bunun yanı sıra McLennan vd. (1993)'e göre Th/Sc'a karşılık Zr/Sc diyagramı değerlendirildiğinde PAAS, NASC, UCC ve Şeyl Ortalaması verileri felsik volkanik kayalara işaret ederken, incelenen örneklerin birkaçı bazalt kompozisyonlu iken çoğunlukla andezit kompozisyona yakın değerlerde görülmekte olup bu baskın andezit yer yer bazaltın çalışma bölgesindeki Susuz, Göbene, Ödemiş formasyonları volkanikleri ve özellikle Ilıca Formasyonu ile yanal dikey geçişli alkali bazaltik Lütasiyen yaşlı Akyörük volkanik kayaları ve bölgedeki dalma-batma zonu ile örtüştüğü belirlenmiştir.

SiO_2/Al_2O_3 oranları ortalaması 3,1 (2,8-3,5) [saf montmorillonitte 2,8-3,31 (Felix 1977)] olup çalışma alanındaki killerin simetit olabileceği ve XRD sonuçlarının da bu durumu desteklediği, kil kökeni yansıtan K/Al ve kuvars kökeni yansıtan Si/Al arasında çok zayıf korelasyon ilişkiden dolayı K/Al ve Si/Al kökenlerinin birbirinden bağımsız olduğu, Pettijohn vd. (1987)'ye göre Si_2O/Al_2O_3 'e karşılık Fe_2O_3/K_2O diyagramı değerlendirildiğinde PAAS, UCC ve NASC verileri litarenit-sublitarenit birimine işaret

ederken, incelenen örneklerin tümünün şeyl birimini, çoğunluğu (14 adet) şeyl litolojisini, 7 adeti ise Fe şeyl litolojisini gösterdiği bu durumu Brumsack (1989), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{x5-CaOx2}$ üçgen diyagramının ise çalışma sahasındaki kil içeriğine sahip bitümlü şeyllerin varlığının desteklediği, Mg/Al-K/Al diyagramında incelenen örneklerin kaolinit alanına doğru bir eğilim gösterdiği (Yarincik vd. 2000a, Turgeon ve Brumsack 2006) ortaya konulmuştur.

Çalışma sahasında incelenen örneklerde ΣNTE tüm örneklerde ortalama 78,19 ppm, bitümlü şeyllerde ortalama 80,33 ppm ve bitümlü marnlarda ise ortalama 74,72 ppm'dir. ΣHNTE tüm örneklerde ortalama 54,94, bitümlü şeyllerde ortalama 56,26 ppm ve bitümlü marnlarda ise ortalama 52,81 ppm'dir. ΣANTE tüm örneklerde ortalama 23,25 ppm, bitümlü şeyllerde ortalama 24,07 ppm ve bitümlü marnlarda ise ortalama 21,91 ppm'dir. ΣNTE , ΣHNTE ve ΣANTE 'deki NTE bolluklarının bitümlü şeyllerde bitümlü marnlara göre daha fazla oluşu, şeylin içeriğindeki kilin ve OM'nin daha yoğun olması ile açıklanabilir. Aslında, OM'ce zengin olan bitümlü şeyl (ortalama TOC %11,6) ve bitümlü marnlardaki (ortalama TOC %10,1) TOC değerlerinin birbirine yakın olması nedeniyle şeyllerdeki NTE zenginleşmelerinin OM'den daha çok killer tarafından gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

Dünyada NTE üretimi yapan maden sahalarında işletme tenör aralıklarının karbonatit kökenli NTE yataklarında %2,89-%7,98 iken iyon adsorpsiyon kil yataklarında ise %0,05-%0,4 arasında değiştiği (USGS 2017), incelenen örneklerde toplam NTE değerlerinin ortalaması 78,19 ppm (50,75-112,14 ppm) olduğu, bu değerlerin Dünyada işletilen NTE sahalarının işletme tenör değerleri ile karşılaştırıldığında çok düşük kaldığı, güncel teknoloji imkanları ile çalışma sahasında yer alan bitümlü kayalarındaki NTE'nin zenginleştirilmesinin mümkün olmadığı, AR-GE çalışmaları ile gelişen teknolojiye bağlı olarak gelecekte söz konusu NTE'nin ekonomikleştirilebileceği değerlendirilmiştir.

Çalışma sahasındaki NTE'nin normalizasyonu ile PAAS, UCC ve NASC'a göre durumu kıyaslandığında, genel olarak tüm farklı ortamlardaki NTE'nin benzer trend sergilediği görülmüş olup çalışma sahası bitümlü şeyllerindeki; PAAS'a göre Eu (1,29 kat), Tb (1,23 kat) ve Tm (1,29 kat); UCC'ye göre Eu (1,27 kat), Tb (1,27 kat) ve Tm (1,17 kat)

zenginleşmiştir (Rengarajan ve Sarin 2004). Bitümlü şeyllerde TOC ile NTE arasında orta düzey pozitif ilişki bulunurken karbonatlı bitümlü marnda negatif ilişki olması, bitümlü şeyllerin sahip olduğu yüksek kil içeriği ve OM tarafından NTE'nin zenginleştiğini gösterir. Çalışma alanı bitümlü kayaçlarındaki NTE konsantrasyonlarının, Susuz, Ödemiş ve Göbene Formasyonlarındaki volkanitler ile özellikle Ilıca Formasyonu'nu sil ve dayk olarak kesen alkali bazaltik Lütesiyeen yaşlı Akyörük volkanitlerinden depolanma ortamına taşındığı değerlendirilmektedir. NTE'nin bitümlü şeyller içerisinde zenginleşmesinde; NTE'nin SO_3 ile güçlü ve TOC, Fe_2O_3 ve MnO ile orta düzey ilişkisinden dolayı killerin, Fe-Mn oksi-hidroksitlerin, OM'nin ve piritin rol aldığı; NTE'lerin bitümlü marnlar içerisinde zenginleşmesinde ise NTE'nin MnO ile güçlü ve Fe_2O_3 ile orta düzey ilişkisinden dolayı killerin ve Fe-Mn oksi-hidroksitlerin etkin olduğu anlaşılmıştır.

Dünya genelindeki çeşitli uygulamalar incelendiğinde görülmektedir ki; bitümlü kayaçlar yalnızca sentetik petrol üretiminde değil, aynı zamanda gaz eldesi, bunların termik santralde yakılarak enerji üretilmesi, düşük kalorili linyitlerle karıştırılarak termik santrallerde değerlendirilmesi, ana oksit, iz ve NTE elementlerinin kazanımı gibi pek çok farklı alanda potansiyel kullanım imkanına sahiptir. Bunların yanı sıra, bitümlü kayaçlar ve/veya retort prosesi sonrası külleri; hammadde olarak lastik, boya, fiberglas, kağıt, tarım ilaçları, gübre seramik ve çimento, aktif karbon üretimi sektörlerinde kullanılabilir.

On İkinci Kalkınma Planı'nda (2024-2028) yer alan "Bitümlü şeyllerden sentetik petrol üretimine yönelik çalışmaların sürdürülmesi" stratejisi doğrultusunda, farklı kamu kuruluşları vasıtasıyla ilgili hükmün icrasına yönelik faaliyetler devam etmektedir. Alman uzmanlar, II. Dünya Savaşı sırasında Bolu Mengen'deki bitümlü şeyllerin petrol üretme potansiyelini incelemiş ancak ekonomik verimliliği yetersiz buldukları için projeyi sonlandırmışlardır ancak 1970'li yıllarda petrol arz krizinin etkisiyle bu potansiyel tekrar gündeme gelmiş ve 1970'lerden sonra ülkemizde bitümlü şeyllerle ilgili çeşitli akademik çalışmalar yapılmıştır (Şengüler 2007). Yine, ülkemizde Bolu-Göynük bitümlü şeyl yatağında gerçekleştirilen bilimsel bir araştırmada, ton başına yaklaşık 200 kg'a varan yüksek verimlilikte petrol eldesi potansiyeli saptanmıştır. Bu bağlamda, TKİ,

TPAO, MTA, TPIC, İstanbul Teknik Üniversitesi ve Estonya Eesti Energia AS şirketi işbirliğinde, TKİ Bolu-Göynük ruhsat alanlarında retortlama tesisinde şeyl petrolü ve/veya retort gazı üretimi olanaklarının araştırılmasına yönelik 2018 yılında bir Mutabakat imzalanmış olup konuya ilişkin çalışmalar halen sürdürülmektedir.

Tez kapsamında saha jeolojisi çalışması sırasında yerel halktan elde edilen bilgilere göre, geçmiş dönemlerde kendi köylerinin yanı sıra komşu yerleşim yerlerinden Yanarkaya Tepesi ve Melan Çayı istikametindeki döküntülerden bitümlü şeyllerin toplanarak ısınma ve yakma amaçlı kullanıldığı belirtilmiştir. Hatta, bu kayaçların öğütülerek tane boyutlarının küçültülmesiyle yakıldığında sobaların dahi erimesine neden olduğu ifade edilmiştir. Bu durumun, içeriğindeki yüksek bitüm ve Toplam Organik Karbon (TOC) değerlerinden kaynaklanan yüksek kalorifik değer ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Tez çalışma sahası veya Ülkemizdeki başka bitümlü kayaç sahalarındaki HC potansiyelin alternatif bir enerji kaynağı olarak ulusal enerji arzına ve ekonomiye hızlı, verimli ve sürdürülebilir bir şekilde kazandırılabilmesi amacıyla, enerjisinin yaklaşık %75'ini bitümlü şeylden karşılayan bir AB üye ülkesi olan Estonya'da olduğu gibi, ülkemiz genelinde bitümlü kayaçların araştırma/arama çalışmalarının yoğunlaştırılması ve bu bitümlü kaynaklardan sentetik petrol üretimi için temiz-çevreci yeni yüksek teknolojilerle donatılmış öncelikli olarak bir pilot retortlama tesisinin kurulması önem arz etmektedir.

Bitümlü kayaçlardan HC eldesi amacıyla gerçekleştirilecek olan madencilik faaliyetleri, uygulanan prosesler, üretilen ürünün piyasaya arzı ve bu süreçlerde çevresel faktörlere ilişkin uluslararası normlara uygun bir mevzuatın geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Buna ek olarak, bitümlü kayaçların potansiyelinin belirlenmesi ve sentetik petrol üretiminin gerçekleştirilmesi aşamalarında KDV, ÖTV ve damga vergisi muafiyetleri, diğer vergi indirimleri, çalışanlar için SGK pirim desteği, ithal edilen malzeme ve teknoloji ürünleri için gümrük vergisi istisnası/indirimleri, retortlama tesisleri için arazi tahsisi ve kamulaştırma süreçlerinde kolaylık sağlanması, bitümlü kayaçlardan sentetik petrol üretimine yönelik çevreci inovatif teknolojilerin araştırılmasına yönelik Ar-Ge faaliyetlerinin teşvik edilmesi ve bitümlü kayaçlardan retortlama/ekstraksiyon yöntemleri ile üretilcek sentetik petrolün termik santralde kullanılarak enerji üretiminde teşvikli alım garantisi gibi yatırım kolaylığı sağlayacak mekanizmalarının sektörün gelişimine

katkı sağlayacak şekilde mevzuatlaştırılması, kamu veya kamu + özel sektör ortak girişimlerin desteklenerek uygulamaya konulması, büyük önem taşımaktadır (Büyük 2019, Büyük ve Sarı 2021).

5.2 Sonuçlar

- Tez kapsamında Çankırı Havzasında (Bayramören KD'su) Boğazkaya köyünün doğusundaki Yanarkaya Tepesinde ve civarında yer alan Orta Eosen yaşlı Ilıca Formasyonu'ndaki koyu kahve renkli ortalama %11,02 (%3,49-16,98) TOC içeren OM'ce zengin yer yer laminalı olan bitümlü şeyl ve bitümlü marn aralanmalı bitümlü kayaçlar mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahiptir.
- Tez çalışması kapsamında Ilıca Formasyonu'ndan alınan bitümlü marn örneğinin mikropaleontolojik analizinde İpresiyen-Lütesiye yaşlı *Nannotetrina sp.* türü nannofosil görülmesi nedeniyle günümüze kadar yapılan çalışmalarda birimin ilk kez İpresiyen (Alt Eosen) döneminde çökelmeye başladığı belirlenmiştir.
- Ilıca Formasyonu'nun çökelim ortamı jeodinamik ve fasiyes değişimlerine göre kırmızı kumtaşı-çakıltası üyesi, kumtaşı-kumlu kireçtaşı üyesi, bitümlü şeyl-marn-kiltaşı üyesi ve nummulitli kireçtaşı üyesi olarak dört üye altında değerlendirilmesi önerilmiştir.
- Bu tez kapsamında gerçekleştirilen mikropaleontoloji incelemelerine göre belirlenen İpresiyen-Lütesiye yaşlı Ilıca Formasyonu'nun 41,2-56 milyon yıl aralığında çökeldiği değerlendirildiğinde, EECO ve LTTM doğal küresel iklim değişikliklerinin, bölgede transgresyon ile deniz seviyesinin yükselmesine neden olarak Ilıca Formasyonu'nun tabandaki karasal çökelleri üzerine doğru sıg denizel çökelim ortamını oluşturduğu düşünülmektedir. İlerde bölgede yapılacak olan çalışmalarda, planktonik foraminiferler gibi mikropaleontoloji incelemeleri, $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ izotop analizleri ile bu doğal küresel iklim değişiklikleri etkilerinin net bir şekilde ortaya konulması gerekmektedir.

- Çökelim ortamının; kıyı-deniz ortamı geçiş zonunda, yer yer karasal OM girdisi olan AB organik fasiyes bölgesinde, saha çalışmasında bitümlü kayaçları üzerleyen nummulitli kireçtaşı gözlenmesi ve bitümlü marn örneğinde *Nannotetrina sp.* türü nannofosil bulgularından dolayı lagüner (haliç/koy/gelgit düzlüğü) ortam olduğu belirlenmiştir.
- Ülkemizde bitümlü kayaçların çökelim ortamları kerojen tipi çoğunlukla Tip I gölsel olarak belirlenmişken çalışma sahasındaki İpresiyen-Lütesiye Eosen dönemi çökelim ortamının kerojen tipinin petrol türümü gerçekleştirebilecek amorf Tip I-denizel olduğu ortaya konulmuştur. Böylece, bölgede ilk defa denizel kökenli bitümlü şeyl depolanması gerçekleştiği değerlendirilmiştir.
- Redoks koşulunun ise baskın olarak oksik/suboksik olduğu ancak oksijen dolaşımının sınırlı olduğu sığ tuzlu su çökelim ortamı olması nedeniyle OM'nin korunabildiği yer yer indirgen anoksik ortam koşullarını da yansıttığı anlaşılmıştır.
- İncelenen bitümlü kayaçların belirlenen organik olgunlaşmalarının genellikle katajenezin erken olgun safhasında olmasına rağmen kaynak kayaçlar içerisindeki kerojenin henüz yeni yeni petrol türettiği ve oluşan petrolün de kaynak kaya içerisinde kalarak gözenekleri doldurmaya başladığı, bu nedenle de kaynak kayanın henüz petrol tarafından tamamen doyurulmadığı için kaynak kayadan dışarıya petrol atımının gerçekleşmediği ancak kısmi atım başlangıcında olduğu değerlendirilmiştir.
- Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçların yüzeyde olması nedeniyle dekapaja gerek kalmaksızın açık ocak madencilik yapılabileceği, uygun kalınlık seviyeleri (OM'ce zengin 50 cm-3 m aralığında kalınlıkları değişen toplam 30 m'lik zon), yüksek TOC (ortalama %11,02) değerine sahip olmasından dolayı yüksek HC potansiyeli ve ortalama %9,33 (%7,39-%10,96) petrol içeriği bakımından Fischer Retortunda Piroliz veriminin iyi-çok iyi ekonomik seviyede olmasından dolayı sentetik petrol üretimi için yüzeyde retortlama tesisinin kurularak bitümlü kayaçların ekonomiye kazandırılmasının uygun olacağı değerlendirilmektedir. Ayrıca, bu tez kapsamında

söz konusu havzada Fischer Retortunda Piroliz (FRP) petrol verimi ilk kez ortaya konulmuştur.

- Majör oksit ve iz elementlerin birbirleriyle olan ilişkilerinin incelenmesi neticesinde, çalışma sahasının Kretase döneminin tektonik konumunun okyanussal ada yayında çökelmiş olduğu ve Eosen döneminin ise önülke olduğu değerlendirilen Ilıca Formasyonu'nun bitümlü şeyl litolojisi içerisindeki illit, smektit, kaolinit, baskın Ca yer yer Na-K Feldspar içeren killerin kaynağının çoğunlukla bazik kompozisyonlu bazaltik mafik kökenli volkanik kayalardan kaynaklanabileceği anlaşılmıştır.
- Zayıf paleo-hidrokinamik kuvvet etkisi altında, baskın sıcak ve kurak, bazen nemli, zaman zaman soğuk ve kuru paleoiklim değişkenlikleri yaşayan çökelim ortamının, çoğunlukla günlenmeden etkilenmeyen kısmi düşük kimyasal ayrışmalara maruz kaldığı belirlenmiştir.
- İncelenen örneklerdeki dolomit, kuvars, feldispat, aktinolit, lizardit, fengit, analcima, klinoklor, muskovit mineralleri tüm kayaç XRD analiz sonuçları ile; smektit, muskovit, klorit ve kaolenit ise XRD kil fraksiyon sonuçları ile görülmüştür.
- Çalışma sahası bitümlü kayalarında ana oksitlerden SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , Cr_2O_3 ve V_2O_5 'in birbirleriyle olan uyumlu korelasyonları bitümlü şeyl içerisindeki detritik kil içeriğine, CaO ve MnO 'nun arasındaki uyumlu korelasyon ise bitümlü marn içeriğindeki karbonat kökene işaret eder.
- Redoksa duyarlı Mo, V, Co, U, Ni ve Zn elementlerinin kendi içindeki korelasyonlarda çalışma sahasında sadece Mo'nun güvenilir redoks göstergesi olduğu diğer RDE'lerin ise Al, Ti, Si, K, Cr elementleri ile uyumlu korelasyonları nedeniyle detritik kaynaklı olduğu, U'nun sadece Th ile uyumlu korelasyonu dışında detritik kökenli de olmadığı otojen bir element olduğu, RDE'lerin TOC% ile çok zayıf-negatif korelasyonları nedeniyle bu elementlerin çökeliminde OM'nin etkin olmadığı, bu elementlerle Fe ve S'nin ile Fe ve S'nin kendi içinde zayıf-negatif,

ayrıca RDE'lerin Mn ile olan çok zayıf pozitif-negatif korelasyonları nedeniyle RDE'lerin zenginleşmesinde piritin, sülfidli bileşiklerin ve Fe-Mn-oksi/hidroksitlerin katkısının olmadığı anlaşılmıştır.

- K ve Rb'nin çok güçlü korelasyonu nedeniyle aynı feldispat kökenli kaynaktan gelebileceği ve Si'nin diğer detritik kaynaklı elementlerle çok güçlü-orta düzey korelasyonu olması nedeniyle detritik/karasal kaynaklı olduğu ve Si kaynağının biyojenik kavkı olmadığı belirlenmiştir.
- K, Zr, Rb ve Th ile NTE elementlerinin kökeninin çalışma sahasında ve çevresinde yer alan; Alt Kretase-Turoniyen yaşlı Susuz Formasyonu, Senomaniyen-Turoniyen yaşlı Göbene Formasyonu, Kampaniyen-Paleosen Ödemiş Formasyonu'ndaki ve özellikle Lütesiye yaşlı Ilıca Formasyonu'nu sil ve dayk şeklinde kesen eş yaşlı Akyörük Formasyonu volkanitleri ile ilişkilendirilebilir.
- RDE zenginleşmelerinde dünyadaki 9 farklı şeyl basenindeki kıyaslarda U hariç hepsinde zenginleşme görülmüş olup en fazla Ni'de UCC'ye göre 5 kat ve Mo'da PAAS'a göre 3,5 kat zenginleşme olduğu belirlenmiştir.
- Σ NTE, Σ HNTe ve Σ ANTE'deki NTE bolluklarının bitümlü şeyllerde bitümlü marnlara göre daha fazla oluşu, şeylin içeriğindeki kilin ve OM'nin daha yoğun olması ile ilişkilendirilebilir.
- İncelenen örneklerde toplam NTE değerleri ortalama 78,19 ppm (50,75-112,14 ppm) olup bu değer DÜNYADA işletilen NTE sahalarının tenör değerlerinden çok düşük olmasından dolayı çalışma sahasındaki NTE'nin güncel teknolojik imkanlara göre ekonomiye kazandırılması mümkün görülmemektedir.
- NTE'den sadece Eu, Tb ve Tm elementlerinin PAAS'a ve UCC'ye göre 1,17-1,27 kat arasında zenginleştiği görülmüştür.

- NTE'nin SO_3 ile güçlü ve TOC, Fe_2O_3 ve MnO ile orta düzey korelasyonundan dolayı NTE'nin bitümlü şeyller içerisinde zenginleşmesinde killerin, Fe-Mn oksihidroksitlerin, OM'nin ve piritin rol aldığı; NTE'nin MnO ile güçlü ve Fe_2O_3 ile orta düzey korelasyonu nedeniyle NTE'nin bitümlü marnlar içerisinde zenginleşmesinde killerin ve Fe-Mn oksihidroksitlerin etkili olduğu ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- Adams, J.A.S. and Weaver, C.E. 1958. Thorium to uranium ratios as indications of sedimentary processes: Example of concept of geochemical facies. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 42, 387-430.
- Akinlua, A., Torto, N. and Ajayi, T.R. 2007. Oils in the NW Niger delta: aromatic hydrocarbons content and infrared spectroscopic characterization. Journal of Petroleum Geology, Vol. 30, No.1, pp. 91-100.
- Akyürek, B., Bilginer, E., Çatal, E., Dağ, Z., Soysal, Y. ve Sunu, O. 1980. Eldivan-Şabanözü (Çankırı) ve Hasayaz-Çandır (Kalecik-Ankara) dolaylarının jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Rapor No: 6741 (yayınlanmamış).
- Akyürek, B., Duru, M., Sütçü, Y.F., Papak, İ., Şaroğlu, F., Pehlivan, N., Gönenç, O., Granit, S. ve Yaşar, T. 1996. Ankara ilinin çevre jeolojisi ve doğal kaynaklar projesi (1994 yılı jeoloji grubu çalışmaları). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 9961 (yayınlanmamış).
- Albrecht, P., et al. 2001. Geochemical behavior of rare earth elements during sedimentary processes. Geochimica et Cosmochimica Acta.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chemical Geology, 206: 289-318.
- Algeo, T.J. and Lyons, T.W. 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. Paleoclimatology and paleoclimatology, v. 21.
- Algeo, T.J., Lyons, T.W., Blakey, R.C. and Over, D.J. 2007. Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 256(3-4), 204-230.
- Algeo, T.J. and Rowe, H. 2012. Paleoclimatographic applications of trace-metal concentration data. Chemical Geology, Vol.324-325,6-18.
- Algeo, T.J. and Scheckler, S.E. 1998. Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: Links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B, Biological Sciences, v. 353, p. 113-130.
- Algeo, T.J. and Tribovillard, N. 2009. Environmental analysis of paleoclimatographic systems based on molybdenum-uranium covariation. Chemical Geology 268, 211-225.
- Altın, D., Koçyiğit, A., Farinacci, A., Nicosia, U.Q. and Conti, M.A. 1991. Jurassic-Lower Cretaceous stratigraphy and paleogeographic evolution of the southern part of North-western Anatolia. Geologica Romana 27, 13-80.

- Altun, N. E., Hiçyılmaz, C., Hwang, J. Y., Suat Bağcı, A., Kök, M. V. 2006. Oil shales in the world and Turkey; reserves, current situation and future prospects: a review, *Oil Shale*, Vol. 23, No.3, pp.211-227, Estonia.
- Altunsoy, M. ve Özçelik O. 1993. Organik fasiyesler. Cumhuriyet Üniv. Müh. Fak. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, s. 43, 34-39.
- Amajor, L.C. 1987. Major and trace elements geochemistry of Albin and Turonian shales from the Southern Benue trough, Nigeria, *Journal of African Earth Science*, Vol. 6, 633-461.
- Andrieux, J., Over, S., Poisson, A. and Bellier, O. 1995. The North Anatolian Fault Zone: distributed Neogene deformation in its northward convex part. *Tectonophysics* 243, 135–154.
- Arthur, M.A., Sageman, B.B. 1994. Marine bituminous shales: a review of depositional mechanisms and significance of ancient deposits. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 22, 499–551.
- Aslan, Y., Büyüksaraç, A., Yalçın Erik, N., Aydemir, A., Ateş, A. 2013. Geophysical investigation and hydrocarbon potential of Cankiri–Corum Basin, Turkey. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 110, 94–108.
- Attar, A.F. 2015. Dodurga (Çorum) sahası bitümlü kayaçlarının nadir toprak elementleri (NTE) içerikleri ve ortamsal özellikleri. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, F.B.E., Ankara.
- Aydın, M., Serdar, H.S., Şahintürk, Ö., Yazman, M., Çokuğraş, R., Demir, O. ve Özçelik, Y. 1987. Çamdağ (Sakarya)-Sünnicedağ (Bolu) yöresinin jeolojisi. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 30, 1-14, Ankara.
- Aydın, M., Şahintürk, Ö., Serdar, H.S., Özçelik, Y., Akarsu, I., Üngör, A., Çokuğraş, R. ve Kasar, S. 1986. Ballıdağ-Çangaldağı (Kastamonu) arasındaki bölgenin jeolojisi. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 29, 2, 1-16, Ankara.
- Ayers J.C. and Watson, E.B. 1993. Rutile solubility and mobility in supercritical aqueous fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 114,3, pp 321–330.
- Bai, Y., Liu, Z., Sun, P., Liu, R., Hu, X., Zhao, H., Xu, Y. 2015. Rare earth and major element geochemistry of Eocene fine-grained sediments in oil shale- and coal-bearing layers of the Meihe Basin.
- Barka, A. 1981. Sismo-Tectonic aspect of the North Anatolian Fault Zone. Doktora Tezi, Bristol University, 3355, İngiltere.
- Barka, A. 1984. Kuzey Anadolu Fay Zonu'ndaki bazı Neojen-Kuvaterner havzalarının jeolojisi ve tektonik evrimi. *Ketin Simpozyumu, Türkiye Jeo. Kur. 38. Bilimsel ve Teknik Kurultayı*, Ankara.
- Barka, A. and Hancock, P.L. 1984. Neotectonic deformation patterns in the convex-northwards arc of the North Anatolian Fault Zone. In *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean* (eds J. E. Dixon and A. H. F. Robertson), pp. 763–74. Geological Society of London, Special Publication no 17.

- Barka, A., Sütçü, Y.F., Gedik, İ., Tekin, T.F., Arel, E., Özdemir, M. ve Erkal, T. 1985. Sinop nükleer enerji santralina ilişkin jeolojik araştırmalar sonuç raporu. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 7963, Ankara (yayımlanmamış).
- Barker, C. 1979. Organic geochemistry in petroleum exploration. AAPG Continuing Education Course Notes Series, 10, 159 p.
- Barkurt, M.Y., Bilginer, E., Pehlivan, Ş. ve Örcen, S. 1990. Kastamonu-Araç ve güneyinin jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 9079, Ankara.
- Bazhenova O.K. and Arefiev, O.A. 1990. Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial-algal organic matter. Organic Geochemistry, 16, 307-311.
- Behrens, A., Wilkes, H., Schaeffer, P., Clegg, H. and Albrecht. 1998. Molecular characterization of organic matter in sediments from the Keg River formation (Elk Point Group). Western Canada Sedimentary Basin Organic Geochemistry, 29, 1905-1920.
- Bender, M.L., Klinkhammer, G.P., Spencer, D.W. 1977. Manganese in seawater and marine manganese balance, Deep-Sea Res. 24, 799-812.
- Berner, R.A., Raiswell, R. 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 855–862.
- Berryman, R.R. 2008. Constraints on development of anoxia through geochemical facies mapping of Devonian black shales in the Midcontinent: Master of Science Thesis, Oklahoma State University.
- Bertrand J., Gil de Sola, L., Papaconstantinou, C., Relini et Souplet, G., Coordonnateurs, A. 1996. Campagne internationale de chalutage démersal en Méditerranée (Medit). Campagne 1995. Rapport final, manuel des protocoles et base de données. Rapport de contrat CEE-IFREMER-IEO-SIBM-NCMR (MED/93/020, 018, 006, 004), 172 p., 27 p.
- Bhatia, M.R. and Crook, K.A.W. 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contributions to Mineralogy and Petrology, Vol. 92, 191-193.
- Birgili, Ş., Yoldaş, R. ve Ünal, G. 1975. Çankırı-Çorum havzasının jeolojisi ve petrol olanakları. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Rapor No: 5621 (yayınlanmamış).
- Bishop, J.K.B. 1988. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. Nature 332, 341–343.
- Bohacs, K.M. 1998. Contrasting expressions of depositional sequences in mudrocks from marine to nonmarine environs, in Schieber, J., Zimmerle, W., and Sethi, P., eds., Mudstone and Shales, Characteristics at the Basin Scale: Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlags buchhandlung vol. 1, p. 32–77.
- Bordenave, M.L. 1993. Applied petroleum geochemistry. Editions Technip, 524 p., Paris.
- Boström K. 1983. Genesis of ferromanganese deposits-diagnostic criteria for recent and old deposits. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers, Springer, Berlin, pp 473–489.

- Bourbonniere, R.A. and Meyers, P.A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography*, 41: 352-359.
- Bowker, K.A. 2002. Recent developments of the Barnett Shale play, Fort Worth basin, in B.E Lawand M. Wilson, eds., *Innovative Gas Exploration Concepts Symposium: Rocky Mountain Association of Geologists and Petroleum Technology Transfer Council*, p. 16.
- Boztuğ, D. 1988. Daday-Devrekani Masifi güneybatı kesiminin mineralojik-petrografik ve jeokimyasal incelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği, Doktora Tezi, Ankara.
- Bray, E. E. and Evans, E. D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2±15.
- Breit, G.N. and Wanty, R.B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.* 91, 83–97.
- Brumsack, H.J. 1980. Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 ve 41), *Chem, Geol.*, 31, 1-25.
- Brumsack, H.J. 1986. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. In: Summerhayes, C.P., Shackleton, N.J. (Eds.), *North Atlantic Palaeoceanography*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, vol. 21, pp. 447–462.
- Brumsack, H.J. 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische. Rundschau*. 78 (3) 851–882.
- Brumsack, H.J. 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 344–361.
- Büyük, F. 2019. Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası bitümlü şeyllerinin organik jeokimyasal değerlendirmesi ve hidrokarbon potansiyeli. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, F.B.E., Ankara.
- Büyük, F. ve Sarı, A. 2021. Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki Bitümlü Marnların Organik Jeokimyasal Özellikleri, Çökelme Ortamı ve Hidrokarbon Potansiyeli. *MTA Dergisi*, 164:55-75, Ankara.
- Calvert, SE., Pedersen, TF. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.*, 113: 67 – 88. Doi: 10.1016/0025- 3227(93)90150-T.
- Calvert, S.E. and Piper, D.Z. 1984. Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES Site A, Northern Equatorial Pacific: Multiple diagenetic metal sources in the deep sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (10), 1913–1928.
- Canadian Critical Minerals Strategy (CCMS) Annual Report. 2024. Web Sitesi: <https://www.canada.ca/en/campaign/critical-minerals-in-canada/canadas-critical-minerals-strategy/canadian-critical-minerals-strategy-annual-report-2024.html>. Erişim Tarihi: 01.12.2024

- Canfield, D.E., Raiswell, R., Bottrell, S. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide, *Am. J.Sci.* 292, 659-683.
- CDE. 2019. Clastic depositional environment. Web Sitesi: <http://geologycafe.com/erosion/deposition.html>. Erişim Tarihi: 01.01.2023.
- Chamley, H. 1989. *Clay Sedimentology*, Heidelberg, Springer-Verlag, 623 p.
- Chaula, B. R., Chopra, A. K. ve Shukla, R. K. 1987. Geochemistry of sedimentary organics of Jurassic of India. In *Petroleum Geochemistry Exploration in the Afro-Asian Region*, Balkema, Rotterdam.
- Chen, H.M., Zheng, C.R., Tu, C. & Zhu, Y.G. 1999. Heavy metal pollution in soils in China: Status and countermeasures. *Ambio*, 28, 130–134.
- Chu CL, Chen QL, Zhang B, Shi Z, Jiang HJ, Yang X. 2016. Influence on formation of Yuertusi Source Rock by hydrothermal activities at Dongergou section, Tarim Basin. *Acta Sedimentol Sin* 34(4):803–810.
- Clark, J. P. and Philip, R. P. 1989. Geochemical characterization of evaporate and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 37, 401-416.
- Clementz, D. M. 1979. Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis: *AAPG Bulletin*, 63, 2227-2232.
- Comer, J.B. 2005. Facies Distribution and Hydrocarbon production potential of Woodford Shale in the Southern Midcontinent, in Cardott, B.J. [ed], *Unconventional energy resources in the southern Midcontinent*, 2004 symposium: Oklahoma Geological Survey Circular 110, p.51-62.
- Committee Office of Mineral Resources in China. 1987. *Reference Manual of Mining Industry Demands*. Geology Publishing House, Beijing, 312–315.
- Connan, J. 1993. Molecular geochemistry in oil exploration, in *Applied Petroleum Geochemistry*, Paris.
- Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D. and Albrecht, P. 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach, in *Advances in Organic Geochemistry*, Oxford, Pergamon Press, 29-50.
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., & Loubet, M. 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, 182(1–4), 131–145.
- Cornford, C., Morrow, J. A., Turrington, A., Miles, J. A. and Brooks, J. 1983. Some geological controls on oil composition in the U.K. North Sea. In *Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe*, Oxford, Blackwell, 35-50.
- Couch, E.L. 1971. Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 55, 1829–1837.
- Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L. 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochim Cosmochim Acta* 59(14):2919–2940.

- Crains Petrophysical Handbook (CPH). Fischer analysis-oil yield in immature oil shales. Web Sites: <https://www.spec2000.net/09-oilyield.htm>. Erişim Tarihi: 22.02.2024.
- Cruse, A.M. and Lyons, T.W. 2004. Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales, *Chemical Geology*, 206, 319-345.
- Cruse, A.M., Lyons, T.W. and Kidder, D.L. 2000. Rare-earth element behavior in phosphates and organic-rich host shales: an example from the Upper Carboniferous of mid-continent North America. *SEPM Special Publication*. Vol. 66, pp. 445-453.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D. 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 145: 65-78.
- Cullers, R.L. and Podkovyrov, V.N. 2000. Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda Shales in Southeastern Yakutia, Russia: Implications for Mineralogical and Provenance Control, and Recycling. *Precambrian Research*, 104, 77-93.
- Curiale, J. A. 1986. Origin of solid bitumens with emphasis on biological marker results. In *Advances in Organic Geochemistry*, Oxford, Pergamon, Press, 559-580.
- Çıtıroğlu, M. 1989. Göynük bitümlü şistinin değişik proses şartlarında pirolizi. Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., F.B.E., Kimya-Metalurji Faköltesi, İstanbul.
- Çimen, O. 2011. Dağşeyhler köyü (Göynük-Bolu) güneyindeki bitümlü kayaçların nadir toprak elementleri içerikleri ve ortamsal özellikleri. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, F.B.E., Ankara.
- Dai, S., Bechtel, A., Eble, C.F., Flores, R.M., French, D., Graham, I.T., Hood, M.M., Hower, J.C., Korasidis V.A. & Moore, T.A. 2020. Recognition of peat depositional environments in coal: a review. *Int. J. Coal Geol.*, 219, 103383.
- Dean, W.E. and Arthur, M.A. 1989. Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences I: Cretaceous Western Interior seaway. *American Journal of Science*, Vol.289,6,708-743.
- Delaney. M. L. 1998. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochemical Cycles*. Vol.12, Issue 4. 563-572.
- Deleuil, A. 1977. Contribution a la geochronologie potassium argon du volcanisme Neogene D'Anatolie occidentale (regions de Kızılcahamam et de Uçak Turquie). These L'Universite Paul Sabatier de Toulouse (sciences), 85s.
- Deng H.W., Qian K., 1993. Sedimentary geochemistry and environmental analysis. Gansu Science And Technology Press, Gansu, in China.
- Dhont, D., Chorowicz, J., Yürür, T. and Köse, O. 1998. Polyphased tectonics along the North Anatolian Fault in the Tosya basin area (Turkey). *Tectonophysics*, 299, 213-227.

- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C. and Englington, G. 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bievre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R. & Krouse, R. 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15), 2433–2437.
- Dow, W. G. 1977. Petroleum source bed on continental slopes and rises. AAPG Continuing Education Course Notes 5, pp. D1-D37.
- Döner, Z. 2012. Tekirler civarı (Nallıhan/Ankara) şeyllerinin hidrokarbon potansiyellerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, F. B.E., Ankara.
- Durand, B. 1980. Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks. Editions Technip, 519 p, Paris.
- Durand, B. and Parette, M. 1983. Oil potential of coals, a geochemical approach, in: *Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe*, Blackwell Scientific, Oxford, pp. 255-265.
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M. 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163–181.
- Dyni, J. R. 2003. Geology and resources of some world oil-shale deposits. *Oil Shale*, 20, 3, 193-252.
- Ediger, V. Ş., Soylu, C. 1993. Petrol jeologları için organik jeokimya, TPAO Araştırma Merkezi Grubu Eğitim Yayınları, No. 23, 169 s.
- Ekwunife, I.C. 2017. Assessing Mudrock characteristics, high-resolution chemostratigraphy, and sequence stratigraphy of the Woodford Shale in the Mcalister Cemetery Quarry, Ardmore Basin, Oklahoma. Master of Science Thesis, University of Oklahoma.
- Elliot Smith, M., Carroll, A. & Mueller, E. 2008. Elevated weathering rates in the Rocky Mountains during the Early Eocene Climatic Optimum. *Nature Geoscience*, 1, 370–374.
- Emerson, S.R. and Huested, S.S. 1991. Ocean anoxia and the concentration of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* 34 (3-4), 177–196.
- Energy Institute. 2024. Statistical Review of World Energy. Web Sitesi: <https://www.energyinst.org/statistical-review>. Erişim Tarihi: 23.02.2025.
- Enerji İşleri Genel Müdürlüğü. 2024. 2023 Ulusal enerji denge tablosu. Web Sitesi: <https://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/2017Yili-Ulusal-Enerji-Denge-Tablolari>. Erişim Tarihi: 18.02.2024.
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2023. NTE Üretebilen 5 Ülkeden Biri Olacağız. Web Sitesi: <https://enerji.gov.tr/haber-detay?id=21210>. Erişim Tarihi: 12.12.2024.
- English, J.M., Fowler, M., Johnston, S.T., Mihalynuk, M.G. and Wight, K.L. 2004. The thermal maturity in the Central Whitehorse Trough, Northwest British

- Columbia, Resource Development and Geosciences Branch, British Columbia Ministry of Energy and Mines, pp.79-85.
- Ercan, T., Yeğingil, Z., Biggazi, G., Oddone, M. ve Özdoğan, M. 1990. Kuzeybatı Anadolu obsidiyen buluntularının kaynak belirleme çalışmaları. Türkiye Jeoloji Bülteni, 19-32.
- Esat, K. 2004. Çankırı-Eldivan arasının stratigrafisi ve tektoniği. Yüksek lisans tezi (yayınlanmamış), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. 1985. La pyrolysis rock-eval applications, Premiere Partie. Rev. Inst. Fr. Pet. 40, 563-579.
- Éspitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. 1986. La pyrolysis rock-eval applications. Troisième partie, Rev Inst. Fr. Pét., 41: 73-89.
- Espitalié, J., Marquis, F. and Barsony, I. 1984. Geochemical logging. In: Analytical pyrolysis: techniques and applications, Voorhees, K. J. (Eds.). London: Butterworth & Guildford, pp. 276-304.
- Federal Ministry Republic of Austria Finance and International Organizing Committee for the World Mining Congresses (WMD). 2024. World Mining Data Report. Web sitesi: <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD%202024.pdf>. Erişim Tarihi: 12.07.2024.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. and Young, G.M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, Vol. 23, 921-924.
- Felix, N.S. 1977. Physico-chemical studies on bentonites with special reference to Fayoum Deposits, Doktora tezi, Fen Bilimleri Fakültesi, Cairo Üniversitesi, Mısır.
- Floyd, P.A. and Leveridge, B.E. 1987. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbidite sandstones. *Journal of the Geological Society London*, Vol. 144, 531-542.
- Föllmi, K.B. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Sci. Rev.* 40, 55–124.
- Fu, J., Li, S., Xu, L. & Niu, X. 2018. Paleo-sedimentary environmental restoration and its significance of Chang 7 Member of Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin, NW China. *Petrol. Explor. Develop.*, 45(6): 998–1008.
- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, Brassell, S. C., Eglinton, G. and Jiang Jigang, 1986. Peculiarities of Salt Lake sediments as potential source rocks in China, in, *Advances in Organic Geochemistry*, Oxford, Pergamon Press, 119-126.
- Fu, X., Wang, J., Zeng, Y., Tan, F. and He, J. 2010. Geochemistry and origin of rare earth elements (REEs) in the Shengli River oil shale, northern Tibet, China, *Chemie der Erde* (Article in press).
- Galán, E., Ferrell, R.E. 2013. Genesis of clay minerals. In: Faïza, B., Gerhard, L. (Eds.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 83-126 (Chapter 3).
- Gavin, J.M. 1924. Oil shale. U.S. Government Printing Office, 261 p. Washington, D.C.

- Gedik, A. ve Korkmaz, S. 1984. Sinop havzasının jeolojisi ve petrol olanakları. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 7575 Ankara (yayımlanmamış).
- Ghori, K.A.R. 2000. High-quality oil-prone source rocks within carbonates of the Silurian Dirk Hartog Group, Gascoyne Platform, Western Australia. Geological Survey of Western Australia, pp. 58-62.
- Ghori, K.A.R. 2002. Modelling the hydrocarbon generative history of the Officer Basin, Western Australia. PESA Journal, No. 29, pp. 29-42.
- Goldich, S.S. 1938. A study in rock-weathering, The Journal of Geology, Vol.46, 1, 17-58.
- Gökten, Y.E., & Kazancı, N. 1986. Tuz Gölü Havzası'nın Neojen öncesi tektonik evrimi. Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 107, 29-41.
- Grantham, P.J. 1986. Sterane isomerisation and Moretane/Hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks. Organic Geochemistry, 9, 293-304.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. and Korotev, R.L. 1984. The North American shale composite: its compilation, major and trace element characteristics. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 48, pp. 2469-2482.
- Güneyman, M. 1986. Göynük ve Seyitömer bitümlü şistinden piroliz yöntem ile sentetik yakıt üretimi ve ürünlerin karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. F.B.E., Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Hakyemez, Y., Barkurt, M.Y., Bilginer, E., Pehlivan, Ş., Can, B., Dağ, Z. ve Sözeri, B. 1986. Yapraklı-Ilgaz-Çandır dolayının jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 7966 (yayımlanmamış).
- Hancock, P.L. and Barka, A.A. 1980. Plio-Pleistocene reversal of displacement on the North Anatolian fault zone. Nature, 286, 591-594.
- Hancock, P.L. and Barka, A.A. 1981. Opposed shear senses inferred from neotectonic mesofracture systems in the North Anatolian fault zone. J. Struct. Geol., 3, 383-392.
- Hancock, P.L. and Barka, A.A. 1983. Tectonic interpretations of enigmatic structures in the North Anatolian fault zone. J. Struct. Geol. 5, 217-220.
- Harnois, L. 1988. The CIW index: a new Chemical Index of Weathering. Sedimentary Geology, Vol. 55, 319-322.
- Hatch, J.R. and Leventhal, J.S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. Chem. Geol. 99, 65-82.
- Hatcher, P. G., Kvenvolden, K. A., & Menzie, W. D. 1983. The role of marine algae in the formation of Type I kerogen in mangrove swamp sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(8), 1515-1521.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.L.W., Patrick, R.A.D., Garner, C.D. and Vaughan, D.J. 1996. Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3631-3642.

- Herece, E. ve Akay, E. 2003. Kuzey Anadolu Fayı Atlası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Özel Yayın Serisi-2, Ankara.
- Herron, M.M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data, *Journal of Sedimentary Research*, 58, 820-829.
- Hiscott, R.N. 1984. Ophiolitic source rocks for Taconic-age flysch: Trace element evidence, *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 95, 1261-1267.
- Hou, X. L. 1984. Shale oil industry of China. Petroleum Industry Press, Beijing, 1–28, in China.
- Hu, C., et al. 2022. Rare Earth Elements in Advanced Technologies: Fundamentals and Applications. Wiley-VCH.
- Huang, W. Y. and Meinschein, W. G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739-745.
- Hubert-Ferrari, A., Armijo, R., King, G., Meyer, B. and Barka, A.A. 2002. Morphology, displacement, and slip rates along the North Anatolian Fault, Turkey. *Journal of Geophysical Research*, 107, B10.
- Huerta-Diaz, M.A. and Morse, J.W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56(7), 2681–2702.
- Hufnagel, H. 1989. Investigation of oil shale deposits in Western Turkey. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Project no.84.2127.3 (unpublished), Hannover, Germany.
- Hunt, J. M. 1995. Petroleum geochemistry and geology. W. H. Freeman and Company, New York, 743 p.
- Hunt, J. M. 1996. Petroleum geochemistry and geology (second edition), W. H. Freeman and Company, New York, 743p.
- Hutton, A. C. 1987. The role of minerals in the thermal alteration of organic matter--IV. Generation of n-alkanes, acyclic isoprenoids, and alkenes in laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5), 1083-1093.
- Hutton, A. C. 1991. Classification, organic petrography and geochemistry of oil shale. Eastern Oil Shale Symp. Univ. Kentucky, Institute for Mining and Minerals Research, Lexington, pp. 163-172.
- Ingall, E. D., Bustin, R. M. and Cappellen, Van, P. 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 303-316.
- İleri, İ. 2007. Eldivan-Elmadağ tektonik kaması güney sınırının yapısal özellikleri. Yüksek lisans tezi (yayınlanmamış), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- İnan, S., Yalçın, M. N., Guliev, I. S., Kuliev, K and Feizullayev, A. A. 1997. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azarbaijan: An organic geochemical and basin modelling study. *Marine and Petroleum Geology*, 14, 731-762.

- Jackson, K. S., Hawkins, P. L. and Bennet, A. J. R. 1985. Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough. *APEA Jour.*, 20, 143-158.
- Jaffe, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralba, M. C., Diguila, O. A. 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Org. Geochem.* 32, 507-526.
- Jarvie, D. M. 1991. Factors affecting rock-eval derived kinetic parameters: *Chemical Geology*, 93, 79-99.
- Jarvie, D. M. and Lundell, L. L. 2001. In C. M. Isaacs, & J. Rullkotter (Eds.), *Amount, type and kinetics of thermal transformation of organic matter in the Miocene Monterey Formation: From rocks to molecules*. New York, Columbia University Press, pp. 268–295.
- Jia, J., Liu, Z., Bechtel, A., Strobl, S.A.I. & Sun, P. 2013a. Tectonic and climate control of oil shale deposition in the Upper Cretaceous Qingshankou Formation (Songliao Basin, NE China). *International Journal of Earth Sciences*, 102, 1717–1734.
- Jin, Z., Li, F., Cao, J., Wang, S. & Yu, J. 2006. Geochemistry of Daihai Lake sediments, Inner Mongolia, north China: Implications for provenance, sedimentary sorting, and catchment weathering. *Geomorphology*, 80(3-4), 147–163.
- Johannes, J., Kruusement, K., Palu, V., Veski, R. and Bojesen, J. A. 2006. Evaluation of oil potential of Estonian shales and biomass samples using rock-eval analyser. *Oil Shale*, Vol. 23, No. 2, pp. 110-118.
- Jones, B. and Manning, D.A.C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* 111, 111–129.
- Jones, P. J. and Philip, R. P. 1990. Oils and source rocks from Pauls Valley, Anadarko Basin, Oklahoma, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 5, 429-448.
- Jones, R.W. 1984. Comparison of carbonate and shale source rocks. In: Palacas, J. (Ed.), *Petroleum Geochemistry and Source Potential of Carbonate Rocks: AAPG Stud. Geol.*, p. 18.
- Jones, R.W. 1987. Organic facies, In: *Advances in petroleum geochemistry*. Brooks, J. and Welte, D. (eds), Academic Press, 2, pp. 1-91, London.
- Jones, R.W. and Demaison, G.J. 1982. In *Proceedings of the second ASCOPE conference and exhibition*, Manila: (Saldivar-Sali, A, Ed.), 51-68.
- Jovovic, I., Grossi, V., Adam, P., et al. 2020. *Org. Geochem.* 146, 104055.
- Kara Gülbay, R. 2004. Kuzeybatı Anadolu'daki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri, çökelme ortamları ve hidrokarbon potansiyeli. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, F.B.E., Trabzon.
- Kara Gülbay, R., Korkmaz, S., Erdoğan, M.S., Kadıncız, G. 2019. Biomarker geochemistry of crude oils and Neogene bituminous shales in the yeniköy area, Ereğli-Ulukışla Basin, Central Anatolia, Turkey. *Journal of Petroleum Geology*, Vol. 42(2), pp 173-192.

- Karadenizli, L. 1999. Çankırı-Çorum Havzasındaki Orta Eosen-Alt Miyosen Tortullarının Sedimentoloji. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karadenizli, L. ve Kazancı, N. 2000. Çankırı-Çorum havzasındaki paleo-yükselti ve alt havzalar. Cumhuriyetin 75. Yılı Yerbilimleri ve Madencilik Kongresi Bildiriler Kitabı I, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara, 209 – 227.
- Karadenizli, L., Saraç, G., Şen, Ş., Seyitoğlu, G., Antoine, O., Kazancı, N., Varol, B., Alçiçek, C., Gül, A., Ertan, H., Esat, K., Özcan, F., Savaşçı, D., Antoine, A., Filoreau, X., Hervet, S., Bouvrain, G., De Bonis, L., Hakyemez, Y. 2004. Oligo-Miocene Mammalian biostratigraphy and depositional evolution of the western and southern parts of Çankırı- Çorum basin, Central Anatolia. TÜBİTAK Project No: 101Y108, Ankara, Turkey.
- Karcz, P. 2024. Organik matter content in shale. Web Sitesi: <http://infolupki.pgi.gov.pl/en/gas/organic-matter-content-shales>. Erişim Tarihi: 06.12.2024.
- Kato, Y. and Isozaki, Y. 2009. Comment on Evaluation of palaeo-oxygenation of the ocean bottom cross the Permian-Triassic boundary by Kakuwa (2008): Was the Late Permian deep-superocean really oxid? Global and Planetary Change, v. 69, 79-81.
- Kaymakçı, N., 2000. Tectono-stratigraphical evolution of Çankırı Basin (Central Anatolia, Turkey). Doktora Tezi. Geological Survey Division, ITC-Enschede, The Netherlands.
- Kaymakçı, N., Özçelik, Y., White, S.H. and Van Dijk, P.M. 2001. Neogene tectonic development of the Çankırı Basin (Central Anatolia, Turkey). Turkish Association of Petroleum Geologist Bulletin, 13, 1, 27-56.
- Kaymakçı, N., Özçelik, Y., White, S.H., & Van Hinsbergen, D.J.J. 2009. Palaeotectonic evolution of the Çankırı Basin: an oblique wedge foredeep, Central Anatolia, Turkey. Sedimentary Geology, 216 (1-2), 1–24.
- Kaymakçı, N., Özmutlu, Ş., Van Dijk, P. M., Özçelik, Y. 2010. Surface and Subsurface Characteristics of the Çankırı Basin (Central Anatolia, Turkey): Integration of Remote Sensing, Seismic Interpretation and Gravity. Turkish Journal of Earth Sciences (Turkish J. Earth Sci.), Vol. 19, 2010, pp. 79–100.
- Ketin, İ. 1948. Son on yılda Türkiye’de vukua gelen büyük depremin tektonik ve mekanik neticeleri hakkında (Almanca Makalenin Türkçesi). Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, II, 1, 1-3.
- Ketin, İ. 1962. 1/500 000 ölçekli Türkiye jeoloji haritası izahnamesi (Sinop Paftası). Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayını, Ankara.
- Kirkland, D. W., Denison, R. E., Summers, D. M. and Gormly, J. R. 1992. Geology and organic geochemistry of the Woodford Shale in the Criner Hills and western Arbuckle Mountains, in K. S. Johnson B. J. Cardott, eds., Source rocks in the southern Midcontinent, 1990 Symposium: Oklahoma Geological Survey Circular 93, 38–69.

- Klinkhammer, G.P. and Palmer, M.R. 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55,1799– 1806.
- Knaus, E., Killen, J., Biglarbigi, K., and Crawford, P. 2010. An overview of oil shale resources. ACS symposium series, American Chemical Society: Washington, DC.
- Koç, V. 2019. Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarının (Adıyaman) hidrokarbon potansiyeli ve iz element dağılımlarının incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Batman Üniversitesi, F.B.E., Batman.
- Koçyiğit, A. 1987. Karabük-Safranbolu Tersiyer havzası kuzey kenarının stratigrafisi ve niteliği. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 30, 61-69.
- Koçyiğit, A. 1990. Tectonic setting of the Gölova basin; total offset of the North Anatolian Fault zone, E. Pontides, Turkey. *Annales Tectonicae*, IV/2, 155-170p.
- Koçyiğit, A., Türkmenoğlu, A., Beyhan, A., Kaymakçı, N. and Akyol, E. 1995. Postcollisional tectonics of Eskisehir-Ankara-Çankırı segment of İzmir-Ankara-Erzincan suture zone (IAESZ): Ankara orogenic phase. *TPJD Bülteni*, 6(1), 69-86.
- Koralay, D.B. 2018. Üst Miyosen yaşlı (Denizli) kömürlü birimlerinin organik jeokimyasal özellikleri ve çökeltme ortamı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*.
- Kvenvolden, K. A. and Simoneit B. R. T. 1990. Hydrothermally derived petroleum examples from Guaymas Basin, Gulf of California and Escanaba Trough, Northeast Pacific Ocean. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 74, 223-237.
- Langford, F. F. and Blanc-Valleron 1990. Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of hydrocarbons vs. total organic carbon. *AAPG Bulletin*, 74, 799-804.
- Lewis, B.L., Luther, G.W. 2000. Processes controlling the distribution and cycling of manganese in the oxygen minimum zone of the Arabian Sea. *Deep-Sea Res, Part II*. 47, 1541– 1561.
- Leventhal, J. S. 1998. Metal-rich black shales: formation, economic geology and environmental considerations. In: *Shales and Mudstones II*. Schieber, J., Zimmerle, W. and Sethi, P. (eds), Schweizebart'sche Verlagsbuchhandlung, pp. 255-282, Stuttgart.
- Li, D., Li, R., Zhu, Z., Wu, X., Cheng, J., Liu, F. and Zhao, B. 2017. Origin of organic matter and paleo-sedimentary environment reconstruction of the Triassic oil shale in Tongchuan City, southern Ordos Basin (China). *Fuel*, 208, 223–235.
- Liang, W.J., Xiao, C.T., Xiao, K. & Lin, W. 2015. The relationship of Late Jurassic paleoenvironment and paleoclimate with geochemical elements in Amdo Country of northern Tibet. *Geol China* 42(4):1079–1091.
- Liu, Z. J., Dong, Q. S., Ye, S. Q., Zhu, J. W., Guo, W., Li, D. C., Liu, R., Zhang, H. L., Du, J. F. 2006. The situation of oil shale resources in China. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 36(6), 869–876.

- Liu, J.P., Xu, K.H., Li, A.C., Milliman, J.D., Velozzi, D.M., Xiao, S.B., Yang, Z.S. 2007b. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea, *Geomorphology* 85, 208-224.
- Lopez, L., Lo Monaco, S. and Richardson, M. 1998. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Org. Geochem.*, 29, (1-3), 613-629.
- Lucifora, S., Kaymakcı, N., & Langereis, C.G. 2013. Tectonic evolution of the Çankırı Basin (Central Anatolia, Turkey): A palaeomagnetic approach. *Tectonophysics*, 501, 97–112.
- Luo, Y., Gao, S., Yuan, H., Liu, X., Deltlef, G., Jin, Z. and Sun, M. 2003. Ce anomaly in minerals of eclogite and garnet pyroxenite from Dabie-Sulu ultrahigh pressure metamorphic belt: Tacking subducted sediment formed under oxidizing conditions, *Science in China Series D: Earth Sciences*, v. 47 (10), 920-930.
- Luttrell, G.W. 1959. Annotated bibliography on the geology of selenium. U.S. Geological Survey bulletin. 1019-M. Series: U. S. Geological Survey. Contributions to bibliography of mineral resources. United States Government printing office, Washington.
- Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M. and Durand, B. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin-1. Changes in the configurations of cyclic isoprenoid alkanes and triterpanes. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44, 1709-1721.
- Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü (MAPEG). 2024. 2023 yılı ham petrol ve doğal gaz üretim ve rezerv istatistikleri. Web Sitesi: http://www.mapeg.gov.tr/petrol_istatistik.aspx. Erişim tarihi: 01.02.2024.
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA). 2010. Çankırı İli Maden ve Enerji Kaynakları, Web Sitesi: https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgimerkezi/maden_potansiyel_2010/Cankiri_Madenler.pdf. Erişim Tarihi: 18.02.2023.
- Mader, D. and Neubauer, F. 2004. Provenance of Palaeozoic sandstones from the Carnic Alps (Austria), petrographic and geochemical indicators, *International Journal of Earth Sciences*, Vol. 93, 262-281.
- Madhavaraju, J., Loser, H., Lee, Y.I., Lozano-Santacruz, R. and Pi-Puig, T. 2016. Geochemistry of Lower Cretaceous limestones of the Alisitos Formation, Baja California, Mexico: Implications for REE source and paleo-redox conditions: *Journal of South American Earth Sciences*, 66, 149-165.
- Madhavaraju, J., Scott, R.W., Lee, Y.I., Bincy, K.S., González-León, C.M. and Ramasamy, S. 2015b. Facies, biostratigraphy, diagenesis, and depositional environments of Lower Cretaceous strata, Sierra San José section, Sonora (Mexico): *Carnets de Géologie (Notebooks on Geology)*, 15, 103-122.
- Mann, U., Korkmaz, S., Boreham, C. J., Hertle, M., Radke, M. and Wilkes, H. 1998. Regional geology, depositional environment and maturity of organic matter of Early to Middle Jurassic Coals, Coaly Shales and Claystones from the Eastern Pontides, NE Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 37, 257-286.

- Maynard, J.B., Sutton, S.J., Robb, L.J., Ferraz, M.F. and Meyer, F.M. 1995. A paleosol developed on hydrothermally altered granite from the hinterland of the Witwatersrand basin: characteristics of a source of basin fill. *Journal of Geology*, Vol. 103, 357-377.
- McLennan, S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes, In: Lipin BR, McKay GA (eds) *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements, Reviews in Mineralogy*, vol 21, Mineralogy Society of America, Washington, DC, 169-200.
- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K. and Hanson, G.N. 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics, In: Johnsson, M.J., Basu, A. (Eds.), *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*, Geological Society of America Special Paper, Vol. 284, 21-40.
- McLennan, S. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Vol 2.
- McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Hammond, D.E. and Holm, C. 2005. Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 95–108.
- McManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., Johnson, K. S., Coale, K. H., McCorkle, D. C., Burdige, D. J., Hammond, D. E., Brumsack, H. and Rushdi, A. 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoceanographic proxy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 3453–3473.
- Meijers, M.J.M., Kaymakçı, N., Langereis, C.G., Stephenson, R.A., & van Hinsbergen, D.J.J. 2010. Late Eocene to Miocene oroclinal bending in the Central Pontides (Turkey) and its implications for orogenic curvature. *Earth and Planetary Science Letters*, 296 (1-2), 113–125.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P. C., Chicarelli, M. I., Brassell, S. C. and Maxwell, J. R. 1988. Organic geochemical characterisation of depositional paleoenvironments of source rock and oils in Brazilian Marginal Basins. In, *Advances in Organic Geochemistry 1987* (L. Mattavelli and L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 31-45.
- Merrill, R. K. 1991. *Source and migration processes and evaluation techniques* (R.K. Merrill, ed.), Oklahoma.
- Miles, A. J. 1989. *Illustrated glossary of petroleum geochemistry*. Clarendon Press, Oxford, New York, USA.
- Ming, L. and Hinton, R. W. 2001. Zirkonyum ve diğer Hf-Ti sistemleri: Magmatik ve volkanik kaynaklardan detritik çökeltilere. *Mineralogical Magazine*, 65(6), 1191-1203.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. and Gallegos, E. J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 69, 1255-1268.

- Mondal, M.E.A., Wani, H. and Mondal, B. 2012. Geochemical signature of provenance, tectonics and chemical weathering in the Quaternary flood plain sediments of the Hindon River, Gangetic plain, India: Tectonophysics, 566, 87-94.
- Morford, J.L., Emerson, S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(11-12): 1735-1750.
- Morford, J.L., Emerson, S.R., Breckel, E.J. and Kim, S.H. 2005. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5021–5032.
- Morford J.L., Martin, W.R. and Carney, C.M. 2009. Uranium diagenesis in sediments underlying bottom waters with high oxygen content. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 2920–2937.
- Morse, J.W. 2005. Formation and diagenesis of carbonate sediments. In: eds. Mackenzie, F.T., *Sediments, diagenesis and Sedimentary rocks (Treatise on geochemistry, Volume 7; eds. Holland, H.D., Turekian, K.K.)*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 67-85.
- Morse, J.W. and Luther III, G. W. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (19-20), 3373-3378.
- Mort, H. P., Adatte, T., Follini, K. B., Keller, G., Steinmann, P., M at era, V., Berner, Z., and Stüben, D. 2007. Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2, *Geology*, 35, 483-486, 2007.
- Mukhopadhyay, P. K., Wade, J. A. and Kruger, M. A. 1995. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada, *Organic Geochemistry*, 22(1), 85-104.
- Murat, A. 2010. Ülkemizde yeni belirlenen petrolü şeyl, şeyl potansiyel rezervi ve yerinde şeyl petrolü üretiminin araştırılması. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, Sayı 9, Ankara.
- Murphy, J. B., Strachan, R. A., Nance, R. D., Parker, K. D., and Fowler, M. B. 2000. ‘Proto-Avalonia: A 1.2–1.0 Ga tectonothermal event and constraints on the evolution of Rodinia’. *Geol* 28, 1071–4.
- Nadir Toprak Elementleri Enstitüsü, 2024. Nadir Toprak elementleri. Web Sitesi: <https://naten.tenmak.gov.tr/tr/nte-hakkinda/nadir-toprak-elementleri.html>. Erişim Tarihi: 14.12.2024.
- Nadkarni, R.A. 1983. Characterization of oil shales, analytical techniques, In: *Geochemistry and Chemistry of oil shales*. Miknis, F.P. and McKay, J.F. (eds), ACS Symposium Series 230, American Chemical Society, pp. 477-492, USA.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. 1982. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299(5885):715–717.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M. 1984, Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, 1523-1534.

- Nesbitt, H.W. and Young, G.M. 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *Journal of Geology*, Vol. 97, 129-147.
- Neumeister, S., Algeo TJ., Bechtel, A., Gawlick HJ., Gratzner, R., Sachsenhofer, RF. 2016. Redox conditions and depositional environment of the Lower Jurassic Bächental bituminous marls (Tyrol, Austria). *Austrian Journal of Earth Sciences*, 109(2): 142-156. Doi: 10.17738/ajes.2016.0010.
- Nijenhuis, I.A., Brumsack, H.J. and de Lange, G.J. 1998. The trace element budget of the eastern Mediterranean during Pliocene sapropel formation. In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, Vol. 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 199-206.
- Noble, R.A. 1991. Geochemical techniques in the relation to organic matter. In: *Source and migration processes and evaluation techniques* (R. K. Merrill, ed.), Oklahoma.
- Nowack, E. 1928. Die Wichtigsten Ergebnisse Meiner Anatolischen. *Z dt Geol. Ges.*, 80, B, 304- 312.
- Ocakoğlu, F. 1997. Çankırı-Çorum Havzasındaki Lütesiyen yaşlı çökel sistemlerinin evrimi, İç Anadolu, Türkiye. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, F.B.E., Ankara.
- Ortynski, J. and Tromp, W. 1942. Geological notes on the area between Boyabat and Ekinviran. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 3, Ankara.
- Othman, R.S. 2003. Petroleum geology of Gunnedah-Bowen-Surat basins, Northern New Wales (Stratigraphy, Organic Petrology and Organic Geochemistry), PhD Thesis (unpublished), University of New South Wales, 312p.
- Over, D.J. 1992. Conodonts and the Devonian-Carboniferous boundary in the upper Woodford Shale, Arbuckle Mountains, south-central Oklahoma: *Journal of Paleontology*, 66, 293-311.
- Önal, Z., Işık, V. ve Seyitoğlu, G. 2006. Çankırı havzası batısında bulunan Koyunbaba fayının Koyunbaba-Hasayaz arasındaki karakteri hakkında mezoskobik ve mikroskobik gözlemler ve bunların bölgesel tektonik modeller üzerine etkisi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 49, 3, 1-12.
- Över, S., Bellier, O., Poisson, A. and Andrieux, J. 1997. Late Cenozoic stress state changes along the central North Anatolian Fault Zone: *Annales Tectonicae*, Vol. 11, pp. 75-101.
- Özakar, E. 2012. Organik maddece zengin kayaçların (Kürnüç-Göynük/Bolu) organik madde türü ve organik karbon miktarlarının hidrokarbon türüm potansiyeline etkisinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, F. B. E., Ankara.
- Özaksoy, V. 2000. Çerkeş-Ilgaz segmentinde Kuzey Anadolu Fay Zonunun sismotektoniği. Doktora Tezi (yayınlanmamış), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 116 s.
- Özcan, A. K. 2012. Petrol jeolojisi çalışma notları. Web Sitesi: www.kursatozcan.com. Erişim Tarihi: 03.01.2019.

- Palacas, J. G. 1984. Carbonate rocks as sources of petroleum: Geological and chemical characteristics and oil-source correlations. Proceedings of the Eleventh World Petroleum Congress 1983, London, 2, 31-43.
- Palacas, J. G., Anders, D. E., and King, J. D. 1984. South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks of petroleum. In: Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks. Palacas, J. G. (eds), AAPG Studies of Geology, 18, Tulsa, pp. 71-96.
- Pamir, H.N. 1944. Kuzey Anadolu Fay çizgisi. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Yayını, Ser. A, Cilt IX, Fasi., 3, İstanbul.
- Parker, A. 1970. An index of weathering for silicate rocks. Geological Magazine, 107(6), 501-504.
- Parlak, O. 2015. Kuzeybatı Orta Anadolu'nun Neotektoniği ve Eldivan-Elmadağ tektonik kamasının Kuzey Anadolu Fayı ile ilişkisi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Pearce, M.A., & Jarvis, I. 2012. Detrital, carbonate, and nutrient phosphate indicators of past oceanic conditions. Sedimentology, 59(2), 366-386.
- Pearce, M.A., Lippard, S. J., & Smith, J. A. 1999. Detrital, carbonate, and nutrient phosphate indicators of past oceanic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(6), 1021-1032.
- Pehlivan, Ş., Barkurt, M.Y., Bilginer, E., Can, B., Dağ, Z. ve Örçen, S. 1987. Ilgaz Kuzeydoğusu-Boyalı-Kurşunlu dolayının jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 8171 (yayımlanmamış).
- Peters, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, V.70, No: 3, pp. 318-329.
- Peters, K.E. and Cassa, M. R. 1994. Applied source rock geochemistry, in L.B. Magoon and W.G. Dow, eds., The petroleum system from source to trap: AAPG Memoir 60, p. 93-120.
- Peters, K.E. Moldowan, J.M. 1991. Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. Organic Geochemistry, 17(1), 47-61.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. 1993. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall.
- Peters, K.E., Moldowan, J. M., Schoell, M. and Hemphkins, W.B. 1986. Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment. Organic Geochemistry, 10, 17-27.
- Peters, K.E., Walters, C. C., and Moldowan, J. M. 2005. The biomarker guide. Cambridge University Press, V. 1, 471, UK.

- Petersen, H. I., Andersen, C., Anh, P. H., Bojesen-Koefoed, J. A., Nielsen, L. H., Nytoft, H. P., Rosenberg, P. and Thanh, L. 2001. Petroleum potential of Oligocene lacustrine mudstones and coals at Dong Ho, Vietnam an outcrop analogue to terrestrial source rocks in the greater Song Hong Basin. *Journal of Asian Earth Sciences* 19:135–154.
- Pettijohn, F.J., Potter P.E and Siever R. 1972. *Sand and Sandstone*, New York, Springer, 618.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.R. and Siever, R. 1987. *Sand and sandstones*, Springer, New York, 2nd edition. 553.
- Philp, R.P. and Galvez-Sinibaldi. 1991. Characterization of organic matter by various pyrolysis techniques. In, *Source and Migration Process and Evaluation Techniques* (R. K. Merrill, eds.), Oklahoma.
- Philip R. P. and Gilbert T. D. 1986. Biomarker distributions in oil predominantly derived from terrigenous source material. *Advances in Organic Geochemistry*, Oxford, United Kingdom, Pergamon Press, 73-84.
- Piper, A.M. 1994. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *Am Geophys Union Trans* 25: 914-923.
- Piper, D.Z. and Calvert, S. 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews* 95(1), 63-96.
- Piper, D.Z. and Perkins, R.B. 2004. A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chem. Geol.* 206, 177–197.
- Pitman, J. K., Franczyk, K. J. and Anders, D. E. 1987. Marine and Non marine Gas-Bearing Rocks in Upper Cretaceous Blackhawk and Nelsen Formations, Eastern Uinta Basin, Utah. *Sedimentology, Diagenesis and Source Rock Potential*, AAPG Bulletin, Vol. 71, No. 1, pp. 76-94.
- Potter, P. E., Maynard J.B. and Depetris, P.J. 2005. *Mud and Mudstones*, Springer-Verlag, Berlin, 297 p.
- Poulton, S.W. & Raiswell, R. 2002. The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal of Science*, 302(9), 774-805.
- Pratt, L. M., Comer, J. B. and Brassell, S. C. 1992. *Geochemistry of organic matter in sediments and sedimentary rocks*. SEPM (Society for Sedimentary Geology), 100 p., USA.
- Ramachandran, A., Madhavaraju, J., Ramasamy, S., Lee, Y.I., Rao, S., Chawngthu, D.L. and Velmurugan, K. 2016. Geochemistry of the Proterozoic clastic rocks of Kerur Formation of Kaladgi-Badami Basin, Northern Karnataka, South India: Implications for paleoweathering and provenance. *Turkish Journal of Earth Sciences* 25, 126-144.
- Reheis, M.C. 1990. Influence of climate and eolian dust on the major-element chemistry and clay mineralogy of soils in the northern Bighorn Basin, U.S.A. *Catena* 17 (3), 219–248.

- Rengarajan, R., & Sarin, M. M. 2004. Distribution of major and trace elements in the surface sediments of the Arabian Sea. *Marine Chemistry*, 87(1–2), 73–85.
- Riediger, C. L., Flower, M. G., Brooks, P. W. and Snowdon, L. R. 1990. Triassic oils and potential Mesozoic source rocks, Peace River Arch Area, Western Canada Basin. *Organic Geochemistry*, 16, 295-305.
- Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G. 1991. The biochemistry of Ellesmere Lake, UK I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. *Org. Geochem.* 17, 901-912.
- Rimmer, S.M. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology* 206, 373–391.
- Riquier, L., Tribouvillard, N., Averbuch, O., Devleeschouwer, X. and Riboulleau, A. 2006. The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): Two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms. *Chemical Geology* 233, 137–155.
- Rivas-Sanchez, ML., Alva-Valdivia, LM. Arenas-Alatorre, J., Urrutia-Fucugauchi, M., Ruiz-Sandoval, M., Ramos- Molina, MA. 2006. Berthierine and chamosite hydrothermal: genetic guides in the Pena Colorada magnetite-bearing ore deposit, Mexico. *Earth Planets Space*, 58: 1389–1400.
- Roser, B.P. and Korsch, R.J. 1986. Determination of tectonic setting of sandstone mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio, *Journal of Geology*, 94, 635-650.
- Roy, P. D., Cabellero, M., Lozano, R. and Smykatz-Kloss, W. 2008. Geochemistry of late quaternary sediments from Tecocomulco lake, central Mexico: Implication to chemical weathering and provenance. *Chemie der Erde Geochemistry*, Vol.68, 383-393.
- Rullkötter, J. and Marzi, R. 1998. Naturel and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from Northern Germany. *Organic Geochemistry*, 13, 639-645.
- Sageman, BB., Murphy, AE., Werne, JP., Ver Straeten, CA., Hollander, DJ., Lyons, TW. 2003. A tale of shales: The relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, 195(1-4), 229-273. Doi: 10.1016/S0009-2541(02)00397-2
- Sageman, B.B. and Lyons, T.W. 2003. Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks, in MacKenzie, F., ed., vol. 7, *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, NY, p. 115-158.
- Salomon-Calvi, W. 1940. Ankara civarında jeolojik geziler. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 20, 380-400; 21, 601-619.
- Saner, S. 1980. Batı Pontidlerin ve komşu havzalarının oluşumlarının levha tektoniği kuramıyla açıklanması, Kuzeybatı Türkiye. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 93/94, 1-19.

- Sarı, A. 2008. Organik Jeokimya. Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ders Notu, Ankara.
- Sarı, A. 2014. Bitümlü Şeyl. Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ders Notu, Ankara.
- Sarı, A., İsmayılzade, K., Yavuz Pehlivanlı, B. ve Erol, F. 2024. The Relationship between Depositional Processes and Biological Productivity of Bituminous Claystones: Ilgin (Konya) Field.
- Schenau, S.J., Reichart, G.-J., De Lange, G.J. 2002. Oxygen minimum zone controlled Mn redistribution in Arabian Sea sediments during the late Quaternary, *Paleoceanography* 17, 1058-1070.
- Schieber, J., Zimmerle, W., and Sethi, P. 1998 (eds.). Shales and Mudstones (vol. 1 & 2). Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Schleicher, M., Köster, J., Kulke, H. and Weil. 1998. Reservoir and source rock characterisation of the Early Paleozoic interval in the Peribaltic Syncline, Northern Poland. *Journal of Petroleum Geology*, 21, 33-56.
- Seifert, W. T. and Moldowan, J. M. 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In, *Advances in Organic Geochemistry* (A. G. Douglas and J. R. Maxwell, eds.), Oxford, Pergamon Press, 229-237.
- Seifert, W. T. and Moldowan, J. M. 1981. Paleoconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 783-794.
- Seifert, W. T. and Moldowan, J. M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In, *Methods in Geochemistry and Geophysics* (P. B. Johns, ed.), 24, 261-290.
- Sevin, M. ve Uğuz, M. F. 2011. MTA Kastamonu-F30 Paftası Jeoloji Haritası ve Raporu.
- Sevin, M. ve Uğuz, M. F. 2011. MTA Çankırı-G30 Paftası Jeoloji Haritası ve Raporu.
- Seyitoğlu, G., Aktuğ, B., Karadenizli, L., Kaypak, B., Şen, Ş., Kazancı, N., Işık, V., Esat, K., Parlak, O., Varol, B., Saraç, G. and İleri, İ. 2009. A late Pliocene-Quaternary pinched crustal wedge in NW central Anatolia, Turkey: a neotectonic structure accommodating the internal deformation of the Anatolian plate. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 52(1), 121-154.
- Seyitoğlu, G., Kazancı, N., Karadenizli, L., Şen, Ş., Varol, B. and Karabıyıkoglu, T. 2000. Rockfall avalanche deposits associated with normal faulting in the NW of Çankırı basin: implication for the post-collisional tectonic evolution of the Neo-Tethyan suture zone. *Terra Nova* 12, 245-251.
- Seyitoğlu, G., Kazancı, N., Karakuş, K., Fodor, L., Araz, H. and Karadenizli, L. 1997. Does continuous compressive tectonic regime exist during Late Paleogene to Late Neogene in NW Central Anatolia, Turkey? Preliminary observations. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 6, 77-83.
- Shahnawaz, M. 2015. Basic of Petroleum Geology. Web Sitesi: <http://www.slideshare.net/fullscreen/petroshahnawaz/basics-of-petroleum-geology/>. Erişim Tarihi: 14.12.2024.

- Shaw, D., et al. 1998. Rare Earth Element Distributions in Marine Environments: Implications for Their Behavior in Sedimentary Processes. *Chemical Geology*.
- Smith, J. T. 1994. Petroleum system logic as an exploration tool in frontier setting, in L. P. Magoon, and W. G. Dow (eds.), *The petroleum system from source to trap: AAPG Memoir*, 60, p. 25-49.
- Spiro, B. 1984. Effects of the mineral matrix on the distribution of geochemical markers in thermally affected sedimentary sequences. *Organic Geochemistry*, 6, 543-559.
- Stach, E., Mackowsky, M., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R. 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535.
- Stow, D. A. V., Huc, A. Y. and Bertrand, P. 2001. Depositional processes of black shales in deep water. *Marine and Petroleum Geology*, 18, 491-498.
- Sugiyono. 2016. Metode penelitian kuantitatif, kualitatif dan R&D [Quantitative, qualitative and R&D research methods].
- Sun, Q., Xie, M., Shi, L., Zhang, Z., Lin, Y., Shang, W., Wang, K., Li, W., Liu, J. & Chu, G. 2013. Alkanes, compound-specific carbon isotope measures and climate variation during the last millennium from varved sediments of Lake Xiaolongwan, northeast China. *J Paleolimnol* 50, 331–344.
- Sütçü, Y.F., Barkurt, M.Y., Bilginer, E., Kurt, Z. ve Pehlivan, Ş. 1994. Boyabat-Vezirköprü arasının jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 9884*, Ankara (yayınlanmamış).
- Şaroğlu, F., Herece, E., Sariaslan, M. ve Emre, Ö. 1995. Yeniçağa-Gerede-Eskipazar arasının jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 9873*, Ankara (yayınlanmamış).
- Şengör, A.M.C. 1980. Türkiye'nin neotektoniğinin esasları. *Türkiye Jeoloji Kurumu yayını*, 40 s.
- Şengör, A.M.C. and Yılmaz, Y. 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75, 181-241.
- Şengör, A.M.C. ve Yılmaz, Y. 1983. Türkiye'de Tetis'in evrimi: Levha tektoniği açısından bir yaklaşım. *Türkiye Jeoloji Kurumu Yerbilimleri Özel Dizisi*, No: 1, Ankara.
- Şengüler, İ. 2007. Asfaltit ve bitümlü şeylin Türkiye'deki potansiyeli ve enerji değeri. *Türkiye VI. Enerji Kongresi*, Ankara.
- Şengüler, İ. 2011. Petrollü şeylden (bitümlü şeyl) sentetik ham petrol (SCO) üretimi. *Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı, MTA*, Ankara.
- Şengün, M., Akçaören, F., Keskin, H., Akat, U., Altun, İ.E., Deveciler, E., Sevin, M., Armağan, F., Erdoğan, K., Acar, Ş. ve Gündüz, H. 1988. Daday-Kastomonu-İnebolu yöresinin jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 8994*, Ankara (yayınlanmamış).
- Şensöz, S. 1994. Bitümlü şist ve linyitlerden birlikte piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi. *Osmangazi Üniversitesi, F.B.E., Eskişehir*.

- Tao, S., Tang, D. Z., Li, J. J., Xu, H., Li, S., Chen, X. Z. 2010. Indexes in evaluating the grade of Bogda Mountain oil shale in China. *Oil Shale*. 27(2), 179– 189.
- Taşman, C.E. 1944. Gerede-Bolu depremi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 1/31.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford. 312 pp.
- Teng, G.E., Hui, L.W., Xu, Y.C., Chen, JF. 2005. Correlative study on parameters of inorganic geochemistry and hydrocarbon source rocks formative environment. *Adv Earth Sci* 20(2):193–200.
- Tissot, B. P. and Espitalié, J. 1975. L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: Applications d'une simulation mathématique, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 30:743-777.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. 1978. *Petroleum formation and occurrence*, Springer – Verlag, Berlin.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- Toprak, Ö. 2004. Batı-Orta Karadeniz’de yüzeyleyen Jura-Kretase yüzleklerinin stratigrafisi. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Torres, M.E., Brumsack, H.J., Bohrman, G., Emeis, K.C. 1996. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. *Chem Geol* 127: 125-139.
- Tribovillard N., Algeo TJ., Lyons T., Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232: 12-32.
- Tsander, I. and Slomp, C. P. 2009. Phosphorus cycling in the ocean and its role in the initiation and termination of oceanic anoxic events. *Earth-Science Reviews*, 97(1-4), 118-134.
- Tuna, E. 1974. Çatak-Soğukçam (Bolu İli) alanının jeoloji incelemesi. İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (yayımlanmamış).
- Turgeon, S. and Brumsack, H.J. 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy. *Chemical Geology*, Vol. 234, 321-339.
- Türkecan, A., Dinçel, A., Hepşen, N., Papak, İ., Akbaş, B., Sevin, M., Özgür, İ.B., Bedi, Y., Mutlu, G., Sevin, D.S., Ünay, E., Saraç, G. ve Karataş, S. 1991a. Seben-Gerede (Bolu) Gündül-Beypazarı (Ankara) ve Çerkeş-Orta-Kurşunlu (Çankırı) yörelerinin (Köroğlu Dağları) jeolojisi ve volkanik kayaların petrolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 9193*.
- Türkecan, A., Dinçel, A., Hepşen, N., Papak, İ., Akbaş, B., Sevin, M., Özgür, İ.B., Bedi, Y., Mutlu, G., Sevin, D., Ünay, E., Saraç, G. ve Karataş, S. 1991b. Bolu-Çankırı (Köroğlu Dağları) arasındaki Neojen yaşlı volkanitlerin stratigrafisi ve petrolojisi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 6, 85-104.

- Tüysüz, O. ve Dellaloğlu, A. A. 1992. Çankırı havzasının tektonik birlikleri ve havzanın jeolojik evrimi. Türkiye 9. Petrol Kongresi Bildirileri Özeti, 180 s.
- Tyson, R.V., Pearson, T.H. 1991. Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia: An Overview. Geological Society of London Special Publication, 58: 1-24.
- USGS. 2017. Rare Earth Elements. Web Sitesi: <https://pubs.usgs.gov/pp/1802/o/pp1802o.pdf>. Erişim Tarihi: 10.10.2024.
- USGS. 2025. Mineral Commodities Sumaries 2025. Report. Web Sitesi: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025.pdf>. Erişim Tarihi: 15.03.2025.
- Uysal, S. 2025. Nadir Toprak Elementleri ve Türkiye. TMD Maden Sektörden Haberler.
- Ünalın, G. 1978. Bitümlü şeyllerden enerji hammaddesi olarak yararlanma yolları. Dünya Enerji Konferansı Tebliği, 35-38.
- Van Krevelen, D.W. 1993. Coal. 3rd Edition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Varandas da Silva, L. S., Piovano, E. L., de Almedia Azevedo, D. and de Aquino Neto, F.R. 2008. Quntitative evaluation of sedimentary organic matter from laguna Mar Chiquita, Argentina. Organic Geochemistry 39, 450-464.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. 1970. Geochemistry of Black Shale Deposits: A Summary Report. Economic Geology, 65, 253-272.
- Vogt, T. 1927. Sulitjelmafeltets geologi og petrografi, Norges Geologiske Undersokelse, Vol. 121, 560.
- Volkman, J. K. and Maxwell, J. R. 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: biological markers in the sedimentary record (R.B. Johns, ed.). Elsevier, New York, 1-42.
- Wallmann, K. 2003. Phosphorus cycling in the oceans and its implications for the reconstruction of past oceanic anoxic events. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(2), 243-253.
- Wang, Z.W., Fu, X.G., Feng, X.L., Song, C.Y., Wang, D., Che, W.B. & Zeng., S.Q. 2017. Geochemical features of the black shales from the Wuyu Basin, southern Tibet: implications for palaeoenvironment and palaeoclimate. Geol. J. 52, 282-297.
- Wanty, R.B. and Goldhaber, R. 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rock. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 171-183.
- Waples, D. W. 1985. Geochemistry in petroleum exploration, International Human Resources Development Corp., Boston.
- Waples, D. W. and Machihara, T. 1991. Biomarkers for geologists-A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. AAPG Bulletin, Methods in Exploration Series, No: 9.
- Wedepohl, K.H. 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds.), Physics and Chemistry of the Earth, vol. 8. Pergamon, Oxford, pp. 305- 333.

- Wedepohl, K.H. 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in natural raw materials. Natural Resources. In: Merian, E. (Ed.), Metals and Their Compounds in the Environment. VCH, Weinheim, pp. 3 – 17.
- Wehrli, B. and Stumm, W. 1989. Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53 (1), 69–77.
- Westerhold, T., Röhl, U., Donner, B., Frederichs, T., Kordes, W. E. C., Bohaty, S. M., Hodell, D. A., Laskar, J. & Zeebe, R. E. 2018. Late Lutetian Thermal Maximum-Crossing a Thermal Threshold in Earth's Climate System? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19.
- White, W. M. 2013. *Geochemistry*. John Wiley & Sons.
- Wignall, P. 1994. Black shales. *Oxford Monographs in Geology and Geophysics*, 30, 1-127.
- Wignall, P.B. and Twitchett, R.J. 1996. Oceanic Anoxia and the End Permian Mass Extinction. *Science, New Series*, Vol.272, No.5265,1155-1158.
- Williams, P. F. 1983. Oil shales and their analysis. *Fuel*, 62, 756-770.
- Wilson, M. 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Miner.* 34, 7, 7-7.
- Xu, Q., Wang, Y., Ma, L., Meng, T., Bi, J. & Jiang, C. 2021. The character and origin of sequence architecture in the arid climate zone: A case of the Lower Submember of the Fourth Member of Shahejie Formation in the Bonan Sub-Sag. Published under licence by IOP Publishing Ltd 6th International Conference on Energy Science and Applied Technology IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 804. 022033 IOP Publishing.
- Yan, K., Wang, C., Mischke, S., Wang, J., Shen, L., Yu, X. & Meng, L. 2021. Major and trace-element geochemistry of Late Cretaceous clastic rocks in the Jitai Basin, southeast China. *Sci. Rep.*, 11, 13846.
- Yang, Z. 1988. Clay mineral assemblages and chemical characters in Changjiang, Huanghe and Zhujiang sediments, and its relation with the climate environment in the source areas. *Oceanologia et Limnologia Sinica* 19, 336-346 (in Chinese).
- Yang, J., Cui, Z., Yi, C., Zhang, W. & Liu, K. 2004. Glacial Lacustrine Sediment's Response to Climate Change since Holocene in Diancang Mountain, *Acta Geographica Sinica*, 4, 525-533.
- Yang, G., Li, C., & Ding, H. 2002. Role of manganese oxyhydroxides in the transport of rare earth elements along a groundwater flow path. *Environmental Health Perspectives*, 110(13), 1265–1270.
- Yarincik, K.M., Murray, R.W., Lyons, T.W., Peterson, L.C. and Haug, G.H. 2000a. Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography* Vol. 15, 593-604.
- Yen, T. F. and Chilingarian, G. V. 1976. *Oil Shale*, Elsevier Scientific Publishing Company.

- Yılmaz, O. 1980. Daday-Devrekani Masifi kuzeydoğu kesimi litostratigrafi birimleri ve tektoniği. Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Dergisi, 5-6, 101-135, Ankara.
- Yılmaz, Y. ve Tüysüz, O. 1984. Kastamonu-Boyabat-Vezirköprü-Tosya arasındaki bölgenin jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 7838, Ankara (yayımlanmamış).
- Zanin, Y. N., Eder, V. G., & Zamirailova, A. G. 2010. Models of the REE distribution in the black shale Bazhenov Formation of the West Siberian marine basin, Russia. *Chemie der Erde / Geochemistry*, 70(4), 363–373.
- Zhang, C.L., Gao, A.L., Liu, Z., Huang, J., Yang, Y.J., Zhang, Y. 2011. Study of character on sedimentary water and Palaeoclimate for Chang 7 oil layer in Ordos Basin. *Nat Gas Geosci* 22(4):582–587.
- Zhao, B.S., Li, R.X., Wang, X.Z., Wu, X.Y., Wang, N., Qin, X.L., Cheng, J.H., Li, J.J. 2016. Sedimentary environment and preservation conditions of organic matter analysis of Shanxi formation mud shale in Yanchang exporation area, Ordos Basin. *Geol Sci Technol Inf* 35(6):103–111.
- Zhao, X., et al. 2010. Geochemistry and Distribution of Rare Earth Elements in Sediments from Continental Margins. *Marine Chemistry*.
- Zheng, Y., Anderson, R.F., Van Geen, A. and Kuwabara, J. 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 4165–4178.
- Zheng, Y., Anderson, R.F., Van Geen, A. and Fleischer, M.Q. 2002a. Preservation of nonlithogenic particulate uranium in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3085–3092.
- Zheng, Y., Anderson, R.F., Van Geen, A. and Fleisheir, M.Q. 2002b. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1759–1772.
- Ziemniak, S.E., Jones, M.E. and Combs, K.E.S. 1993. Solubility behavior of titanium (IV) oxide in alkaline media. *Journal of Solution Chemistry*, V.22, 601–623.