

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HANÇİLİ FORMASYONU (DODURGA/ÇORUM) BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNİN
ORGANİK VE ELEMENT JEOKİMYASI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Arash VOSOUGHI MORADI

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2023

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

HANÇİLİ FORMASYONU (DODURGA/ÇORUM) BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNİN ORGANİK VE ELEMENT JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Arash VOSOUGHI MORADI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SARI

Erken-Orta Miyosen yaşlı Hançili Formasyonu şeylinin çökeldiği çeşitli paleoortam koşullarını, şeylin petrol potansiyelini ve bitümlü şeyl örneklerinin mineralojik bileşimini belirlemek için çeşitli yöntemler (örneğin ICP-MS, piroliz ve gaz kromatografi) kullanılarak toplam 70 adet örnek incelenmiştir. Genel olarak, ana oksit, iz ve nadir toprak elementlerinin bolluğu, Çankırı-Çorum Havzası'nda incelenen petrol şeylinin esas olarak ortaça kayaçlardan, az miktarda bazik kayalardan oluştuğunu ve kaynak kayalarının öncelikle kıtasal çarpışma zonunda çökeldiğini göstermektedir. Paleoiklim indeksi (C değeri) ve Rb/Sr ve Sr/Cu oranları yarı kurak ve nemli iklimleri gösterir. XRD verileri, seçilen elementlerin Pearson korelasyon katsayılarıyla gösterildiği gibi, örneklerin simektit ve illit başta olmak üzere kil mineralleri içerdiğini doğrulamıştır. Piroliz sonuçları ile mikroskobik ve izotopik araştırmalar, kayaların organik karbon bakımından zengin olduğunu ve numunelerdeki organik maddenin öncelikle petrole meyilli ve alg kökenli olduğunu göstermektedir. Ek olarak, izotopik ve biyomarker verileri, incelenen malzemelerin göl ortamında depolandığını doğrulamaktadır. Ni, V, Cu ve Mo tipik şeyle göre zenginleşirken U, Pb ve Zn tükendiği belirlenmiştir; bu redoksa duyarlı eser elementler, oksik-disoksik su sütununa sahip bir ortam anlamına gelmektedir. TOC içeriği ve redoks göstergeleri arasında bir bağlantının olmaması, organik açıdan zengin şeyllerin oluşumunun yüksek bir sedimentasyon hızı ve periyodik ötrofikasyon tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Mart 2023, 149 sayfa

Anahtar Kelimeler: Jeokimya, Paleoortam Koşulları, Bitümlü Şeyl, Hidrokarbon Potansiyeli, mineraloji, Organik Jeokimya

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF ORGANIC AND ELEMENTAL GEOCHEMICAL PROPERTIES OF THE HANÇILI BITUMINOUS SHALES (DODURGA/ÇORUM)

Arash VOSOUGHI MORADI

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali SARI

To determine the various paleoenvironmental conditions under which the Early-Middle Miocene Hançili shale was deposited, the petroleum potential of the shale, and the mineralogical composition of the bituminous shale samples, a total of 70 samples were studied using a variety of methods. XRD data verified that the samples include rich clay minerals, K-feldspar, and carbonate, as indicated by Pearson's correlation coefficients of chosen elements. Overall, the abundances of major, trace, and rare earth elements indicate that the investigated oil shale in the Çankırı-Çorum Basin is primarily composed of intermediate rocks, with minor amounts of basic rocks, and that their source rocks were primarily deposited in the continental collision setting. In general, the paleoclimate index (C-value) and Rb/Sr and Sr/Cu ratios indicate semi-arid to humid climates. Pyrolysis results as well as microscopic and isotopic investigations suggest that rocks are rich in organic carbon and that the organic matter in the samples is primarily oil-prone and of algal origin. In addition, the isotopic and biomarker data confirm that the materials under study were deposited in a lacustrine environment. Ni, V, Cu, and Mo are marginally enriched compared to the typical shale, whereas Zn, Pb, and U are depleted. These redox-sensitive trace elements imply an environment where an oxic-dysoxic water column was prevailing. The absence of a link between TOC content and redox indicators shows that the formation of organic-rich shales was controlled by a rapid sedimentation rate and periodic eutrophication.

March 2023, 149 pages

Key Words: Geochemistry, Paleoenvironmental reconstruction, Bituminous Shale, Hydrocarbon Potential, Mineralogy, Organik Geochemistry

TEŞEKKÜR

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda, 2013-2022 yılları arasında hazırladığım doktora tezime engin bilgisi ve değerli tavsiyeleriyle çok önemli katkılarda bulunması hem akademik hem de insani olarak bana yol gösterici bir örnek olması dolayısıyla kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali SARI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne 13B4343011 numaralı ve “Dodurga (Çorum) Sahası Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal ve Biyojeokimyasal Yönden İncelenmesi” isimli proje dahilinde tamamlanmış olan tezime desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Arash Vosoughi MORADI
Ankara, Mart 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Coğrafik Konum	1
1.2 Çalışmanın Amacı	2
1.3 Uluslararası ve Ulusal Önceki Çalışmalar (Çizelge 1 ve 2).....	4
1.4 Materyal ve Yöntem.....	5
1.4.1 Arazi çalışmaları	5
1.4.2 Büro çalışmaları	5
1.4.3 Laboratuvar çalışmaları.....	5
2. GENEL JEOLojİ.....	15
2.1 Bölge Jeolojisine Genel Bir Bakış	15
2.1.1 Sedimanter Havzalar	19
2.2 Havza Jeolojisi	19
2.2.1 Havza Tektoniği	19
2.2.2 Havza Stratigrafisi	22
3. BİTÜMLÜ KAYAÇLAR	26
4. JEOKİMYASAL BULGULAR	28
4.1 İnorganik Jeokimyasal İncelemeler.....	28
4.1.1 Tüm kayaç inorganik jeokimyasal incelemeleri.....	28
4.2 Ana Oksitler.....	34
4.2.1 Ana oksitler arası ilişkiler ve olası mineral fazları	37
4.3 İz Elementler.....	43
4.4 Nadir Toprak Elementleri (NTE).....	47
4.5 XRD Analiz Bulguları.....	52
4.6 Organik Jeokimyasal Bulgular	53
4.6.1 Rock-Eval analizi	54

4.6.1.1 Toplam organik karbon (%TOC)	56
4.6.1.2 Organik madde tipi	57
4.6.1.3 Organik maddenin ısısal olgunluğu.....	70
4.6.2 Gaz kromatografik incelemeler	74
4.6.3 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Analizi (GC-MS)	78
A. CO ₂ ve karbonatlar: inorganik karbon.....	88
5. TARTIŞMA	90
5.1 Kayaç Sınıflandırılması	90
5.2 İz Elementlerin Zenginleşme Süreçleri	91
5.3 İz Elementlerin r Değerine Göre Olası Oluşum Şekilleri.....	95
5.4 Kaynak Kaya Kompozisyonu	96
5.5 Paleoiklim ve Paleotuzluluk	100
5.6 Günlenme ve Erozyon.....	103
5.7 Paleoredoks.....	105
5.8 Tektonizma	116
5.9 Hidrokarbon Türetme Potansiyeli.....	118
5.10 Biyomarker Parametreleri (Köken)	121
5.10.1 İsoprenoidler.....	121
5.10.2 Terpanlar	125
5.10.3 Steranlar	128
5.11 Biyomarker Parametreleri (Isısal Olgunluk)	129
5.11.1 Terpanlar	129
5.11.1.1 Moretan/Hopan oranı	129
5.11.1.2 Ts/(Ts+Tm) oranı	130
5.11.2 Steranlar	131
5.11.2.1 20S/20S+20R izomerizasyonu	131
5.12 Kararlı Karbon İzotop Parametresi.....	131
6. SONUÇLAR	133
KAYNAKLAR	136
ÖZGEÇMİŞ.....	148

SİMGELER DİZİNİ

‰	Binde
%	Yüzde
°C	santigrat derece
Al	Alüminyum
AP	Alpagut ÖSK
Ba	Baryum
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
CPI	Karbon tercih indeksi
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe	Demir
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
gr	Gram
H	Hidrojen
HC	Hidrokarbon
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
HI	Hidrojen İndeksi
H	Hidrojen
H ₂ O	Su
H ₂ S	Hidrojen sülfür
IFP	160000 Institut Français du Pétrole 160000 standardı
İ-alkanlar	İsoprenoid
K	Potasyum
Kcal	Kilokalori

Kg	Kilogram
m	Metre
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Mn	Mangan
Mo	Molibden
n-alkanlar	Normal alkan
N	Azot
Na	Sodyum
Ni	Nikel
O	Oksijen
O ₂	Oksijen
OI	Oksijen İndeksi
ÖSK	Ölçülü Stratigrafik Kesit
P	Fosfor
Pb	Kurşun
PC	Piroliz edilebilen karbon
Ph	Fitan
PI	Üretim İndeksi
Pr	Pristan
RC	Rezidüel Karbon
S	sülfür
S ₁	Rock-Eval analizinde 300 °C'ye kadar elde edilen, serbest hidrokarbonlar (petrol ve gaz; bitüm)
S ₁ /TOC	Bitümen Göstergesi
S ₂	Rock-Eval Analizinde 300 °C ile 600 °C arasında elde edilen, kerojenin parçalanması ile ortaya çıkan hidrokarbonlar.
S ₂ /S ₃	Hidrokarbon Tip İndeksi
S ₃ Rock-	Eval Pirolizinde 300 °C ile 390 °C arasında oksijen bileşiklerin ayrışması ile elde edilen CO ₂

Sc	Skandiyum
SCI	Spor Renk İndeksi
Si	Silisyum
Sr	Stronsiyum
TAR	karasal sucul oranı
Th	Toryum
Ti	Titanyum
Tmax	Piroliz S ₂ pikinin zirve yaptığı sıcaklık
TOC	Toplam organik karbon
U	Uranyum
V	Vanadyum
wt %	Ağırlıkça yüzde
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çalışma alanına ait yer bulduru haritası.....	1
Şekil 1.2 Çalışılan alana ait uydu görüntüsü.....	2
Şekil 1.3 Piroliz analizi için kullanılan Rock-Eval 6 cihazı	6
Şekil 1.4 Organik Petrografik çalışmalarda kullanılan mikroskop	8
Şekil 1.5 ICP-OES cihazı.....	9
Şekil 1.6 ICP-MS cihazı.....	10
Şekil 1.7 Agilent 6850 gaz kromatografi cihazı	11
Şekil 1.8 Agilent 7890A/5975C GC-MS cihazı.....	12
Şekil 1.9 GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazı.....	13
Şekil 1.10 XRD cihazı.....	14
Şekil 2.1 Erken Kretase (110 My) boyunca çalışma alanının da bulunduğu coğrafyanın paleocoğrafyası.....	16
Şekil 2.2 Kuzeydoğu Akdeniz bölgesinin ana sutureleri ve kıtasal bloklarını gösteren tektonik harita	16
Şekil 2.3 Çalışma alanına ait jeoloji haritası.....	21
Şekil 2.4 Organik maddece zengin kayalar içeren Hançili formasyonunun arazi görünümü.....	23
Şekil 2.5 Çalışma alanına ait stratigrafik kolon kesiti.....	24
Şekil 3.1 Dodurga Havzası'ndaki tabanda kömür damarları ve üzerine gelen kalın bitümlü şeyl ve bitümlü marn serisi	27
Şekil 4.1 Kayaç örneklerinin jeokimyasal özelliklerini etkileyen başlıca tortul süreçler	30
Şekil 4.2 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinde ana oksitlerin Ortalama Şeyl- normalleştirilmiş konsantrasyonu.....	35
Şekil 4.3 Hançili formasyonun bitümlü şeyl örneklerinde $TiO_2-Al_2O_3(\%)$, $Al_2O_3(\%)$ - $\sum REE$ ve $TiO_2(\%)$ - $\sum REE$ korelasyon ilişkileri.....	40
Şekil 4.4 Hançili formasyonun bitümlü şeyl örneklerinde $Mn/Al-Ca/Al$, $CaO(\%)$ - $MnO(\%)$, $CaO(\%)-LOI$, $MnO(\%)$ - $\sum REE$, $CaO(\%)$ - $\sum REE$ korelasyon ilişkileri.....	42
Şekil 4.5 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinde Mg, Ca ve Mn'ye karşı MinC(%) grafığı bu elementlerin çoğunlukla karbonat fazında olduklarını göstermektedir	43
Şekil 4.6 Hançili formasyonunun bitümlü şeylleri için kondrit değerlerine normalleştirilmiş NTE oranları.....	51
Şekil 4.7 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait HNTE- $\sum NTE$ korelasyonu.....	51
Şekil 4.8 Kil mineralleri ve onların oluşum şartları	53
Şekil 4.9 TOC değerine dayanarak kaynak kaya potansiyelinin sınıflandırması.....	57
Şekil 4.10 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait HI-OI grafığı	59

Şekil 4.11 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait HI-Tmax diyagramı	59
Şekil 4.12 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait HI histogram grafiği.....	60
Şekil 4.13 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait S ₂ /S ₃ histogram grafiği.....	61
Şekil 4.14 Hançili Formasyonu'ndan alınan bitümlü şeyl örneklerinin fotomikroagrafları	69
Şekil 4.15 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait T _{max} değerlerinin histogram dağılımı.....	72
Şekil 4.16 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait S ₁ 'e karşı TOC grafiği	73
Şekil 4.17 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait Tmax'a karşı PI grafiği.....	74
Şekil 4.18 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait %TOC-Özüt(ppm) grafiği İncelenen numunelerdeki özütün yerli olduğunu gösteren TOC'ye karşı özüt grafiği.....	76
Şekil 4.19 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-46 örneğine ait gaz kromatogramı	77
Şekil 4.20 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-53 örneğine ait gaz kromatogramı	77
Şekil 4.21 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-65 örneğine ait gaz kromatogramı	78
Şekil 4.22 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-72 örneğine ait gaz kromatogramı	78
Şekil 4.23 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-46 örneğine ait m/z 191 kromatogramı	80
Şekil 4.24 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-46 örneğine ait m/z 217 kromatogramı	80
Şekil 4.25 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-53 örneğine ait m/z 191 kromatogramı	81
Şekil 4.26 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-53 örneğine ait m/z 217 kromatogramı	81
Şekil 4.27 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-65 örneğine ait m/z 191 kromatogramı	82
Şekil 4.28 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-65 örneğine ait m/z 217 kromatogramı	82
Şekil 4.29 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-72 örneğine ait m/z 191 kromatogramı	83
Şekil 4.30 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-72 örneğine ait m/z 217 kromatogramı	83
Şekil 4.31 Karbonat, organizmalar, kerojen ve petROLSÜZ izotopik biçimi.....	88
Şekil 5.1 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait Fe ₂ O ₃ /K ₂ O ve SiO ₂ /Al ₂ O ₃ diyagramı	90
Şekil 5.2 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ üçgen diyagramı.....	91

Şekil 5.3 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerinde elementlerin ortalama şeyl değerlerine göre bollukları	93
Şekil 5.4 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait $TiO_2-Al_2O_3$ diyagramı.....	96
Şekil 5.5 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri için $TiO_2(\%)-Zr(ppm)$ diyagramı.....	97
Şekil 5.6 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait Th/Sc'ye karşı Zr/Sc çift değişkenli çizim.....	98
Şekil 5.7 Hançili Formasyonu bitümlü şeyllere ait (La/Yb) _n -Cen diyagramı. n=kondrit ile normalleştirilmiş değerler.....	98
Şekil 5.8 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait La/Th-Hf (ppm) grafiği.....	100
Şekil 5.9 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri ve marn örneklerinde C değeri.....	102
Şekil 5.10 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerinin ayrışma eğilimini gösteren diyagramlar.....	104
Şekil 5.11 Ortalama şeyle göre redoksa duyarlı eser elementlerin zenginleştirme faktörleri	106
Şekil 5.12 Ölçülmüş olan stratigrafik kesitin incelenen bölümünde redoks duyarlı iz elementlerin dikey değişimi	107
Şekil 4.13 Hançili Formasyonu bitümlü şeylleri için paleoredox temsilcileri V/Cr, V/(V+Ni) ve Ni/Co'nun histogramları	111
Şekil 5.14 Hançili formasyonu bitümlü şeyl ÖSK'sının incelenen bölümünde redoks duyarlı oranlarının dikey varyasyonları.....	112
Şekil 5.15 a) Hançili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri için Mn-Ca grafiği. Pozitif korelasyon, Mn'nin esas olarak karbonat fazında bulunduğunu göstermektedir. b) Diyagramın orijine yakın veri noktalarının dağılımı ...	113
Şekil 5.16 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri için TOC(%)-S(wt/%) ilişkileri.....	114
Şekil 5.17 Hançili Formasyonu bitümlü şeyllere ait TOC(%)-Fe(%)-TS(%) üçlü diyagramı.....	116
Şekil 5.18 Silisiklastik kayaçların sınıflandırılması için ana element diskriminasyon fonksiyon ikili diyagramları	117
Şekil 5.19 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait S ₂ 'ye karşı TOC grafiği	119
Şekil 5.20 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait %TOC-HI grafiği	120
Şekil 5.21 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait Pr/n-C ₁₇ -Ph/n-C ₁₈ diyagramı....	124
Şekil 5.22 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait Trisiklik Terpan (C ₂₄ /C ₂₃)-Trisiklik Terpan (C ₂₂ /C ₂₁) diyagramı	125
Şekil 5.23 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait C ₃₁ R/C ₃₀ hopan karşı Trisiklik Terpan C ₂₆ /C ₂₅ diyagramı.....	126
Şekil 5.24 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait C ₂₄ Tet/C ₂₆ karşı Trisiklik Terpan C ₂₆ /C ₂₅ diyagramı.....	126

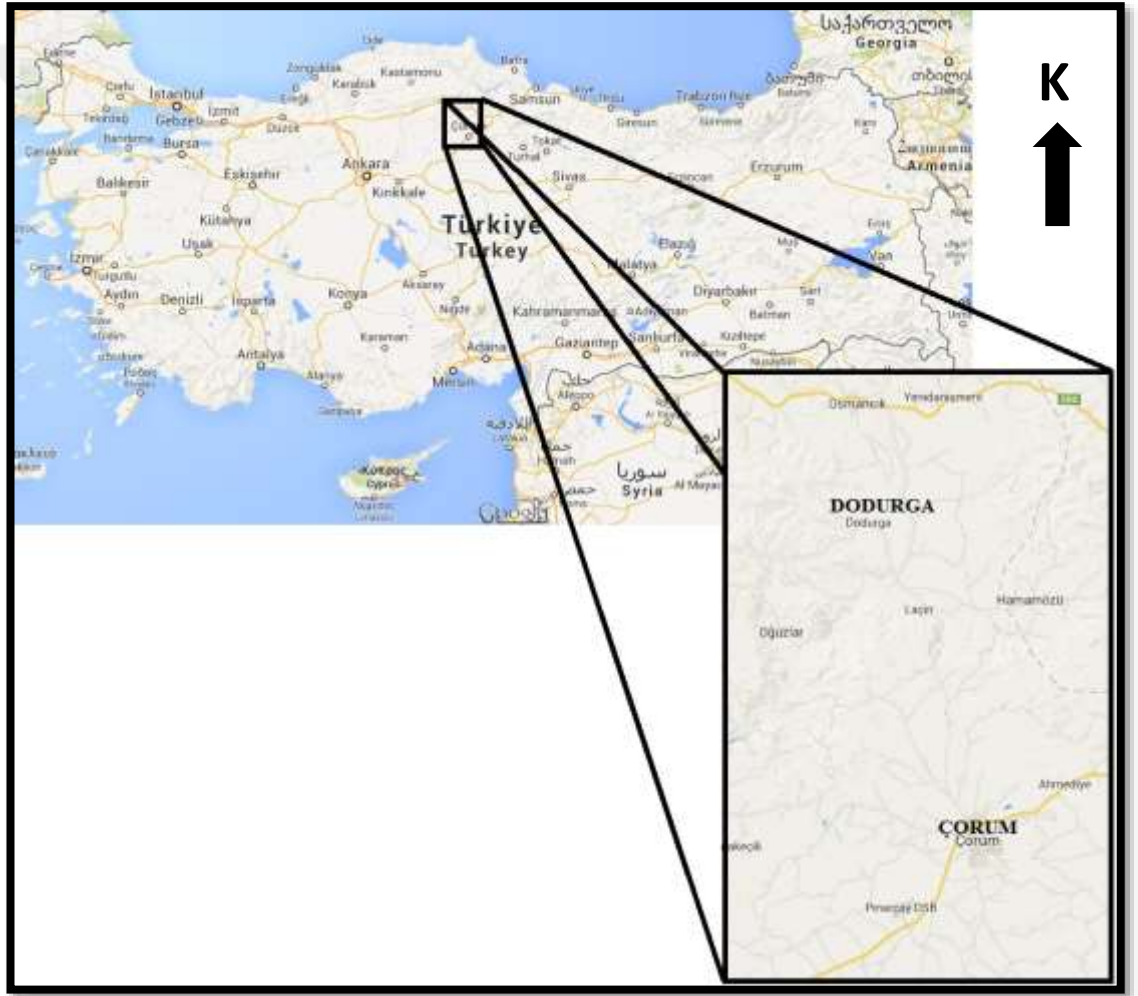
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Rock-Eval 6 cihazından elde edilen parametreler	7
Çizelge 4.1 Sulu ortamda en çok gözlemlenen iyonik kompleksler	31
Çizelge 4.2 Jeokimyasal olarak önemli olan bazı elementlerin birliktelikleri	32
Çizelge 4.3 Hançili formasyonundan elde edilen şeyl örneklerinin ana oksit oranları (%wt)	35
Çizelge 4.4 Hançili formasyonundan elde edilen bitümlü şeyl örneklerinin Pearson (r korelasyon katsayıları) korelasyon sonuçları	38
Çizelge 4.5 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerindeki eser element konsantrasyonu (ppm olarak).....	44
Çizelge 4.6 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait çeşitli iz elementler, LOI ve toplam karbon (TOTC) arasındaki Pearson korelasyon değerleri	46
Çizelge 4.7 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin nadir toprak elementleri konsantrasyonları	48
Çizelge 4.8 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin tüm kayaç XRD sonuçları (%).....	52
Çizelge 4.9 Hançili Formasyonu bitümlü şeyl örneklerinin Rock-Eval piroliz ve kararlı karbon izotop analizi sonuçları.....	54
Çizelge 4.10 Toplam organik karbon sınır değerlerine göre kaynak kaya potansiyeli ...	57
Çizelge 4.11 S ₂ , S ₂ /S ₃ ve HI değerine göre organik madde tipi ve kaynak kaya potansiyeli	58
Çizelge 4.12 Organik maddece zengin olan kayaçlarda baskın görünen maseral türleri.....	62
Çizelge 4.13 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait organik petrografik sonuçlar	63
Çizelge 4.14 Çesitli araştırmacılara göre kerojenlere ait olgunlaşma dereceleri	72
Çizelge 4.15 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait ekstraksiyon ve GC sonuçları	75
Çizelge 4.16 m/z 217 kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları	84
Çizelge 4.17 m/z 191 kromatogramlarındaki triterpan pik tanımlamaları	85
Çizelge 4.18 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri için hesaplanan biyomarker parametreleri	86
Çizelge 5.1 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin bazı ana oksitleri, P/Ti oranı, toplam kükürt (TS) ve redoksa duyarlı iz elementleri	108
Çizelge 5.2 Farklı kökenli organik maddeden türeyen petrolün tipik jeokimyasal özellikleri	128
Çizelge 5.3 Karbonat ve Şeyl kaynak kayalardan türeyen petrolün jeokimyasal özellikleri	129

1. GİRİŞ

1.1 Coğrafi Konum

Çorum - G33-A2 paftasına ait 1/25.000 ölçekli jeoloji haritası içinde yer almakta olan çalışma alanı Türkiye'nin kuzeyinde bulunan Çorum ilinin 45 km kuzeyinde bulunup doğudan batıya doğru akan Kızılırmak nehrinin oluşturduğu vadide yer almakta olup, batıda Alpagut ile doğuda Dodurga ilçesi tarafından çevrelenir (Şekil 1.1 ve 1.2).



Şekil 1.1 Çalışma alanına ait yer bulduru haritası (Akkaya, 2016)



Şekil 1.2 Çalışılan alana ait uydu görüntüsü (yıldız: AP ÖSK'sının (çalışma alanı) bulunduğu yer)

1.2 Çalışmanın Amacı

İkinci dünya savaşından sonra birçok ülke enerji açısından bağımsız olmanın önemini keşfedip enerji bağımsızlığını elde etmek için çeşitli politikalar uyguladılar. Bunlardan biri de organikçe zengin şeylleri petrol ve gaz üretimi için değerlendirmektir. Her ne kadar bu kayaçların ekonomik önemi biliniyor olsaydı da ikinci dünya savaşından önce geleneksel petrol ve doğal gaz kaynakları kadar ilgi görmemişti ve çok az sayıda jeolog tarafından incelenip önemine vurgu yapılmıştı. Zamanla enerji güvenliğinin azalmasına ilişkin artan endişeler ışığında, “alışılmadık” fosil yakıtların keşfi çoğu ülkelerin odak noktası haline geldi. Ülkeler büyüme hızlarını arttırmak için daha fazla enerji kaynağına ihtiyaç duymaya başladılar ve bu şekilde daha az çalışılmış ve incelenmiş olan alışılmamış enerji kaynaklarının oluşum modelleri, elementçe zenginlikleri, petrol ve doğal gaz üretim potansiyelleri gün geçtikçe daha da önem kazandı. Bazı ülkelerde bu tür kayaçlardan kıymetli metal zenginleştirmeleri yapılmaktadır. Dolayısıyla bu tip kayaçların doğru bir şekilde ve doğru bir zamanda değerlendirilmesi gelişmekte olan Türkiye ve özellikle de yüksek teknoloji sanayi için hayati öneme sahiptir. Bu doğrultuda, Türkiye de diğer Avrupa ülkeleri gibi kendi enerji kaynaklarını kullanarak enerji bağımsızlığına giden yolda adımlar atmaya başlamıştır. Bu tez çalışmasının en önemli amaçlarından biri de organikçe zengin şeyl kayaçlarını inceleyerek bu kayaçların enerji bağımsızlığına giden yolda nasıl bir katkısı olabileceğini ortaya çıkarmaktır. Yakın

zamanda yapılmış olan önemli çalışmalardan biri Akkaya'nın 2016'da yayınladığı yüksek lisans tezi olup, tez kapsamında Hançili şeyllerinin çökeldiği ortamın redoks koşulları ortaya çıkarmaya çalışılmıştır. Bu tez kapsamında ise redoks koşullarına ilaveten diğer tüm paleo-ortamsal şartlar da değerlendirme altına alınıp organik maddece zengin şeyllerin çökelişi için katkıda bulunmuş olan bütün şartların gün yüzüne çıkarılması hedeflenmiştir. Spesifik olarak bu çalışma organik ve inorganik jeokimyasal analizlerden yararlanarak organik maddece zengin olan ve Dodurga civarında yüzlek veren Hançili Formasyonu şeyllerinin ekonomik değerini ortaya koymaya yöneliktir.

Buna ilaveten bu tez çalışması aşağıdaki amaçları da hedeflemektedir:

1. Şeyllerin inorganik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi (ana oksitler jeokimyası, iz element jeokimyası, nadir toprak element jeokimyası).
2. Şeyllerdeki element dağılımından yararlanarak çeşitli elementlerin oluşum şekli ve olası mineral birlikteliklerinin saptanması.
3. Elementlerin dağılımını dikkate alarak, aşınma ve depolanma alanlarının özellikleriyle ilgili (redoks koşulları, tuzluluk, iklim, tektonizma ve kaynak bölge) yaklaşımda bulunmak.
4. Şeyllerin organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi (Kaynak kaya potansiyeli, organik madde tipi, olgunlaşma ve olası petrol oluşum potansiyeli, depolanma alanının fizikokimyasal özellikleri).
5. Organik madde ve iz element içerikleri arasındaki ilişkiyi tespit ederek elementlerin zenginleşme koşulları ve paleoortamsal şartlarının tespit edilmesi, zenginleşme potansiyelleri incelenerek maden yatağı olabilme özelliklerinin de belirlenmesi.
6. Organik ve inorganik analizlerden elde edilen sonuçların kıyaslanması ve olası tutarsızlıkların açıklanması.
7. Geleneksel olarak kullanılan jeokimyasal oranların hangi faktörlerden etkilendiğinin ve kritik oranlarının belirlenmesi.
8. Radyoaktif element jeokimyası (oluşum şekli ve olası zenginleşmesi).
9. Araştırma sonuçlarının uluslararası bilimsel araştırmalara ve ülke ekonomisine katkıda bulunulması.

1.3 Uluslararası ve Ulusal Önceki Çalışmalar (Çizelge 1 ve 2)

Bitümlü şeyller ile ilgili yapılan önceki çalışmalar 3 ayrı alanda yoğunlaşmaktadır:

1. Petrol potansiyeli
2. İz element zenginleşmesi maden yatağı potansiyeli
3. Paleoortamsal analizler

Wedepohl (1971) şeyl ve kiltaşlarının jeokimyasal özelliklerini inceleyerek çevresel etkilerini saptamaya çalıştı. Demaison ve Moore (1980) anoksik koşulların oluşumu ve bu koşulların organikçe zengin ince taneli kayaçların oluşumundaki etkilerini irdeledi. Potter vd. (1980) şeyl sedimantolojisi hakkında yazılmış olan en kapsamlı kitabı yayınladılar. Lewan ve Maynard (1982) V ve Ni gibi elementlerin zenginleşme süreçlerini araştırırken Roser ve Korsch (1988) ana oksitlerin kaynak kaya çalışmalarında öneminden bahsetti. Sholkovitz vd. (1992) su kolonu kimyası ve nadir toprak elementleri zenginleşmeleri süreçlerini tetikleyen olayları ele alırken Hatch ve Leventhal (1992) paleoredoks koşullarının belirenmesinde yardımcı olabilecek elementleri saptamaya çalıştılar. İleriki yıllarda bazı araştırmacılar şeyl kayaçlarının inorganik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi yönünde çalışma yaparken (Meyers, 1994; Algeo ve Maynard, 2004; Ross ve Bustin, 2004; Rimmer, 2004; Fu vd. 2011; Cao vd. 2012, Verma ve Armstrong-Altrin, 2013; Bai vd. 2015) diğerleri ise ince taneli tortularla eş zamanlı çökelen organik maddenin özellikleri hakkında çalışma yaptılar (Hutton 1995; Bauersachs vd., 2014; Shen, 2022)

Çalışma bölgesinde Uğur (1994) Hançili Formasyonunun temelini oluşturan linyitler hakkında bir jeolojik rapor hazırlamıştır. Altunsoy vd. (2004) bitümlü kayaçların jeokimyasal özelliklerini inceleyerek sınırlı sayıda örnekle olası hidrokarbon potansiyelleri hakkında yorum yapmıştır. Karadenizli (2011) havza istifini dikkate alarak kapsamlı bir sedimantolojik çalışma yapmıştır. Bu çalışma havzanın sedimantolojik evrimi ve yaşıyla ilgili bilgi sunmuştur. Daha sonra çeşitli araştırmacılar (Sari vd., 2004; Sarı vd., 2015; Vosoughi Moradi vd., 2016(a); Vosoughi Moradi vd., 2016(b)) çalışma

alanı bölgesi dahil çeşitli bölgelerde depolnmuş şeyl kayaçlarının paleoortamsal ve hidrokarbon potansiyeli özellikleri hakkında çalışmalar yapmışlardır.

1.4 Materyal ve Yöntem

Yukarıda belirtilen amaçlar doğrultusunda arazi ve laboratuvar çalışmaları yapılmıştır.

1.4.1 Arazi çalışmaları

Arazi çalışmaları Dodurga Ahtapot Kömür Ocağı'nda yüzlek veren organik maddece zengin şeyller üzerinde yoğunlaşmıştır. Çalışma alanında bir noktada ölçülü stratigrafik kesit yapılarak sistematik örnek alımları yapılmıştır.

- AP (Alpagut) ÖSK: tabandan tavana doğru Ahtapot Kömür Ocağı'ndan 70 adet örnek alınarak oluşturulmuştur (Koordinatlar: başlangıç 24336-48958; bitiş 23823- 48685).

Çalışma açık maden ocağında 400 metre kalınlığında yüzlek veren organik maddece zengin koyu şeyl ve marnlar (Hançili Formasyonu) üzerinde yoğunlaşmıştır.

1.4.2 Büro çalışmaları

Büro çalışmaları boyunca araziden alınan örneklerin değerlendirilmesi ve yorumlanması yapılmıştır. Bu çalışmalar esnasında ulusal ve uluslararası literatür taraması, elde edilen ölçülü stratigrafik kesitlerin çizimi, verilerin çizelge ve diyagramlara aktarılması, yorumlanması, bölgesel jeoloji harita revizyonu ve tez yazımı gerçekleştirilmiştir.

1.4.3 Laboratuvar çalışmaları

Çalışma alanından alınan örneklerin üzerinde aşağıdaki organik ve inorganik jeokimyasal ve organik petrojokimyasal analizler yapılmıştır (Şekil 1.3):

Rock-Eval Piroliz Analizi: Rock Eval pirolizi, organik maddenin türünü ve olgunluğunu belirlemek ve tortulardaki petrol potansiyelini tespit etmek için kullanılır. Bu analiz için 42 örnek öğütölüp homojen bir toz haline getirildikten sonra Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) şirketinin bünyesinde bulunan jeokimya laboratuvarında Rock-Eval 6 analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Standart olarak IFP 160000 (Institut Français du Pétrole) kullanıldı. Bu analizden 7 önemli parametre elde edilmiştir (Çizelge 1.3).



Şekil 1.3 Piroliz analizi için kullanılan Rock-Eval 6 cihazı

İlk pik (S_1) bir kayaktan damıtılabilen hidrokarbon miktarını simgeler (örnekler 3 dakika boyunca 300°C sıcaklığa maruz kalırlar). İkinci pik (S_2) kerojenin pirolitik bozulmasıyla ortaya çıkabilecek hidrokarbon miktarını temsil eder. Bu piki elde etmek için sıcaklık aşamalı bir şekilde 600°C 'ye yükseltilerek kaydedilir. Üçüncü pik ise (S_3) 390°C sıcaklıkta oluşan karbon dioksit miktarını gösterir. S_1 ve S_2 pikleri bir alev iyonizasyon detektörü (FID) tarafından ölçülürken, S_3 piki bir termal iletkenlik detektörü (TCD) vasıtasıyla ölçülür. S_2 pikinin zirve yaptığı sıcaklığa T_{max} ismi verilir. Bu sıcaklık örneklerdeki organik maddenin ısısal olgunluğunu gösterir. S_4 piki ise rezidüel karbon

miktarını gösterir (inert karbon). Bu pikler kullanılarak çeşitli önemli parametreler (Çizelge 1.3) hesaplanıp kayacın petrol ve gaz potansiyeli hakkında yorumlamalar yapıldı.

Çizelge 1.1 Rock-Eval 6 cihazından elde edilen parametreler

Parametre	Açıklama	Metot
S ₁	Serbest hidrokarbonlar	T≤300°C
S ₂	Kerojenin termal bozulmasıyla ortaya çıkan hidrokarbonlar	T=300°C-600°C
S ₃ 'CO ₂	Kerojenin oksijen miktarını gösterir-Organik CO ₂	300°C≤T≤390°C (piroliz)
S ₃ 'CO ₂	İnorganik CO ₂	400°C≤T≤650°C (piroliz)
S ₃ CO	Organik CO	300°C≤T≤550°C (piroliz)
S ₃ 'CO	İnorganik CO	550°C≤T≤650°C (piroliz)
S ₄ CO ₂	Organik CO ₂ (Kayaç örneği kireçtaşı ise)	300°C≤T≤550°C-750°C (oksidasyon)
S ₄ CO	Organik CO	T≤850°C (oksidasyon)
S ₅	İnorganik CO ₂	750°C≤T≤850°C
Piroliz edilebilir karbon (PC)	Hidrokarbon üretebilen karbon miktarı	$\{[(S_1+S_2)*0.83]+[S_3*0.27]+[(S_3CO+(S_3CO\div 2))*0.43]\}\div 10$
İnert Karbon (RC)	Hidrokarbon üretemeyen karbon miktarı	$[(S_4CO*0.43)\div 10]+[(S_4CO_2*0.27)\div 10]$
TOC	Toplam organik karbon miktarı	PC+RC
T _{max} 'C	Kerojenin olgunluk derecesi	S ₂ pikinin zirve yaptığı sıcaklık
MinC	Örnekteki inorganik kökenli	S ₃ , S ₃ CO ve S ₅ pikleri kullanılarak hesaplanır.
HI (Hidrojen İndeks)	Hidrojen içeren fonksiyonel grupların bolluğu	S ₂ /TOC
OI (Oksijen İndeks)	Oksijen içeren fonksiyonel grupların bolluğu	S ₃ /TOC
Üretim indeksi (PI)	Daha önce türemiş hidrokarbon miktarı	S ₁ /(S ₁ +S ₂)

Organik Petrografi

Organik petrografi için, TOC içeriklerine göre 12 adet numune seçilmiştir. Organik maddece zengin örnekler numuneleri, ard arda HCl (1N) ve HF asitlerinde yıkanarak analiz için hazırlanmıştır. Hazırlanan kerojen içeren örnekler için kobromür solüsyonu kullanılarak üzerlerinde yapışıp kalan toz halindeki inorganik minerallerden temizlenip daha sonra standart bir prosedür kullanılarak slaytlara yerleştirilmişlerdir. Organik madde tipini ve olgunluğunu görsel yöntemle değerlendirmek ve ayrıca spor renk indeksini (SCI) belirlemek için, beyaz ışık ve floresan modu özelliklerine sahip bir mikroskop (Transmitted-light microscope) kullanılmıştır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Organik Petrografik çalışmalarda kullanılan mikroskop

ICP Analizi: Çeşitli elementlerin konsantrasyonları, ACME Analytical Laboratories Ltd.'da ICP-OES (ana elementler) ve ICP-MS (iz ve nadir toprak elementleri) teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 1.5 ve 1.6). Örnekler, lityum metaborat/tetraborat füzyonu ve nitrik çözünme prosesleri ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Örneklerin LOI (Loss on ignition; kızdırma kaybı) 1000° C'de yakıldıktan sonra ağırlık kaybı olarak ölçülmüştür.



Şekil 1.5 ICP-OES cihazı



Şekil 1.6 ICP-MS cihazı

Toplam Sülfür ve Karbon Tespiti: 70 adet bitümlü şeyl örneği için toplam sülfür ve toplam karbon miktarı Leco cihazı kullanılarak ACME Analytical Laboratories Ltd.'da gerçekleştirilmiştir.

Gaz Kromatografi Analizi (GC): Çalışma alanındaki örneklerin 4 adedi için GC analizi Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler, petrol veya bitümle ilişkili tortunun çökelme ortamı, organik madde türü, termal olgunluğu ve biyolojik bozunması hakkında bilgi sağlayan hidrokarbon bileşiklerinin genel dağılımlarını belirlemek için gaz kromatografisi (GC) için bir çözücü olarak DCM (Diklorometan) kullanılarak analiz edilmiştir. Agilent 6850 GC cihazı kullanılarak ASTM D 5307-97 prosedürüne uygun olarak seyreltilmiştir (Şekil 1.7). Ayrıca, gaz kromatogramları, petrol veya çeşitli kökenlere sahip bitüm arasında korelasyonlar kurmak için kullanılabilir (Peters ve Moldowan 1993). Numune analiz süresi 170 dakikadır. Sekiz numune kapasiteli bir numune alıcı kullanılmaktadır. FID dedektörü taşıyıcı gaz olarak helyum, hidrojen ve kuru hava kullanır. Pr (Pristan) / Ph

(Phytan) oranı, izoprenoid/n-alkan oranı, Karbon Tercih indeksi (CPI) indeksi hesaplanarak ve n-alkan dağılımları kullanılarak yorumlamalar yapılır.



Şekil 1.7 Agilent 6850 gaz kromatografi cihazı

Gaz Kromatografi-Kütle Spetrometri Analizi (GC-MS): Biyobelirteç bileşimini değerlendirmek için, doymuş fraksiyonlar ayrıca tek iyon izleme (SIM) modu kullanılarak bir Agilent 7890A/5975C GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir (Şekil 1.8). Fırın sıcaklığı 3 °C/dk hızında 280°C ye yükseltilmiştir. Tek tek bileşiklerin tanımlanması, kromatogramlarda alıkonma süresi ve kütle spektrumlarının yayınlanmış verilerle (Philp, 1985; Peters vd. 2005) ve North Sea Oil-1 standardı (NGS NSO-1) ile karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma alanındaki örneklerin 4 adedi için GC-MS analizi Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.8 Agilent 7890A/5975C GC-MS cihazı

Karbon İzotop Analizi: Duraylı karbon izotop analizi 8 adet örnek için GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazı (Şekil 1.9) kullanılarak yapılmıştır. Analiz esnasında elde edilen CO₂ gazının ¹³C/¹²C izotop oranı bir referans oranla (NGS 1 ve NGS 2 gaz standartı) karşılaştırılıp δC^{13}_{org} değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\delta C^{13}_{org} : \{[(^{13}C/^{12}C)_{sample}/(^{13}C/^{12}C)_{standard}]-1\} * 1000$$



Şekil 1.9 GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazı

Bir izotop, aynı sayıda protona ancak değişken sayıda nötrona sahip bir atomdur. Kayaçların yaşını belirlemek için radyoaktif parçalanma izotopları (^{14}C) kullanılırken, petrol içeriğini petrol kaynaklı kayaçlarla ilişkilendirmek için kararlı izotoplar, özellikle karbon izotopları ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) kullanılır. Migrasyon, biyolojik bozunma ve termal olgunlaşma gibi değişim süreçleri sırasında, bir petrolün karbon izotop değerleri binde -35'ten -20'ye, -1'den -3'e değişir. Karbon çamurtaşlarında karbon, organik madde ve karbonat minerallerinin birincil bileşenlerinden biridir. Kararlı karbon izotoplarının analizi, çağdaş ekosistemlerdeki organik maddelerin kökenlerini belirlemek için en yaygın yöntemlerden biridir. Tipik olarak, nehir ağzı, deniz ve göl ortamlarında organik maddenin fitoplankton ve karasal tortulara nispi oranını belirlemek için kullanılır. Ayrıca biyologlar, jeologlar ve jeokimyacılar, çeşitli disiplinlerde kararlı karbon izotop analiz tekniklerinden yararlanmaktadır (Sackett 1964, Maynard 1981, De Laune 1986, Pratt ve Threlked 1984, Fontugne ve Calvert 1992, Tyson 1995). Organik maddelerin sentezinde yer alan metabolik yollar, organik molekülün karbon kaynağına ve kimyasal bileşimine bağlı olarak izotop oranlarında büyük değişiklikler gösterir (Tyson 1995). Çamurtaşlarındaki karbon kaynağını belirlemek için karbon kararlı izotoplar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kerojenlerin çoğunluğu -25 ile -26 arasında $\delta^{13}\text{C}$ değerlerine sahiptir (Degens 1989, Prasolov 1990). Prekambriyen kerojeni daha negatif değerler gösterirken, daha genç deniz kerojen örnekleri daha yüksek pozitif değerler gösterirler.

XRD analizi: Şeyllerin mineralojik kompozisyonları X-ışını Kırınımı analizi ile kolayca yorumlanabilmektedir. Çalışma alanındaki örneklerin 32 adedi XRD kil fraksiyonu analiz metodu kullanılarak Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) laboratuvarlarında Cu X-ışını tüplü Bruker D8 Advance XRD analiz cihazı ile 2theta 2-70° arasında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 XRD cihazı

2. GENEL JEOLojİ

2.1 Bölge Jeolojisine Genel Bir Bakış

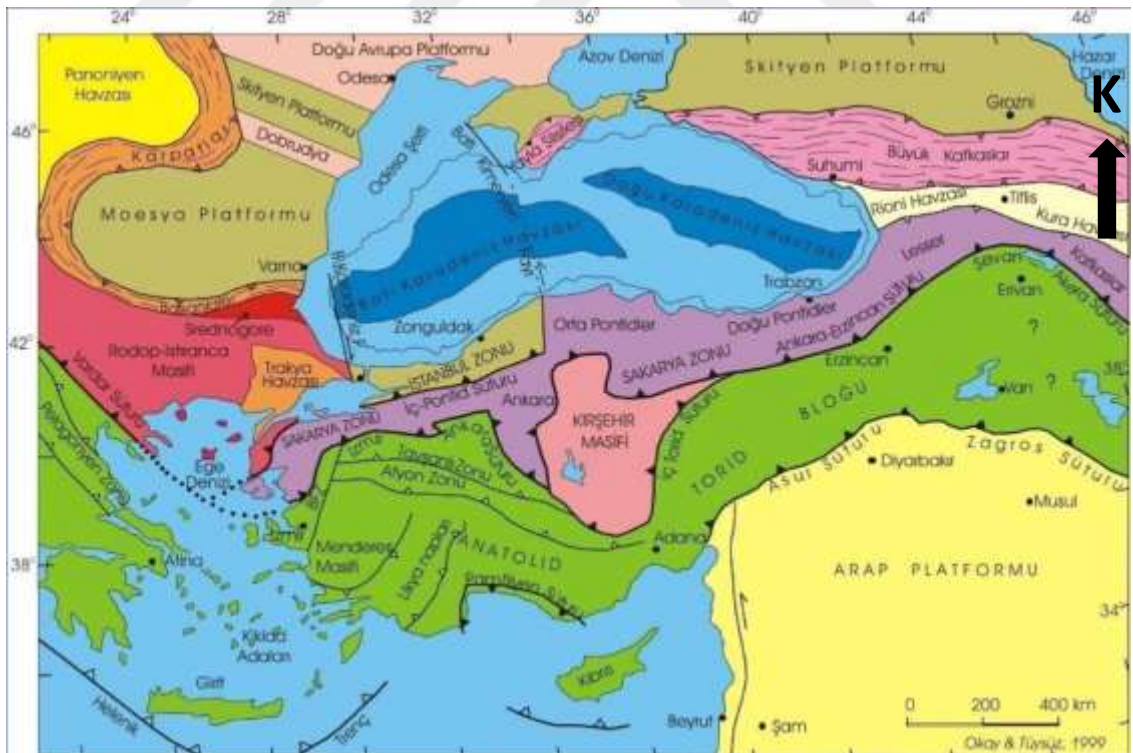
Günümüz Türkiye'si Geç Tersiyer'de birleşen 3 ana kıtasal bloğun ürünüdür (Şekil 2.1 ve 2.2). Türkiye'nin kuzeyindeki ana blok Pontidler olarak adlandırılır ve kendi içinde üçe ayrılır (Istranca, İstanbul ve Sakarya mikro-blokları). Pontidler Lavrasya kıtasına benzerlik gösterir ve her ne kadar Paleozoyik orojenezlerinin izini taşısa da Alpin orojenezinin izlerini taşımamaktadır. Anatolid-Torid bloğu Pontidlerin güneyinde yer alır ve Alpin orojenezinin izlerini taşır. Bu blok Pontidlerin tersine Gondvana kıtasına benzerlik gösterir. Bu blok Triyas döneminde Gondvana'dan kopup (Kimmeriya mikro kıtası) kuzeye doğru hareket ederek Geç Kretase – Paleosen döneminde Pontidlerle birleşmeye başlar. Kırşehir masifi (Central Anatolian Crystalline Complex) bazı araştırmacılarca (Görür ve Tüysüz, 2001) ayrı bir blok olarak dikkate alınsa da, çoğu araştırmacı bu bloğun aslında Anatolid-Torid bloğunun bir parçası olduğunu düşünmektedir (Okay, 2008). Bu düşüncenin başlıca sebepleri şu şekildedir:

1. Her ikisinde temel kayalar Pre-Kambriyen yaşlı volkanik kayalardır.
2. Paleozoyik çökelleri karbonat-klastik karışımından oluşur.
3. Geç Triyas-Geç Kretase döneminde her iki bölgede karbonat çökelişi gerçekleşmiştir.
4. Variskan dağ oluşumunun izlerini taşımamaktadırlar.
5. Triyas yaşlı bir dalma-batma emaresine sahip değiller.

Kırşehir masifi çoğunlukla Üst Kretase yaşlı metamorfik-plütonik kayalardan oluşmaktadır. Günümüz Türkiye plakasının bir diğer üyesi ise Arap levhasının kuzey kanadıdır. Bu bloğun da Gondvana kıtasının bir parçası olduğu düşünülmektedir. Anatolid-Torid ve Arap levhaları benzer Paleozoyik ve Mezozoik istiflerine sahiptir. Paleozoyik dönemde klastik-karbonat istiflerinin izlerine bol rastlanmaktadır. Mezozoik dönemine ait kayalar ise her iki blokta şelf ortamında oluşmuş karbonatlarından oluşmaktadır. Oligo-Miyosen döneminde bu ana kıtasal bloklar birleşerek neo-tektonik dönemine geçişi tetiklemişlerdir (Okay, 2008).



Şekil 2.1 Erken Kretase (110 My) boyunca çalışma alanının da bulunduğu coğrafyanın paleocoğrafyası (Okay, 2008)



Şekil 2.2 Kuzeydoğu Akdeniz bölgesinin ana sutureleri ve kıtasal bloklarını gösteren tektonik harita (Okay, 2008)

Pontidler 3 mikro-kıtadan oluşur (Okay, 2008):

1. **Istranca Masifi:** Temelinde Variskan orojenezi (Karbonifer) dönemine ait kayaçlar vardır. Bunların üzerine sırasıyla alt Triyas'a ait kıtasal kayaçlar ve Orta Triyas yaşlı sığ deniz karbonatları gelir. Geç Jura-Erken Kretase döneminde ise bu kayaçlar metamorfize olup üzerleri Kretase yaşlı sığ deniz kumtaşlarıyla örtülür. Neo-Tetisin bu bloğun altına batmasıyla birlikte volkanik aktivitelerin bir sonucu olarak volkanojenik sedimanlar sığ deniz kumtaşlarının üzerinde depolanırlar.
2. **İstanbul Mikro-Kıtası:** Temelini Pre-Kambriyen volkanik kayaçlar oluşturur. Ordovisiyen-Karbonifer yaşlı kayaçlar bu temelin üzerine çökelmiştir. Karbonifer döneminde, doğu ve batısında farklı iklim ve sedimanter ortamlar hâkim olur. Bu dönemde batıda derin deniz çökelleri çökelirken, doğuda sığ deniz ve bataklıklar yaygın olup kireçtaşı ve kömür gibi kayaçların çökmesine yol açar. Variskan orojenezi sonucunda bu kayaçlarda deformasyon ve faylanma oluşur. Bu kıvrımlı tabakaların üzerinde deniz suyu seviyesi arttıkça kıtasal ortam denizel ortama dönüşür ve sırasıyla kırmızı kumtaşı, kireçtaşı ve Üst Triyas yaşlı derin deniz kumtaşı ve şeyller çökeler. Mikro-kıtanın batı kısmında Üst Kretase-Alt Paleosen yaşlı kayaçlar bu istifleri örtmektedir. Geç Kretase döneminde Odesa şelfinin (pasif kıta kenarı) bir parçası olan İstanbul mikro-kıtası Karadeniz'in bir yay ardı havzası olarak açılmaya başlamasıyla beraber güneye doğru harekete geçer ve bugünkü konumuna gelir.
3. **Sakarya Mikro-Kıtası:** bu bloğun Mesozoyik istifleri diğer mikro kıtalarınınkinden farklı olduğundan, Mesozoyik döneminde İntrapontid okyanusu tarafından çevrelendiği ve bir ada şeklinde olduğu düşünülmektedir. Bu havzada volkanik (crystalline) temel üç ayrı bölüme ayrılır:
 - Variskan orojenezi döneminde şiddetli metamorfizmaya uğramuş Karbonifer yaşlı kayaçlar (mermer) Geç Karbonifer yaşlı molas tarafından örtülür.
 - Permiyen döneminde kristalleşmiş kayaçlar Jura yaşlı ve daha genç katmanlarca örtülür.
 - Düşük dereceli metamorfizmaya uğramış Karakaya kompleksi. Bu kompleks Paleo-Tetisin kapanışıyla beraber ortaya çıkan akresyon prizmasını temsil eder.

İlk olarak üzeri Erken Jura yaşlı sıg denizel kumtaşı ve şeyllerle örtölür. Daha sonra Erken Jura yaşlı felsik kayaçlar temele yerleşir (intrüzyon) ve üzerleri Üst Jura-Alt Kretase'ye ait kireçtaşlarıyla örtölür. Batıdan doğuya doğru hareket ettikçe kireçtaşlarındaki derin deniz özellikleri artar (Güneyde bir okyanusun varlığına işaret eder) ve bu da bölgenin o dönem pasif kıta kenarı olduğunu gösterir. Bu kireçtaşları Orta Kretase döneminde derin deniz kumtaşları ve şeylle örtölür (Alpin dağ oluşumun başlangıcı). Erken Permiyen-Triyas döneminde Paleo-Tetis okyanusu kuzeyde bulunan Sakarya kıtasının altına batar ve Erken Jura'da pontidlerde tamamen kapanır. Orta Kretasede İntrapontid okyanusun kapanması ve Karadeniz havzasının açılmasıyla birlikte 3 mikro-kıta birleşir. Neo-Tetisin pontidlerine altına dalmasıyla eşzamanlı volkanizma Geç Kretaseye kadar devam etmiştir. Anatolid-Torid levhasının pontidlere Geç Kretasede çarpmasıyla beraber sıkışma tektonizması erken Eosen'e kadar devam edip bölgesel yükselmelere sebep oldu. Orta Eosende genişleme tektonizmasının bir sonucu olarak volkanizma ve çökelim eş zamanlı ilerleyip Doğu Karadeniz havzası oluştu. Geç Eosen'de ise deniz tamamen pontidlerden çekildi ve karasal ortam hakimiyeti başladı. Bu tez kapsamında çalışılan bölge Pontidlerde Sakarya mikro-kıtası üzerinde yer almaktadır.

İkinci ana mikro-kıta olan Anatolid-Torid mikro-kıtası geç Kretase-Paleosen döneminde Pontidlere çarpmaya başladı. Bu çarpma tektonizması batıda Miyosene kadar devam etmiş olsa da doğuda halen devam etmektedir. Alpin orojenizisi bu plaka da çeşitli metamorfizmalara sebep oldu. Metamorfizmanın şiddetine bağlı olarak bu blok 3 ayrı bölge olarak ele alınabilir: 1. Tavşanlı masifi: Anatolid-Torid pasif kıta kenarının dalmasıyla kuzey bölgelerde ortaya çıkmıştır (blueschist), 2. Afyon Masifi: Paleozoik yaşlı klastik kayaçlar mezozoik yaşlı mermerle örtölüyor. Ofyolitik kayaçlar bu mermerin üzerinde bulunmaktadır. 3. Menderes Masifi: Sakarya mikro-kıtası ve Anatolid-Torid kıtası arasındaki çarpışma sonucu Paleozoik-Mezozoik yaştaki tabakalar metamorfize olmuş ve üstleri fliš çökelleriyle örtölmüştür.

Arap levhası ise aynı Anatorid-Torid mikro kıtası gibi volkanik (Crystalline) Pre-Kamberiyen yaşlı bir temele sahiptir. Yüzlek veren kayaçlar genelde geç Kretase yaşlı

veya daha genç yaşı oluyorlar. Daha yaşlı kayaçlar antiklinallerde bulunabiliyor (Amanos dağlarındaki antiklinaller). Miyosen döneminde Arap levhasının kuzey kanadının Anatolid-Torid ile çarpışması sonucunda allokton üniteler Arap levhasının üzerine yerleşmiştir (Hakkari, Maden ve Yüksekova kompleksleri) (Okay, 2008).

2.1.1 Sedimanter Havzalar

Anatolid-Torid plakasında bulunan ve özellikle Kırşehir masifinin etrafında bulunan çoğu sedimanter havza ofyolitik kayaçların şelf kaynaklı karbonatların üzerine yerleştikten sonra ortaya çıkmışlardır. Miyosen dönemine gelindiğinde bütün mikro-kıtalar birleşir ve neo-tektonik dönem başlar. Bu dönemin başlıca özellikleri şu şekildedir (Okay, 2008):

- Kıtasal sedimantasyon,
- Kalk-alkalen magmatizma,
- Genişleme rejimi ve doğrultu atımlı fayların gelişimi (Örn. Kuzey Anadolu Fayı).

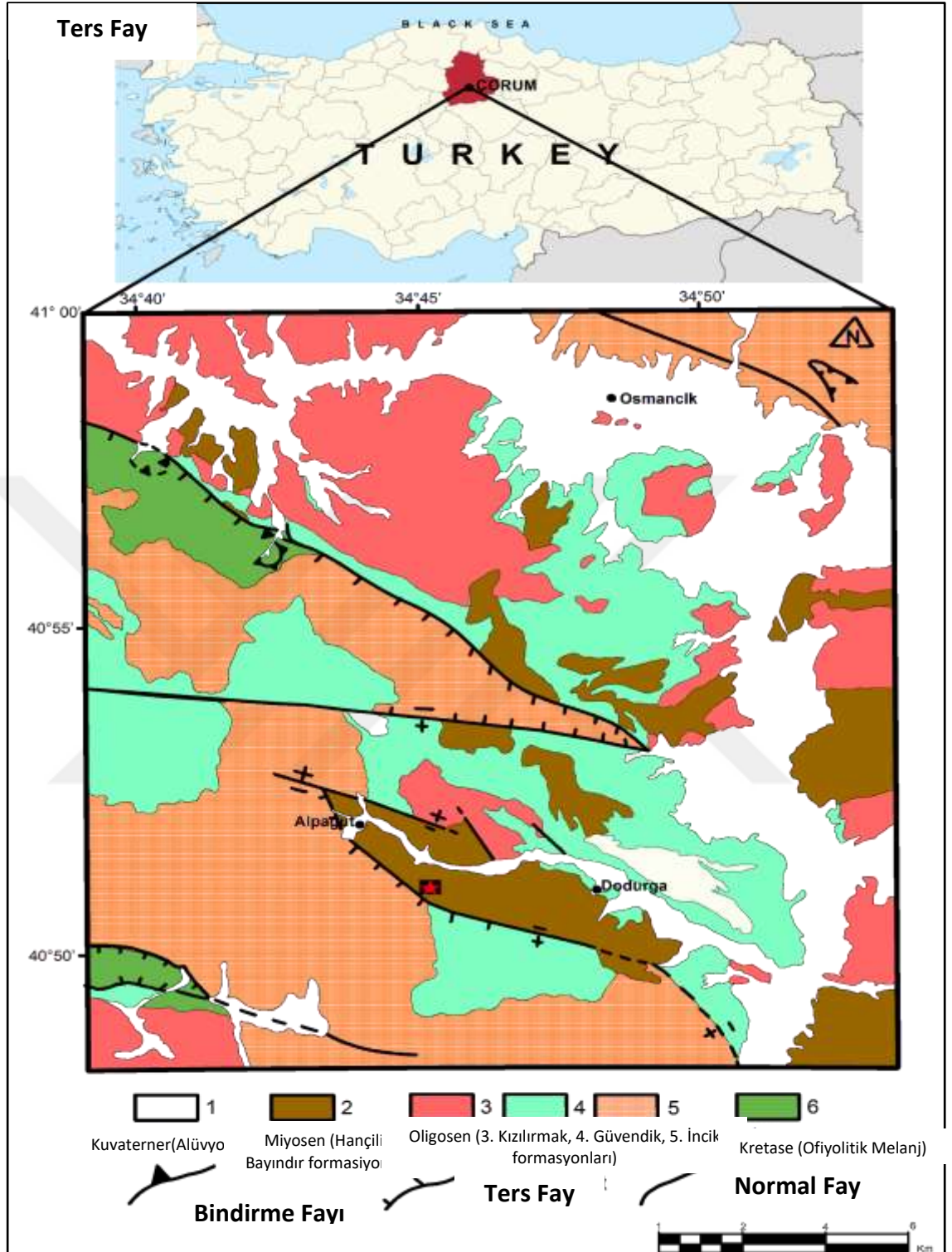
2.2 Havza Jeolojisi

2.2.1 Havza Tektoniği

Çalışma alanı Çankırı-Çorum Havzası (ÇÇH) içinde ve Dodurga köyünün 3 km batısında yer almaktadır. ÇÇH Geç Kretase ile Erken Eosen arasındaki bir zaman aralığında Neo-Tetis Okyanusu'nun kapanması sırasında Orta Anadolu'da Kırşehir ve Sakarya kıtaları arasında bir deniz ön ülke (Foreland) havzası olarak oluşmuştur (Şengör ve Yılmaz, 1981; Tüysüz ve Dellaloğlu, 1992; Kaymakçı vd. 2009). Neo-Tetis'in kapanmasının ardından ÇÇH, kıtasal çökellerin yoğunlukta olduğu büyük bir intermontan havza haline gelmiştir (Hakyemez vd. 1986; Karadenizli, 1999).

Özetle, ÇÇH'nin tektonik evrimi 3 aşamadan oluşmaktadır:

1. Geç Paleosen Erken Eosen'de Neo-Tetis Okyanusu'nun kapanmasıyla başlayan ve Geç Oligosen'e kadar süren kıtalararası sıkışma rejimi. Sonuç olarak İncik, Güvendik ve Kızılırmak formasyonlarının alüvyon yelpazesi, örgülü akarsu ve menderesli akarsu çökelleri sıkışma rejimi altında çökelmiştir (Tüysüz ve Dellaloğlu, 1992).
2. Erken Miyosen'den itibaren, kıtalararası bir sıkıştırma rejiminin yerini, muhtemelen yukarı doğru dizilimler ve sinsedimenter tektonik yapılarla desteklenen orojenik çöküş nedeniyle genişlemeli bir tektonik rejim almıştır. Genişlemeli tektonik rejim sonucunda Hançili ve Bayındır formasyonları (organik / kırıntılı çökeller) Erken-Orta Miyosen boyunca çalışma alanında büyük göl alanlarında çökelmiştir (Savaşçı ve Seyitoğlu, 2004).
3. Havzanın kuzey kesiminde Erken Pliyosen'de daha genç bir evaporitik göl oluşmuş ve Bozkır Formasyonu bu gölde çökelmiştir. Geç Pliyosen'den itibaren, Kuzey Anadolu Fayı (KAF) ile Kırıkkale-Erbaa Fay Zonu arasında KB-GD sıkışmasının etkisiyle havzanın batı kenarı boyunca tektonik bir kama oluşmuştur. Bu tektonik faaliyet sonucunda Oligosen Erken Pliyosen aralığında çökelmiş kalın sedimanter istif deforme olmuş ve bazı alt havzalara bölünmüş ve son olarak ÇÇH kapanmıştır. Alüvyal yelpaze ve akarsu ortamları ile karakterize edilen Değim Formasyonu, tektonik kamların önünde ve fayın aktif olduğu her yerde çökelmiştir (Şekil 2.3) (Seyitoğlu vd. 2009; Karadenizli, 2011).



Şekil 2.3 Çalışma alanına ait jeoloji haritası (Özçelik ve Savun, 1993'ten değiştirilmiştir).

2.2.2 Havza Stratigrafisi

Çalışma alanındaki en eski birimler metadetritikler ve ofiyolitik melanjdır (Karadenizli, 2011). Havzanın kuzeyindeki metadetritikler Sakarya kıtasının kayaları iken, ofiyolitik melanj (Kalecik tektonik birimi) Geç Kretase'de Neo-Tetis Okyanusu'nun kapanması ile oluşan Ankara-Erzincan sutureline'a aittir. Paleojen'de havza dolgusunun alt yarısı deniz kökenlidir, üst yarısı ise karasal olup 4000 m kalınlığındadır. Erken Paleosen turbiditleri, Bartonien-Priabonien Deliceirmak Formasyonuna ait fosilli kireçtaşları ile örtülmüştür (Özçelik ve Savun, 1993; Karadenizli, 2011). Bu formasyon çalışma alanında yüzlek vermemekle beraber kıtasal Paleojen çökeltileri ile örtülmektedir. Çalışma alanının üst Paleojen tortul kayaları 7 jeolojik birimden oluşmaktadır (yaşlı birimden genç birime doğru). Bunlar; İncik, Güvendik, Kızılırmak, Hançili (incelenen formasyon), Bayındır, Bozkır ve Değim formasyonları olup tüm bu formasyonlar kıtasaldır. İncik Formasyonu, daha önceki tortul kayalarla uyumsuz ve yanal geçişlidir. İncik Formasyonu, ağırlıklı olarak masif tabakalı çakıltaşlarından, çapraz tabakalı kumtaşlarından ve masif çamurtaşlarından oluşmakta olup, sırasıyla çakıllı örgülü nehir, kumlu menderesli nehir ve taşkın ovası ortam özelliklerini göstermektedir. Bu formasyon, diğer birimlerle olan stratigrafik ilişkilerine göre Erken Oligosen yaşlı olarak tayin edilmiştir. Güvendik Formasyonu İncik Formasyonu üzerinde yer alır ve tabakalı jips, lamine kilit ve masif çamurtaşları içerir. Karadenizli (2011), Güvendik Formasyonu'nun büyük bir gölde çökeldiğini ve göl kuruyup göl ovasına döndüğünde masif çamurtaşlarının oluştuğunu öne sürmüştür. Memeli faunasına göre bu formasyon Oligosen yaşlı olarak belirlenmiştir (Karadenizli, 2011). Kızılırmak Formasyonu, ağırlıklı olarak sırasıyla derin kanal örgülü nehir, menderesli nehir ve taşkın ovası ortamlarını temsil eden tabakalı çakıltaşları, tabakalı kumtaşları ve masif çamurtaşlarından oluşmaktadır. Bu formasyon Güvendik Formasyonu üzerinde yer alır ve üzerine uyumsuz olarak Hançili Formasyonu gelir. *Iberomeryx cf.*, *parvus* ve *Procervulus sp.* gibi memeli fosillerine dayanarak Kızılırmak Formasyonu'nun yaş aralığı Geç Oligosen olarak belirlenmiştir. Bu tez kapsamında çalışılan 400 metre kalınlığındaki Hançili Formasyonu (Şekil 2.4 ve 2.5), ağırlıklı olarak çakıltaşlarından, kömürlerden ve göl ve kıyı ortamlarını yansıtan organik olarak zengin şeyl ve kilittaşlarından oluşmaktadır. Göl seviyesinin düştüğü dönemlerde, nehir göl seviyesine uyum sağlamak için derin vadileri aşındırmış ve aşınmış kırıntılı malzemeler

k t le akışları veya akarsu süreçleri ile taşınarak alüvyal yelpaze ortamlarında çökelmiştir. Göldeki su seviyesi, tektonizma ve iklim koşulları nedeniyle sık sık değişmiştir. Yani g l, değişen derinleşme ve sığılaşma dönemleri yaşamıştır. Derinleşme dönemlerinde organik olarak zengin şeyller, kiltaşları ve marnlar çökelmiştir. Öte yandan g l sığlaştığında daha fazla karbonat oluşmuştur (Karadenizli vd. 2004; Varol vd. 2002). Hançili Formasyonunun yaşı, memeli fosillerine göre Erken-Geç Miyosen olarak verilmektedir.



şekil 2.4 Organik maddece zengin kayaçlar içeren Hançili formasyonunun arazi görünümü; 40 51'23"K 34 45'59"D (Akkaya, 2016)

ZAMAN	SİSTEM	DÖNEM	EVRE/ KAT	FORMA SYON	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
SENOZOYİK	KUVATER NER	PLEİSTOSEN	ALÜVYON	Alüvyum	Alüvyon	Alüvyon
MEZO ZOYİK	KRETASE	GEÇ	Tektonik Birimler	Tektonik Birimler	Tektonik Birimler	Tektonik Birimler

Şekil 2.5 Çalışma alanına ait stratigrafik kolon kesiti (Karadenizli, 2011'den değiştirilmiştir).

Hançili Formasyonu, inceleme alanında yüzeylenmeyen ve ağırlıklı olarak yeşil ve kırmızı kırıntılılar ile sarı ve beyaz evaporitik kayalardan oluşan Geç Miyosen yaşlı Bayındır Formasyonu tarafından örtülmektedir. Göl kısa süreli kurak ve yarı kurak iklime maruz kaldığında evaporitik kayalar çökelmiştir. Bozkır Formasyonu, alttaki Bayındır Formasyonu ile uyumludur. Bu formasyon esas olarak sülfatlar (jips), karbonatlar

(kireçtaşı) ve silisiklastik (çakıltası, kumtaşı ve çamurtaşı) fasiyesinden oluşur. Bu kayaçlar, Erken Pliyosen sırasında var olan aşırı tuzlu göllerde biriktirilmiştir. Geç Pliyosen'de neotektonik rejimin başlamasıyla (Kuzey Anadolu Fayı; KAF), Değim Formasyonu tektonik kamaların önünde çökelmiştir. Bu formasyon, daha yaşlı kaya birimlerini uyumsuzlukla örter. Bu formasyonun matriks destekli çakıltaları ile masif kumtaşları ve çamurtaşları sırasıyla alüvyon yelpaze, örgülü nehir ve taşkın ovası ortamlarında çökelmiştir. Kaymakçı (2000) Değim Formasyonunun fosil içeriğini dikkate alarak bu formasyonun yaşını Geç Pliyosen olarak belirlemiştir. Çalışma alanında Pliyosen yaşlı kayalar yüzeylemez ve Hançili Formasyonu üzerine de Kuvaterner alüvyonu gelir.



3. BİTÜMLÜ KAYAÇLAR

Bitümlü kayaları üç kategoriye ayırmak mümkündür: bitümlü şeyl, bitümlü marn ve bitümlü kıltaşı. Bitümlü kayaçların yüzde 80-90'ından fazlası kuvars, kil mineralleri, feldispat ve pirit gibi inorganik malzemelerden oluşurken, kayanın yüzde 50'sini oluşturabilmesine rağmen organik bileşen tipik olarak yüzde 20'den azdır. Toplam organik karbon (TOC), bitümlü kayaçlarda ve petrol kaynağı kayalarında kerojen ve bitümden oluşur. Kerojenin aksine bitüm organik çözücüler, asitler ve bazlarda çözünür. Bitüm, önceki evrelerde (erken diyajenez) oluşmuş hidrokarbonlardan oluşan bir sıvı iken kerojen kayada katı haldedir. Kerojen, kayalardaki organik maddenin yüzde 90'ından fazlasını oluşturur ve petrol ve gazın en önemli öncüsüdür. Bu karmaşık kerojen bileşiği, petrol ve gaz üretmek için yeterli bir süre yüksek sıcaklıklara maruz bırakılmalıdır. Kerojen türü bitümlü kayaçlar öncelikle Tip I kerojenden oluşur ve daha az oranda Tip II kerojen ile eser oranda da Tip III kerojen içerir (Aliyev ve Sarı 2007, Koca ve Sarı 2014, Sarı vd. 2016). Türkiye'deki bitümlü kayaçların çoğu gölsel bir karaktere sahiptir ve kömür ile birlikte çökelmiştir. Hancili sahasının tabanındaki kömürleşme ile birlikte çökelmiş 400 metre kalınlığında bitümlü şeyl ve bitümlü marn dizisi vardır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Dodurga Havzası'ndaki tabanda kömür damarları ve üzerine gelen kalın bitümlü şeyl ve bitümlü marn serisi; 40°51'23"K 34°45'59"D (Akkaya, 2016).

4. JEOKİMYASAL BULGULAR

4.1 İnorganik Jeokimyasal İncelemeler

4.1.1 Tüm kayaç inorganik jeokimyasal incelemeleri

Organik maddece zengin kayaçlarda anoksik su kolonunun gelişiminin çeşitli iz elementlerin zenginleşmesine yol açtığı uzun zamandır araştırmacılar tarafından bilinmektedir (Arnaboldi ve Meyers 2003, Brumsack 2006). Anoksik koşulların hakimiyeti belirli iz elementlerin (Redoks duyarlı) deniz suyundan ayrımlaşması ve farklı Eh değerine sahip ortamda zenginleşmesine yol açabilmektedir (Morford ve Emerson 1999, Morford vd. 2001). Belirli elementlerin (Örn. Fe, V, Mo) özellikle organik maddenin bol olduğu anoksik ortamlarda sülfid minerallerinde zenginleşirken diğer bazı elementler (Örn. Mn) Sülfat, oksit veya hidroksit yapılarında zenginleşirler (Algeo ve Maynard 2004, Brumsack 2006; Tribovillard vd. 2006).

Organik maddece zengin kayaçlarda iz elementlerinin bolluğu 5 ana faktör tarafından kontrol edilmektedir (Lo Monaco vd. 2002). Bunlar;

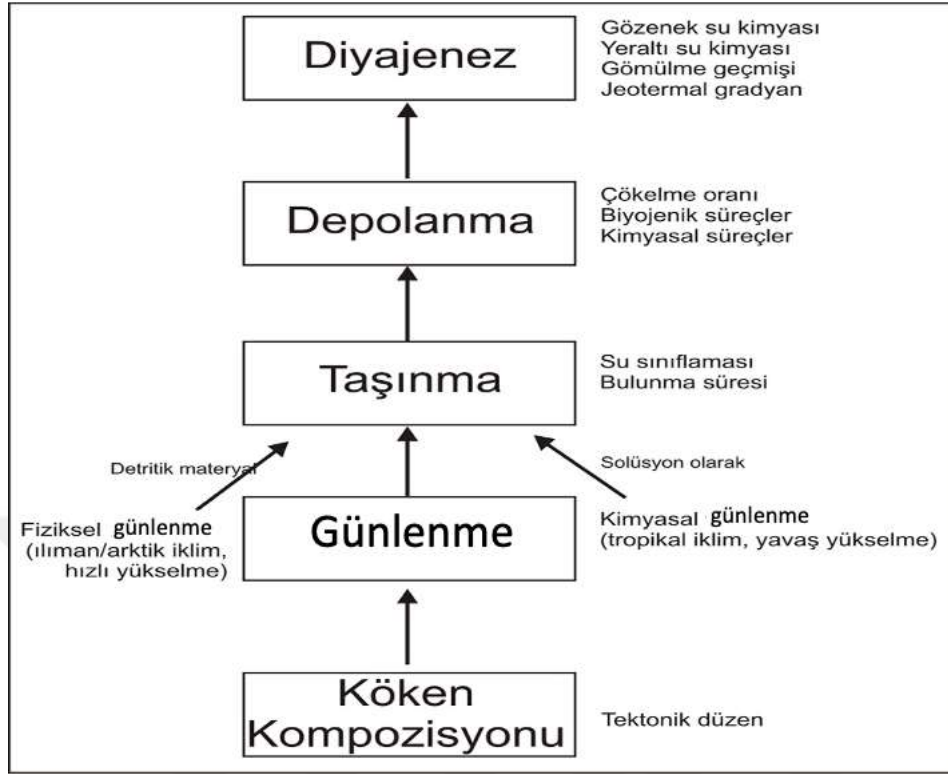
1. Organizmaların metabolik süreçlerini sürdürmek için kullandığı metaller (biyojenik elementler),
2. Sedimanların taşınma ve diyajenez süresince maruz kaldığı akışkanların ve gözeneklerdeki suların kimyasına,
3. Çökelme ortamının pH ve Eh'sına,
4. Kayaçların kil mineralojisine ve özellikle sorpsiyon kapasitesi yüksek olan simektit grubu killerin miktarına,
5. Kayaçtaki organik maddenin organometalik kompleksler oluşturabilen fonksiyonel gruplara sahip olup olmadığına bağlıdır.

Element konsantrasyonu incelemeleri esnasında elementler bolluklarına göre genellikle ana ($\geq 0.1\%$), iz (1-1000 ppm) ve nadir toprak elementleri olarak üç ayrı gruba ayrılırlar. Ana elementler Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K ve P'dir ve oksit yüzdeleri olarak uçucularla beraber (S, C) değerlendirilirler. Silikat minerallerinin kafesinde bileşik ve 110°C üzerinde serbest kalan su, H_2O^+ olarak tanımlanır.

İncelenen kayacın toplam uçucu içeriği (Silikat kafes yapısındaki su (H_2O^+) + nem oranı (H_2O^-) 1000°C 'de kontrollü yakma ile belirlenir ve "loss on ignition-kızdırma kaybı" (LOI) olarak ifade edilir.

Organik maddece zengin şeyllerin incelenmesinde karbon duraylı izotop analizi çökelme ortamının fiziko-kimyasal şartlarıyla ilgili önemli bilgiler sunabilmektedir. Duraylı izotop çalışmalarında, elementin izotopları arasında kütle farklılıkları baz alınarak doğada en çok bulunan izotopla karşılaştırılıp ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) fraksinasyon (ayırışma) oranı ölçülür. Standart oranla karşılaştırıldıktan sonra δ olarak raporlanır.

Sedimanter kayaçların jeokimyası 5 ana etkene bağlıdır: köken kompozisyonu, günlenme, taşınma, depolanma ve diyajenez (Şekil 4.1). Bunlara ilaveten çökelme ortamındaki mikroorganizmalar da kendilerine ait jeokimyasal izlerini bu kayaçlar üzerinde bırakabilirler. Eşzamanlı olarak çökelen organik maddenin tipi de diyajenez süresince bazı elementlerin zenginleşmesini veya serbest kalmasını (çözünmesini) kontrol eden başka bir faktördür.



Şekil 4.1 Kayaç örneklerinin jeokimyasal özelliklerini etkileyen başlıca tortul süreçler

Şekil 4.1’de gösterilen faktörlerin her biri kendine has jeokimyasal izini kayaçta bıraktığı için, kayaç jeokimyası kaynak kayaç ortamlarının yeniden yapılandırılması için kullanılmaktadır.

En önemli faktör olarak su kimyası yukarıdaki bütün süreçler boyunca oluşabilecek çözülmüş fazları etkileyerek belli elementlerin (minerallerin) taşınma, depolanma ve diyajenez süreçleri boyunca zenginleşmelerini sağlar. Çözülmez olan bazı elementler (Örn. Ag, Pb, Hg), sudaki bazı iyonlar koordinat kovalent bağ oluşturarak (kompleks iyon, Çizelge 4.1) çözünür hale gelip uzun mesafeler boyunca uygun Eh-pH şartları altında taşınıp ve daha sonra farkı bir Eh-pH değerine sahip bir ortamda çökebilir. Bazı elementler ise (Örn. Mo, Cu, Ni, V) organik madde yapısında yerleşerek zenginleşir.

Çizelge 4.1 Sulu ortamda en çok gözlemlenen iyonik kompleksler (Morel ve Morel, 1983)

	Sulu konsantrasyonları düzenleyen katı fazlar ve hâkim inorganik türler
Ba	Ba^{+2} , $\text{BaSO}_4(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlF^{+2} , AlF_2^+ , $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s})$, Al-silikatlar
Fe	Fe^{+2} , FeCl^+ , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{FeS}(\text{s})$, $\text{FeS}_2(\text{s})$, $\text{FeCO}_3(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{FePO}_4(\text{s})$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$, Fe-silikatlar
Mn	Mn^{+2} , MnCl^+ , $\text{MnS}(\text{s})$, $\text{MnCO}_3(\text{s})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{MnO}_2(\text{s})$
Co	Co^{+2} , CoCl^+ , CoSO_4 , $\text{CoS}(\text{s})$, $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{CoCO}_3(\text{s})$, $\text{Co}(\text{OH})_3(\text{s})$
Ni	Ni^{+2} , NiCl^+ , NiSO_4 , $\text{NiS}(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$
Cu	Cu^{+2} , CuCO_3 , CuOH^+ , $\text{CuS}(\text{s})$, $\text{CuFeS}_2(\text{s})$, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{CuO}(\text{s})$
Zn	Zn^{+2} , ZnCl^+ , ZnSO_4 , ZnOH^+ , ZnCO_3 , ZnS , $\text{ZnS}(\text{s})$, $\text{ZnCO}_3(\text{s})$, $\text{ZnSiO}_3(\text{s})$
Pb	Pb^{+2} , PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3 , PbOH^+ , PbCO_3 , $\text{PbS}(\text{s})$, $\text{PbCO}_3(\text{s})$, $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$, PbO_2
Hg	Hg^{+2} , HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3 , HgOHCl , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgS_2^{2-} , HgOHS^- , $\text{HgS}(\text{s})$, $\text{Hg}(\text{liq})$, $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$
Cd	Cd^{+2} , CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3 , CdOH^+ , CdS , CdHS^+ , $\text{Cd}(\text{HS})_2$, $\text{Cd}(\text{HS})_2$, $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$, $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{s})$, $\text{CdCO}_3(\text{s})$, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$
Ag	Ag^+ , AgCl , AgCl_2^- , AgS^- , AgHS , AgHS_2^{2-} , $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$, $\text{AgCl}(\text{s})$, $\text{AgBr}(\text{s})$

Elementler jeolojik grup süreçlerinde benzer bağıl mobilitelerine bağlı olarak ilişkili olma eğilimindedirler. Bazı elementler geniş jeolojik koşulları boyunca karakteristik ilişkilerini korumaktadır. Bazıları sabit ortamlar sürecince, fakat yüzeye yakın ortamlarda birlikte hareket edebilir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Jeokimyasal olarak önemli olan bazı elementlerin birliktelikleri (Boyle, 1974)

Grup		Element İlişkileri
Genellikle ilişkili elementler		K – Rb Ca – Sr Al – Ga Si – Ge Zr – Hf Nb – Ta NTE, La, Y Pt – Ru – Rh – Pd – Os – Ir
Plütonik kayalar Genel ilişki (litofil elementler)		Si – Al – Fe – Mg – Ca – Na – K – Ti – Mn – Zr – Hf – Th- U – Be – Li – Sr – Ba – P – V – Cr – Sn – Ga – Nb – Ta – W – halojenler – NTE
Özel ilişkiler	Felsik magmatik kayalar	Si – K – Na
	Alkalın magmatik kayalar	Al – Na – Zr – Ti – Nb – Ta – F – P – NTE
	Mafik magmatik kayalar	Fe – Mg – Ti – V
	Ultramafik kayalar	Mg – Fe – Cr – Ni – Co
	Bazı pegmatitik farklılıklar	Li – Be – B – Rb – Cs – NTE – Nb – Ta – U – Th
	Bazı metzomatik kontak depozitleri	Mo – W – Sn
	Potasyum feldspatlar	K – Ba – Pb
	Diğer potasyum mineralleri	K – Na – Rb – Cs – Tl
Sedimanter Kayalar	Ferromagnezyan mineraller	Fe – Mg – Mn – Cu – Zn – Co – Ni
	Fe-oksitler	Fe – As – Co – Ni – Se
	Mn-oksitler	Mn – As – Ba – Co – Mo – Ni – V – Zn
	Fosforitler	P – Ag – Mo – Pb – F – U
	Bitümlü şeyller	Al – Ag – As – Au – Bi – Cd – Mo – Ni – Pb – Sb – V – Zn

P, Mo, V, Zn, Mn, Cd, Ni, Cr, Cu, Ba, Fe gibi elementlerin ortalama şeyllerdeki bolluklarıyla karşılaştırılarak çökelim ortamının koşulları hakkında yorumlamalar yapılabilir (Brumsack 1980, Brumsack 1989, Breit ve Wanty 1991, Hatch ve Leventhal 1992, Calvert ve Pedersen 1993). Çok düşük Fe ve Mn içeriği ve çok yüksek V içeriği depolanmanın düşük pH ve Eh koşullarında olduğunu göstermektedir.

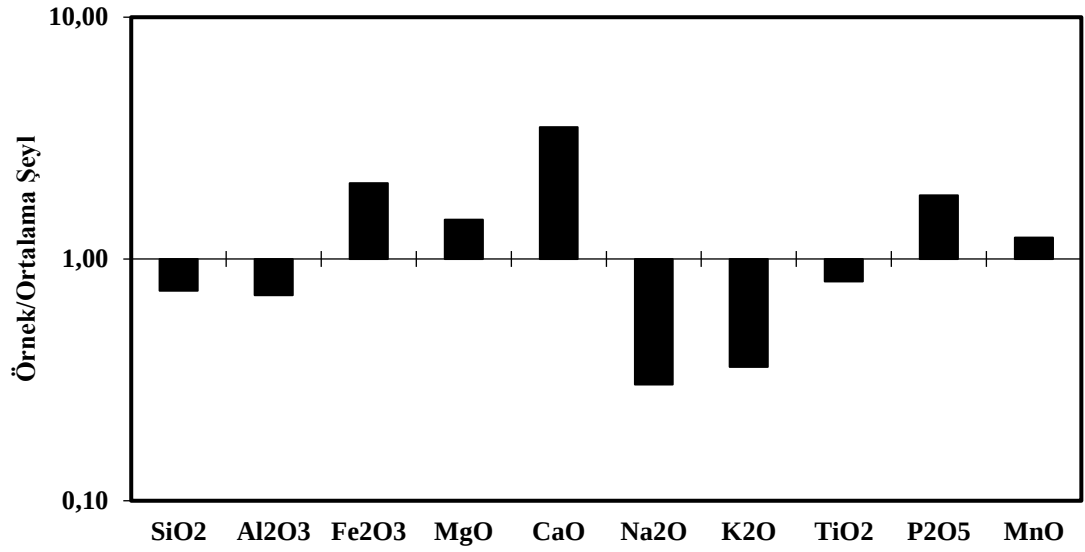
Biyojenik veya otojenik kaynaklı iz element zenginleşmesini detritik zenginleşmeden ayırt etmek için iz element konsantrasyonları genellikle Al ile normalize edilir (Calvert ve Pedersen, 1993; Morford vd. 2001). Zenginleştirme faktörleri (EF), elementleri Al'e normalize ederek ve bu oranları ortalama şeyl ile karşılaştırarak ana ve iz elementler için hesaplanır (Wedepohl, 1991).

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

Sedimanlardaki element zenginleşmesinin 4 ana kaynağı vardır. Bunlar; detritik kaynak, biyolojik süreçler, su kolonundan otijenik çökelim ve denizaltı hidrotermal aktiviteler. Zenginleşen bazı elementler (Örn. Si) seyrelme göstegesi iken bazı diğer elementler (Örn. V, Ni, Cu) ise paleoredoks koşulları veya basene giren tane boyu/kökeniyle ilgili bilgi vermektedir (Örn. Ti, Morford vd. 2001). Çoğu iz elementin kimyasal davranışı su kolundaki oksijen miktarına bağlıdır (redox-duyarlı elementler). Su kolunu Eh değeri değiştikçe bu elementlerin çözünürlük oranı da değişir. Disoksik koşullarda bu elementlerin konsantrasyonları detritik fraksiyon ile ilişkilidir. Sülfidik olmayan anoksik koşullarda ise bu ilişki daha zayıf bir şekilde devam edip (kısmen organik madde de zenginleşmeler görünmektedir; organometalik kompleksler), öksinik ortamlarda (sülfidik) sülfid mineraller ve daha baskın bir şekilde organik madde miktarıyla ilişkilidir (Örn. Mo, V, Zn, U; Morford vd. 2001; Algeo ve Maynard, 2004). Elementler arasındaki ilişkiler çökelme ortamının şartlarına ilaveten, elementlerin içinde bulunduğu fazlar ve mineraller hakkında da bilgi vermektedir. Örnek olarak Al ve K arasında güçlü bir pozitif korelasyon bu elementlerin illit mineralinde zengileştigiğine işaret etmektedir (Lo Monaco, 2002).

4.2 Ana Oksitler

SiO_2 oranı genellikle kuvars, Al_2O_3 , K_2O , MgO ve Na_2O oranları ise feldspat ve kil mineralleri miktarlarından etkilenmektedirler (Çizelge 4.3). Ortalama şeyle göre K değerindeki zenginleşme otojenik K-feldspatın varlığına bağlanmaktadır. Demir oksitler ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) için ortalama bolluk değerleri %5 ile %10 arasında gözlenmektedir. Demir, oksik ortamlarda oksit mineralleri (hematit, götit), bazı mikalar ve kil mineralleri (biyotit, simektit ve klorit), karbonat minerallerinde (siderit, ankerit) bulunur. Anoksik ve öksinik ortamlarda ise organik madde yapısında (karasal detritik girdi, özellikle detritik Fe kısıtlıysa) ve sülfid minerallerinde (pirit, markazit) bulunmaktadır. Kalsiyum oksit (CaO) değeri ise şeyllerde yüzde 1 ile 10 arasında değişmekte olup yüksek miktarların karbonat mineralleri (örn. CaCO_3) veya kalsiyumca zengin kil/feldspat minerallerinin varlığını göstermektedir. Bunlara ilaveten jips ve anhidrit gibi evaporitik mineraller de şeyllerdeki Ca değerini etkileyebilirler. Titanyum (Ti) ve fosfat (P) oksitler ortalama şeyllerde yüzlerce ppm bolluğa sahipler. P_2O_5 değeri yüzde 20'den fazla olan şeyller fosforit olarak adlandırılırlar. Titanyum paleoortamsal çalışmalarda güvenilir bir karasal girdi ve tane boyu (çökelme ortamı enerjisi) göstergesi olarak kullanılmaktadır (Gregory vd., 2015). Wedepohl'un (1991) ortalama şeyl değerlerine normalize edilmiş ana elementlerden bazıları olan SiO_2 , Al_2O_3 ve Na_2O , K_2O ve TiO_2 tükenmişken, diğer elementler ise zenginleşme göstermektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinde ana oksitlerin Ortalama Şeyl-normalleştirilmiş konsantrasyonu

Çizelge 4.3 Hançili formasyonundan elde edilen şeyl örneklerinin ana oksit oranları (%wt)

Örnek	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	Cr ₂ O ₃	LOI*	TOT S**	CIA***
AP-31	31,83	10,97	5,74	2,7	15,79	0,57	1,48	0,71	0,48	0,12	0,018	29,4	2,25	75,93
AP-32	39,34	12,37	7,32	3,38	9,89	0,56	1,47	0,73	0,19	0,18	0,029	24,3	0,47	78,27
AP-33	44,31	14,52	7,56	3,79	5,31	0,59	1,63	0,82	0,16	0,12	0,031	21	0,2	79,67
AP-34	47,85	13,16	6,88	3,52	6,55	0,8	1,73	0,93	0,18	0,15	0,038	18	0,08	74,50
AP-35	51,77	13,24	5,59	3,18	5,73	0,97	1,67	0,92	0,17	0,1	0,04	16,4	0,2	72,59
AP-36	50,7	13,32	5,34	3,47	6,57	0,93	1,69	0,93	0,17	0,11	0,037	16,5	0,09	73,15
AP-37	36,31	12,1	6,62	2,88	3,06	0,49	1,32	0,7	0,11	0,04	0,026	36,1	2,26	79,92
AP-38	50,16	12,69	6,71	3,31	5,65	1,08	1,43	0,89	0,23	0,14	0,039	17,4	0,27	71,33
AP-39	35,94	8,63	5,27	2,31	17,17	0,56	0,89	0,54	0,22	0,12	0,018	28,2	1,08	75,46
AP-40	48,12	14,18	6,99	3,61	3,96	0,85	1,41	0,84	0,13	0,15	0,031	19,6	0,26	76,64
AP-41	44,37	12,66	6,97	3,2	7,17	0,68	1,22	0,71	0,21	0,11	0,023	22,5	0,64	78,06
AP-42	49,02	13,26	7,18	3,65	4,75	1,03	1,42	0,86	0,19	0,16	0,034	18,3	0,15	72,91
AP-43	50,11	13,43	6,75	3,47	4,28	1,07	1,42	0,88	0,16	0,15	0,036	18,1	0,16	72,64
AP-44	56,4	13,19	5,49	2,18	1,87	0,71	0,96	0,61	0,2	0,1	0,016	18,1	0,55	79,63
AP-45	51,99	12,34	5,93	1,67	3,67	0,68	1,04	0,56	0,22	0,06	0,016	21,7	2,47	78,58
AP-46	16,41	4,52	6,72	7,42	25,49	0,33	0,48	0,23	0,75	0,33	0,008	37,1	0,96	73,79
AP-47	54,3	11,26	4,13	1,69	6,24	0,52	0,81	0,48	0,15	0,05	0,014	20,2	0,95	81,31
AP-48	49,71	13,61	5,93	2,31	6,29	0,69	1,13	0,66	0,3	0,14	0,017	19,1	0,4	79,58
AP-49	56,59	10,96	5,09	1,97	4,3	0,63	0,93	0,52	0,47	0,19	0,016	18,2	0,33	78,07
AP-50	55,91	9,54	4,46	1,95	6,99	0,3	0,83	0,45	0,37	0,21	0,013	18,8	0,31	83,50
AP-51	57,79	12,95	5,74	2,47	1,07	0,31	1,07	0,6	0,19	0,17	0,021	17,5	0,18	85,60
AP-52	40,86	9,57	4,85	1,81	10,83	0,36	1	0,5	1,26	0,12	0,015	28,6	2,75	80,85

Çizelge 4.3 Hançili formasyonundan elde edilen şeyl örneklerinin ana oksit oranları (%wt) (devam)

Örnek	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	Cr ₂ O ₃	LOI*	TOT S**	CIA***
AP-53	43,56	10,4	6,14	1,76	6,28	0,46	1,18	0,57	1,04	0,11	0,017	28,3	3,68	78,84
AP-54	47,45	14,26	5,95	3,27	3,07	0,32	1,47	0,8	0,2	0,07	0,03	22,9	1,9	84,36
AP-55	9,86	2,76	4,44	14,62	25,93	0,13	0,32	0,17	0,48	0,19	0,007	41	0,72	78,10
AP-56	39,09	12,18	4,75	4,98	8,43	0,38	1,32	0,67	0,49	0,08	0,022	27,4	1,41	81,97
AP-57	49,34	15,75	5,79	2,8	3,34	0,47	1,6	0,82	0,19	0,06	0,024	19,6	1,18	82,77
AP-58	42,62	12,95	6,19	2,8	9,14	0,41	1,34	0,64	0,31	0,2	0,025	23,2	0,55	82,23
AP-59	44,05	12,21	8,71	2,96	7,06	0,42	1,16	0,61	0,3	0,35	0,022	22	0,31	82,24
AP-60	45,48	11,82	7,01	2,4	8,06	0,43	1,12	0,59	0,35	0,32	0,019	22,2	0,41	81,82
AP-61	40,5	12,23	7,38	3,72	9,2	0,5	1,24	0,61	0,25	0,19	0,023	23,9	0,54	80,37
AP-62	41,31	12,89	6,91	3,21	9,37	0,48	1,29	0,68	0,27	0,15	0,025	23,2	0,44	81,25
AP-63	38,81	12,17	5,98	3,5	12,36	0,44	1,27	0,62	0,24	0,16	0,023	24,2	0,41	81,18
AP-64	38,41	12,01	6,23	3,13	13,26	0,38	1,24	0,6	0,19	0,19	0,023	24,2	0,37	82,25
AP-65	47,85	12,79	4,68	2,57	5,2	0,47	1,41	0,67	0,25	0,12	0,02	23,8	1,68	80,63
AP-66	44,27	11,91	4,33	2,14	8,77	0,46	1,32	0,64	0,26	0,09	0,02	25,6	1,68	80,19
AP-67	46,6	14,93	6,3	4,52	2,31	0,4	1,39	0,69	0,16	0,09	0,021	22,4	0,57	84,11
AP-68	47,91	15,92	6,93	4,11	2,93	0,43	1,68	0,77	0,19	0,1	0,027	18,8	0,91	83,12
AP-69	44,6	13,81	5,5	4,6	5,11	0,46	1,51	0,71	0,34	0,13	0,019	23,6	0,44	81,44
AP-70	38,38	12,23	5,63	4,43	7,3	0,38	1,53	0,69	0,25	0,13	0,022	28,9	0,43	80,80
AP-71	47,2	14,09	4,71	2,71	3,56	0,45	1,38	0,69	0,33	0,07	0,017	24,6	0,72	82,57
AP-72	34,84	10,27	4,35	6,43	9,64	0,39	1,37	0,59	0,2	0,12	0,02	31,6	0,9	78,78
AP-73	49,05	14,66	7,01	3,95	2,96	0,47	1,65	0,71	0,2	0,1	0,023	19	0,99	81,48
AP-74	42,5	13,73	7,33	4,35	6,64	0,43	1,57	0,68	0,27	0,15	0,029	22,1	0,61	81,51
AP-75	44,63	12,76	5,62	3,3	8,6	0,49	1,56	0,66	0,27	0,11	0,021	21,8	1,06	79,45
AP-76	45,94	13,16	4,1	4,18	3,57	0,46	1,54	0,68	0,13	0,06	0,022	26	0,84	80,54
AP-77	33,9	9,63	4,14	7,42	10,11	0,38	1,38	0,54	0,14	0,07	0,016	32,1	0,94	77,82
AP-78	50,3	16	6,67	3,3	1,85	0,46	1,76	0,76	0,21	0,08	0,025	18,4	1,27	82,40
AP-79	33,81	8,5	4,89	7,2	11,59	0,32	1,14	0,49	0,18	0,11	0,017	31,6	0,58	78,80
AP-80	46,05	13,64	5,52	3,81	3,21	0,34	1,95	0,68	0,14	0,06	0,019	24,4	0,87	80,86
AP-81	48	10,92	5,38	2,9	4,82	0,32	1,42	0,57	0,26	0,08	0,018	25,1	1,01	80,83
AP-82	47,38	14,47	4,46	2,22	4,14	0,35	1,57	0,67	0,33	0,06	0,019	24,2	0,66	83,54
AP-83	46,44	11,09	5,1	2,24	6,18	0,47	1,39	0,63	0,27	0,25	0,019	25,7	1,19	78,43
AP-84	47,75	13,8	6,1	2,77	3,09	0,49	1,63	0,69	0,34	0,15	0,021	23	0,66	80,34
AP-85	47,65	9,48	4,96	3,45	14,03	0,4	1,22	0,54	0,31	0,07	0,015	27,7	2,21	78,24
AP-86	6,6	2,4	2,83	17,26	26,6	0,16	0,27	0,12	0,18	0,1	0,005	43,3	0,27	74,57
AP-87	51,93	12,48	5,52	3,48	2,56	0,38	1,41	0,63	0,18	0,07	0,018	21,2	1,36	81,80
AP-88	43,59	12,92	6,8	3,86	8,03	0,44	1,6	0,63	0,29	0,18	0,017	21,3	0,73	80,25
AP-89	38,61	7,53	5,25	3,22	16,51	0,32	0,92	0,42	0,21	0,28	0,013	26,5	1,42	78,61
AP-90	41,5	9,42	4,94	2,36	12,9	0,3	0,98	0,47	0,33	0,15	0,012	26,4	2,37	82,14
AP-91	49,82	12,33	5,78	2,34	2,43	0,41	1,36	0,59	0,23	0,1	0,019	24,4	1,48	81,38
AP-92	41,5	9,42	4,94	2,36	12,9	0,3	0,98	0,47	0,33	0,15	0,012	26,4	2,37	82,14
AP-93	51,13	7,71	5,52	1,96	9,84	0,29	0,88	0,41	0,23	0,54	0,014	21,3	1,79	80,17

Çizelge 4.3 Hançili formasyonundan elde edilen şeyl örneklerinin ana oksit oranları (%wt) (devam)

Örnek	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	Cr ₂ O ₃	LOI*	TOT S**	CIA***
AP-94	43,57	11,78	5,3	2,34	3,12	0,37	1,29	0,61	0,26	0,05	0,03	31,1	1,52	81,84
AP-95	8,38	3,13	2,87	16,55	24,87	0,15	0,34	0,15	0,34	0,16	0,007	42,9	0,12	78,42
AP-96	49,2	15,44	6,46	2,9	1,7	0,39	1,76	0,73	0,38	0,11	0,029	20,6	0,81	82,89
AP-97	52,46	12,86	5,28	2,12	3,05	0,43	1,42	0,61	0,27	0,07	0,018	21,2	1,36	81,33
AP-98	37,88	11,56	6,3	2,79	6,54	0,63	1,3	0,71	0,45	0,11	0,021	31,5	2,37	76,86
AP-99	45,81	14,14	5,82	1,75	2,33	0,57	1,35	0,71	0,24	0,06	0,02	27	0,76	80,91
AP-100	46,27	13,85	7,29	1,71	2,92	0,42	1,31	0,65	0,73	0,02	0,021	24,5	0,18	83,18
Average	43,48	11,84	5,76	3,78	7,71	0,48	1,29	0,63	0,29	0,13	0,02	24,53	0,97	79,74
Min.	6,6	2,4	2,83	1,67	1,07	0,13	0,27	0,12	0,11	0,02	0,005	16,4	0,08	71,33
Max.	57,79	16	8,71	17,26	26,6	1,08	1,95	0,93	1,26	0,54	0,04	43,3	3,68	85,60

*Loss on ignition: Kızdırma kaybı

**Toplam kükürt

*** Chemical index of Alteration: Kimyasal alterasyon indeksi

4.2.1 Ana oksitler arası ilişkiler ve olası mineral fazları

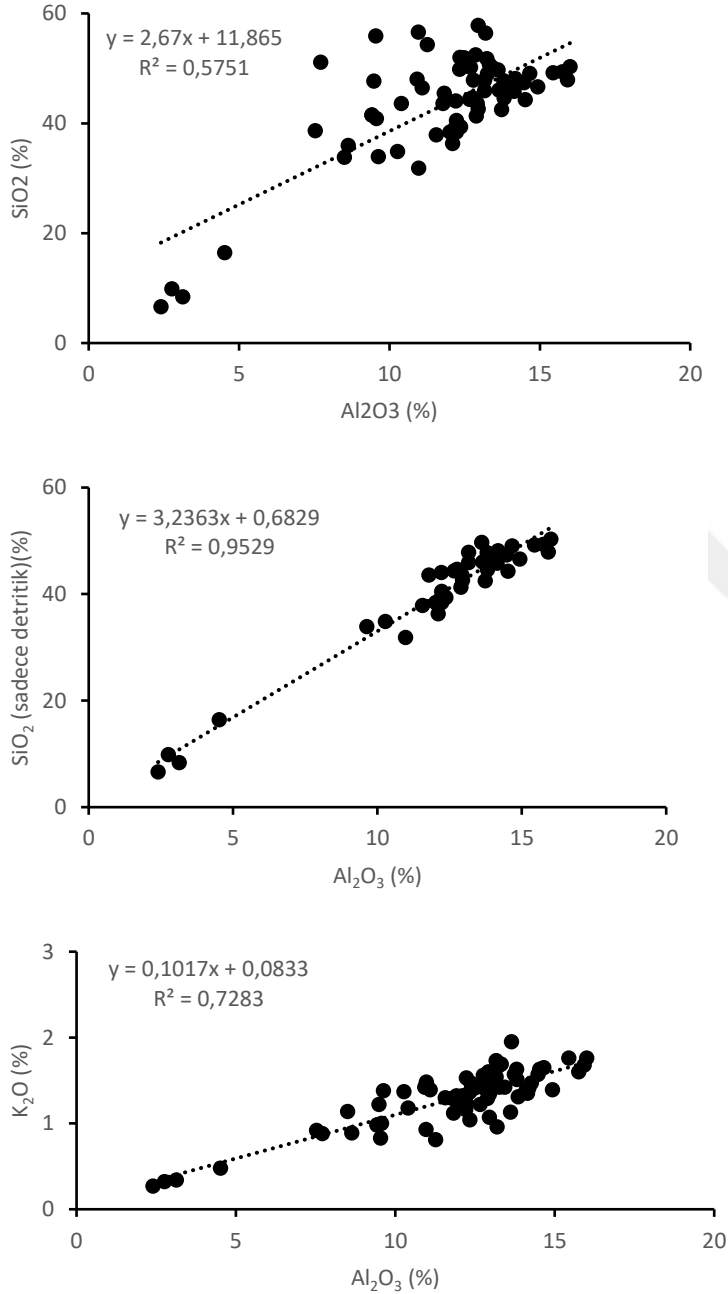
SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O ve TiO₂ arasındaki güçlü pozitif ilişki bu elementlerin tek bir faz (mineral) içinde olduklarını göstermektedir (Çizelge 4.4). Nadir toprak elementleri genellikle kil mineralleri içinde yoğunlaşma eğilimi gösterirler. Silisyum, Alüminyum, Potasyum ve Titanyum elementleri kendileriyle ve toplam NTE ($\sum NTE$) değeriyle pozitif bir korelasyona sahip olup kil mineralleri yapısı içinde bulunduklarının işaretini veriyorlar (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3).

Tipik olarak kil minerallerindeki K₂O / Al₂O₃ oranı 0 ile 0,3 arasında iken feldespatlarda 0,3 ile 0,9 arasında değişir (Cox vd. 1995). İllit bakımından zengin çökellerde bu oran 0,2 ile 0,3 arasında iken, bol miktarda kaolinit, smektit ve vermikülit içeren çökeltelerde sıfıra yakındır (Cox vd. 1995). Hançili bitümlü şeyllindeki K₂O / Al₂O₃ oranları (Çizelge 4.3) 0,07 ile 0,14 (ortalama ~ 0,1) arasında değişmektedir. Felix (1977), saf montmorillonitin SiO₂ / Al₂O₃ oranlarının 2.8 ile 3.31 arasında değişirken, kaolinit için yaklaşık 1.18 olduğunu bildirmiştir. İncelenen numunelerin SiO₂ / Al₂O₃ değerleri 2,68 ile 6,63 arasında değişmekte olup, ortalama 3,72'dir (Çizelge 4.4), bu da incelenen numunelerde kil mineralleri açısından smektitin hakim durumda olduğunu göstermektedir.

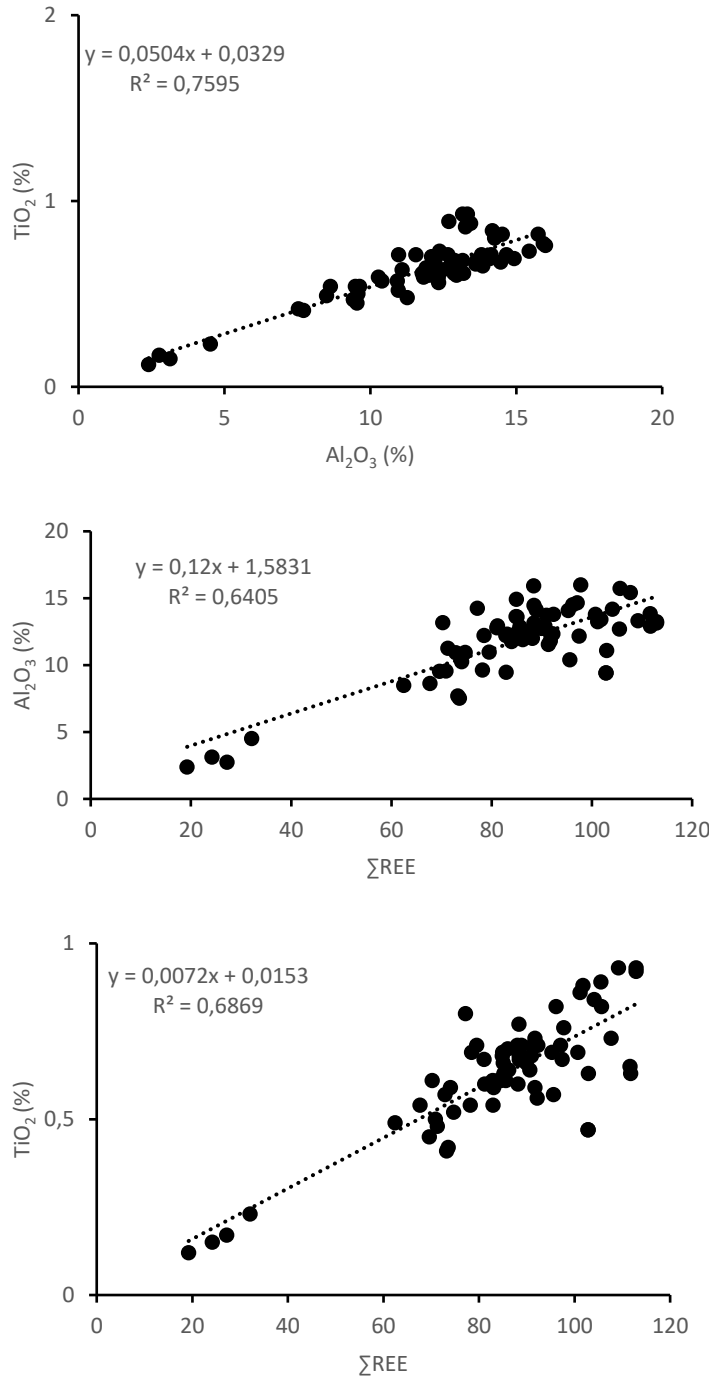
Çizelge 4.4 Hançili formasyonundan elde edilen bitümlü şeyl örneklerinin Pearson (r korelasyon katsayıları) korelasyon sonuçları

	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	Cr ₂ O ₃	LOI	TOT S	Total NTE
SiO ₂	1	0,758	0,311	-0,839	-0,865	0,442	0,559	0,638	-0,197	-0,122	0,446	-0,897	-0,004	0,701
Al ₂ O ₃	0,758	1	0,531	-0,669	-0,883	0,445	0,853	0,872	-0,266	-0,365	0,666	-0,759	-0,143	0,800
Fe ₂ O ₃	0,311	0,531	1	-0,415	-0,371	0,410	0,429	0,540	-0,029	0,222	0,559	-0,475	-0,181	0,509
MgO	-0,839	-0,669	-0,415	1	0,696	-0,359	-0,506	-0,574	-0,044	0,035	-0,359	0,696	-0,263	-0,708
CaO	-0,865	-0,883	-0,371	0,696	1	-0,378	-0,715	-0,730	0,227	0,350	-0,534	0,716	0,026	-0,704
Na ₂ O	0,442	0,445	0,410	-0,359	-0,378	1	0,378	0,713	-0,212	-0,110	0,716	-0,568	-0,255	0,541
K ₂ O	0,559	0,853	0,429	-0,506	-0,715	0,378	1	0,865	-0,281	-0,356	0,701	-0,569	-0,077	0,780
TiO ₂	0,638	0,872	0,540	-0,574	-0,730	0,713	0,865	1	-0,298	-0,308	0,886	-0,700	-0,176	0,829
P ₂ O ₅	-0,197	-0,266	-0,029	-0,044	0,227	-0,212	-0,281	-0,298	1	0,092	-0,323	0,263	0,426	-0,136
MnO	-0,122	-0,365	0,222	0,035	0,350	-0,110	-0,356	-0,308	0,092	1	-0,171	-0,025	-0,132	-0,187
Cr ₂ O ₃	0,446	0,666	0,559	-0,359	-0,534	0,716	0,701	0,886	-0,323	-0,171	1	-0,576	-0,313	0,672
LOI	-0,897	-0,759	-0,475	0,696	0,716	-0,568	-0,569	-0,700	0,263	-0,025	-0,576	1	0,258	-0,709
TOT S	-0,004	-0,143	-0,181	-0,263	0,026	-0,255	-0,077	-0,176	0,426	-0,132	-0,313	0,258	1	0,017
Total NTE	0,701	0,800	0,509	-0,708	-0,704	0,541	0,780	0,829	-0,136	-0,187	0,672	-0,709	0,017	1

Silisin kayalarda iki ana kaynağı olabilmektedir. Bunlar; 1. Biojenik, 2. Detritiktir. Örneklerimizdeki silisin biyojenik (ötojenik) fraksiyonunu toplam silis değerinden düştüğümüzde (biyojenik SiO_2 (%) = $\text{SiO}_2(\text{örnek}) - (\text{Al}_{\text{örnek}} * (\text{SiO}_2/\text{Al})_{\text{ortalama şeyl}})$) silisyum ve detritik girdi göstergesi olan Al arasındaki ilişki daha iyi bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.3; Ross ve Bustin, 2009).



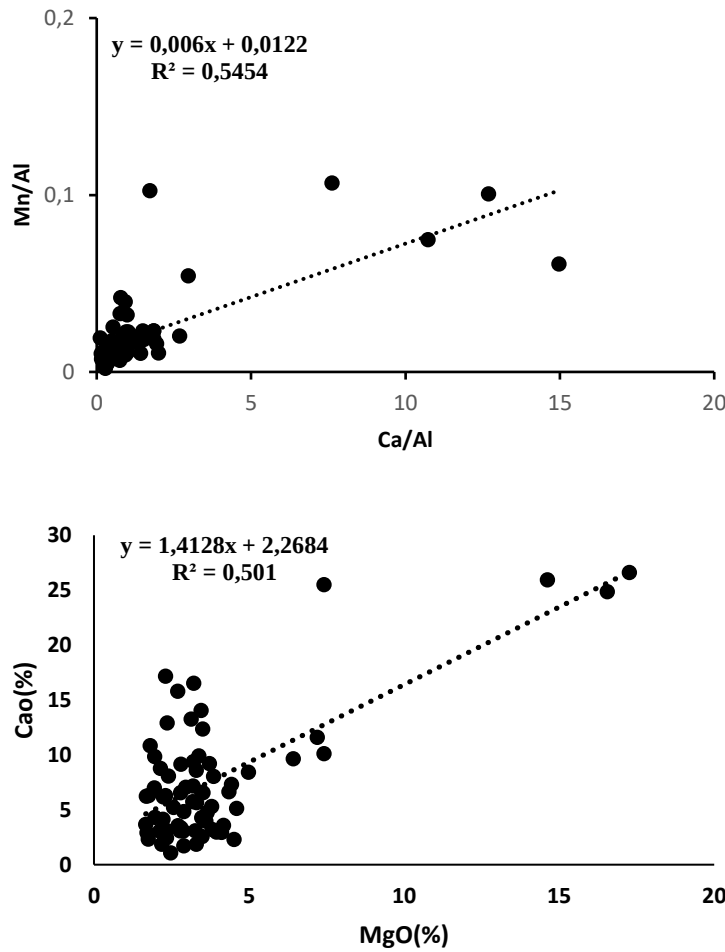
Şekil 4.3 Hançili formasyonun bitümlü şeyl örneklerinde TiO_2 - Al_2O_3 (%), Al_2O_3 (%)- ΣREE ve TiO_2 (%)- ΣREE korelasyon ilişkileri



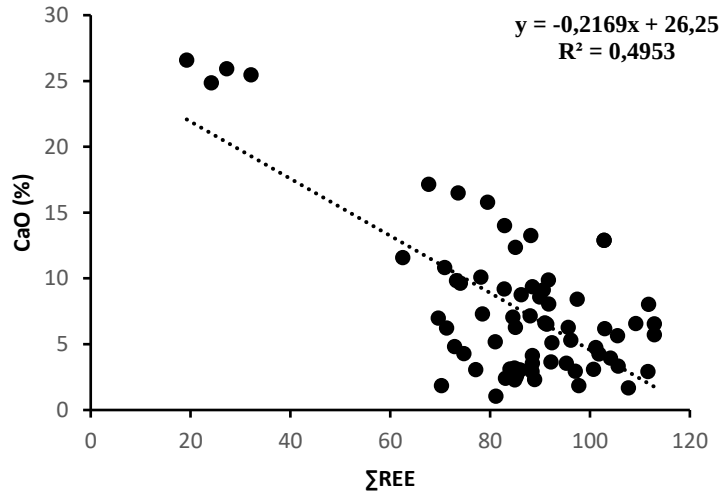
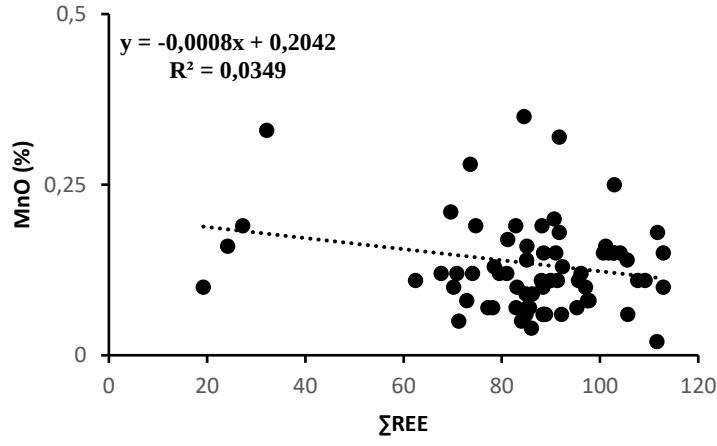
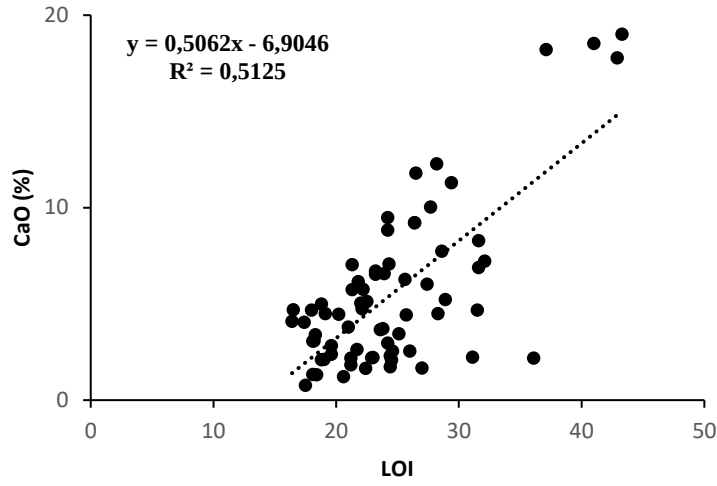
Şekil 4.3 Hançili formasyonun bitümlü şeyl örneklerinde TiO_2 - Al_2O_3 (%), Al_2O_3 (%)- ΣREE ve TiO_2 (%)- ΣREE korelasyon ilişkileri (devam)

TiO_2 ve Al_2O_3 arasındaki güçlü korelasyon (Çizelge 4.4; Şekil 4.3) ya kil kafes (lattice) yapısı içinde Ti oluşumunu ya da rutil gibi detritik materyalin Ti içeren minerallerce zengin olduğunu göstermektedir (Ross ve Bustin, 2009). Hançili formasyonu bitümlü şeylleri içindeki CaO, ortalama şeyl ile kıyaslandığı zaman kuvvetli bir şekilde

zenginleşmiştir. CaO, MgO, MnO, ve LOI, kalsit ve dolomit minerallerinin varlığını düşündüren başlıca oksitler olup Hançili bitümlü şeyl örneklerinde güçlü bir pozitif korelasyon ilişkisine sahipler (Çizelge 4.4; Şekil 4.4). Diğer yandan bu elementlerin detritik göstergesi elementler (örn. Ti, Al ve NTE) ile negatif bir ilişkiye sahip olması bu elementlerin bolluğunun karbonat mineralleri (kalsit, dolomit, rodokrozit) tarafından kontrol edildiğinin bir diğer göstergesidir (Şekil 4.4). AP-46, AP-55, AP-86 ve AP-95 örneklerinin CaO içeriği %24,9 ile %26,6 arasında değişmekte olup, yüksek oranda CaO zenginleşmesi göstermektedir.

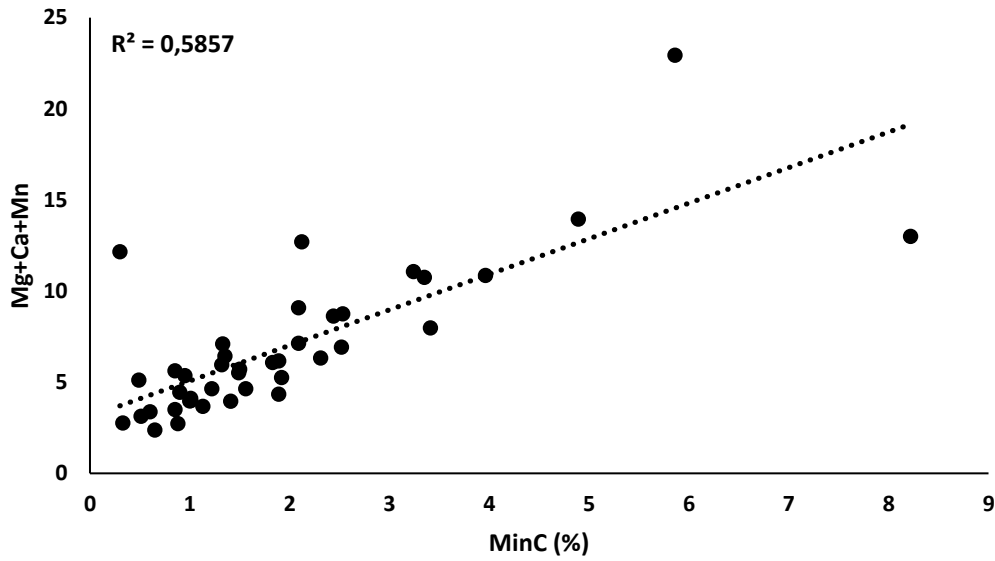


Şekil 4.4 Hançili formasyonun bitümlü şeyl örneklerinde Mn/Al-Ca/Al, CaO(%)-MnO(%), CaO(%)-LOI, MnO(%)- Σ REE, CaO(%)- Σ REE korelasyon ilişkileri



Şekil 4.4 Haçili formasyonun bitümlü şeyl örneklerinde Mn/Al-Ca/Al, CaO(%)-MnO(%), CaO(%)-LOI, MnO(%)- ΣREE , CaO(%)- ΣREE korelasyon ilişkileri (devam)

Chunqing, vd. (2017) çalışmalarında MinC değerlerini toplam karbonat minerallerinin bolluğunu tahmin etmek için başarılı bir şekilde kullandılar. Bu araştırmacılar daha sonra XRD verilerine dayanarak MinC değerinin güçlü ve güvenilir bir karbonat göstergesi olduğunu belirttiler. Hançili formasyonu bitümlü şeylllerinde MinC değerleri ve karbonat göstergesi olan ana elementler bollukları arasında güçlü bir pozitif korelasyon gözlemlenmektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Hançili formasyonu bitümlü şeylllerinde Mg, Ca ve Mn'ye karşı MinC(%) grafiği bu elementlerin çoğunlukla karbonat fazında olduklarını göstermektedir

4.3 İz Elementler

Elementlerin çeşitli sedimanter ortamlarda davranışını belirleyen en önemli faktör redoks koşullarıdır (Brumsack 1980; Brumsack 1986; Breit ve Wanty 1991; Hatch ve Leventhal 1992; Calvert ve Pedersen 1993). Cr, Ti, Rb, ve Zr gibi elementler dentritik minerallerde zenginleşirken, Sr, Ba, Ca, Mg elementleri kuraklık (yüksek evaporasyon) göstergesi olan otijenik minerallerde zenginleşir. Mo ve V öksinik ortam göstergesi olarak siyah şeyller ve güncel anoksik sedimanlarda zenginleşirler (Vine ve Tourtelot 1970, Calvert ve Pedersen 1993). Vanadium anoksik koşullarda partiküllerin üzerine adsorbe olarak, Mo ise kerojen veya sülfidlerin yapısına dahil olarak zenginleşir (Ripley vd. 1990). Hançili

formasyonu bitümlü şeyllere ait örneklerinin iz element bollukları ve r değerleri sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerindeki eser element konsantrasyonu (ppm olarak)

Samples	Ba	Sc	Co	Cs	Ni	Hf	Rb	Sr	Th	U	V	Zr	Cu	Pb	Zn	Rb/Sr	Sr/Cu	Sr/Ba	Th/U
AP-31	299,0	13,0	22,1	4,3	57,5	3,2	65,3	632,6	6,1	1,4	90,0	99,8	41,9	8,3	45,0	0,1	15,1	2,1	4,4
AP-32	262,0	17,0	23,0	5,8	157,0	2,8	63,2	308,9	6,2	1,6	153,0	106,1	53,4	10,3	55,0	0,2	5,8	1,2	3,9
AP-33	247,0	20,0	23,0	6,9	162,5	2,9	68,9	211,2	7,0	1,6	158,0	110,3	54,4	12,2	61,0	0,3	3,9	0,9	4,4
AP-34	219,0	20,0	16,1	4,4	84,3	3,2	64,6	211,4	6,3	1,5	151,0	123,7	53,2	9,0	61,0	0,3	4,0	1,0	4,2
AP-35	251,0	19,0	28,5	5,2	229,4	3,5	59,0	198,4	6,8	1,4	143,0	117,7	48,2	11,8	63,0	0,3	4,1	0,8	4,9
AP-36	272,0	19,0	30,1	5,3	205,3	3,3	62,0	211,7	6,6	1,8	144,0	117,3	54,4	11,4	66,0	0,3	3,9	0,8	3,7
AP-37	216,0	18,0	21,4	6,2	97,8	2,9	56,1	161,1	5,2	3,2	176,0	126,5	46,9	12,1	51,0	0,3	3,4	0,7	1,6
AP-38	227,0	18,0	32,2	5,2	177,6	3,7	54,0	207,2	6,4	1,4	148,0	112,5	44,1	13,7	54,0	0,3	4,7	0,9	4,6
AP-39	196,0	13,0	17,8	3,3	107,7	2,0	39,7	374,2	4,8	1,2	112,0	86,8	40,8	7,3	39,0	0,1	9,2	1,9	4,0
AP-40	204,0	21,0	25,3	6,9	157,2	2,8	61,2	189,3	6,6	1,5	155,0	105,7	44,0	11,6	59,0	0,3	4,3	0,9	4,4
AP-41	237,0	19,0	19,8	7,4	160,3	3,1	58,5	261,9	6,1	1,7	160,0	98,0	46,6	9,5	52,0	0,2	5,6	1,1	3,6
AP-42	191,0	19,0	22,8	6,5	133,9	3,6	56,0	184,6	6,5	1,3	143,0	109,6	42,2	11,1	52,0	0,3	4,4	1,0	5,0
AP-43	186,0	19,0	26,6	6,6	137,4	3,6	55,6	176,1	6,9	1,3	136,0	112,1	42,7	11,1	56,0	0,3	4,1	0,9	5,3
AP-44	145,0	15,0	16,7	3,9	59,2	2,4	44,8	141,7	6,3	0,9	121,0	91,2	48,7	7,5	43,0	0,3	2,9	1,0	7,0
AP-45	175,0	14,0	17,3	3,5	61,9	2,5	44,6	176,2	6,0	1,2	97,0	87,6	42,0	7,6	44,0	0,3	4,2	1,0	5,0
AP-46	361,0	6,0	9,8	1,4	49,9	1,0	20,9	1335,9	2,4	1,2	68,0	51,5	21,7	3,1	18,0	0,02	61,6	3,7	2,0
AP-47	137,0	13,0	13,3	3,3	52,8	1,9	35,2	188,2	5,0	1,2	110,0	71,4	39,7	6,9	38,0	0,2	4,7	1,4	4,2
AP-48	202,0	16,0	15,2	3,9	65,7	2,8	52,9	222,2	6,5	1,1	136,0	99,2	48,5	8,8	43,0	0,2	4,6	1,1	5,9
AP-49	220,0	14,0	14,5	3,1	55,7	2,4	40,1	273,8	5,5	1,0	118,0	81,1	41,7	7,4	43,0	0,1	6,6	1,2	5,5
AP-50	171,0	11,0	12,9	3,1	53,5	1,7	33,0	239,4	4,6	0,8	106,0	69,1	37,8	6,7	37,0	0,1	6,3	1,4	5,8
AP-51	152,0	17,0	16,4	3,6	85,8	2,4	45,8	142,9	5,8	1,1	129,0	80,0	47,2	8,4	43,0	0,3	3,0	0,9	5,3
AP-52	278,0	11,0	26,0	3,0	138,7	2,2	39,2	463,2	4,7	1,6	104,0	98,7	40,3	8,3	51,0	0,1	11,5	1,7	2,9
AP-53	181,0	12,0	29,2	3,0	279,6	2,3	49,4	269,4	4,7	1,8	98,0	88,3	46,0	9,1	77,0	0,2	5,9	1,5	2,6
AP-54	145,0	17,0	25,0	7,6	197,8	2,3	76,1	208,7	5,8	1,5	137,0	90,9	40,4	9,5	66,0	0,4	5,2	1,4	3,9
AP-55	151,0	4,0	9,6	1,1	63,4	0,6	15,0	289,4	1,4	0,7	48,0	31,2	12,9	2,0	17,0	0,1	22,4	1,9	2,0
AP-56	175,0	15,0	25,4	6,4	129,8	2,7	64,6	380,9	6,0	1,7	117,0	90,2	51,0	9,0	62,0	0,2	7,5	2,2	3,5
AP-57	361,0	20,0	23,6	5,5	78,5	3,3	73,4	198,1	7,0	1,8	180,0	115,5	63,1	11,7	54,0	0,4	3,1	0,5	3,9
AP-58	238,0	17,0	22,2	5,0	124,1	2,4	60,3	318,9	6,4	1,2	168,0	99,3	54,5	10,5	54,0	0,2	5,9	1,3	5,3
AP-59	205,0	17,0	21,6	4,0	106,2	2,5	55,7	241,4	5,2	1,0	154,0	90,7	46,2	9,8	52,0	0,2	5,2	1,2	5,2
AP-60	278,0	16,0	21,0	3,4	116,6	2,1	50,4	320,9	6,2	1,2	154,0	87,7	52,3	10,1	56,0	0,2	6,1	1,2	5,2
AP-61	281,0	17,0	20,3	5,0	80,3	2,7	62,7	426,1	5,3	1,4	151,0	93,8	48,0	9,2	49,0	0,1	8,9	1,5	3,8
AP-62	334,0	18,0	20,8	4,8	115,4	3,2	64,6	618,1	5,9	1,3	159,0	96,6	43,8	8,2	49,0	0,1	14,1	1,9	4,5
AP-63	310,0	17,0	19,6	4,5	107,8	2,3	60,6	451,7	5,8	1,5	146,0	96,6	47,3	8,5	46,0	0,1	9,5	1,5	3,9

Çizelge 4.5 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerindeki eser element konsantrasyonu (ppm olarak) (devam)

Örnek	Ba	Sc	Co	Cs	Ni	Hf	Rb	Sr	Th	U	V	Zr	Cu	Pb	Zn	Rb/Sr	Sr/Cu	Sr/Ba	Th/U
AP-67	175,0	17,0	22,6	5,2	109,3	2,9	63,4	180,9	6,0	1,8	148,0	111,8	53,0	9,9	58,0	0,4	3,4	1,0	3,3
AP-68	202,0	19,0	22,2	5,3	85,8	3,1	74,9	205,3	6,5	1,5	171,0	118,0	57,6	10,1	66,0	0,4	3,6	1,0	4,3
AP-69	224,0	15,0	22,5	4,8	76,6	3,3	61,9	236,5	6,3	2,5	162,0	112,8	56,3	11,1	60,0	0,3	4,2	1,1	2,5
AP-70	217,0	17,0	19,4	4,5	68,5	2,5	65,3	337,5	5,3	1,7	147,0	104,5	49,8	7,6	51,0	0,2	6,8	1,6	3,1
AP-71	250,0	16,0	22,2	4,3	68,8	2,9	56,9	220,8	6,5	2,6	163,0	117,8	56,9	8,1	51,0	0,3	3,9	0,9	2,5
AP-72	250,0	13,0	16,7	4,1	47,8	2,3	57,5	523,1	5,8	2,0	121,0	87,7	43,9	7,6	46,0	0,1	11,9	2,1	2,9
AP-73	202,0	17,0	22,1	4,9	114,4	3,1	68,0	204,6	6,8	1,6	199,0	112,0	55,3	10,5	51,0	0,3	3,7	1,0	4,3
AP-74	267,0	18,0	23,0	5,3	89,1	2,2	65,0	358,7	6,5	2,2	248,0	98,2	57,1	11,1	46,0	0,2	6,3	1,3	3,0
AP-75	296,0	16,0	22,7	4,7	95,6	2,2	61,2	449,0	6,5	1,4	221,0	101,6	48,4	10,9	37,0	0,1	9,3	1,5	4,6
AP-76	198,0	15,0	22,8	6,5	55,9	3,9	66,2	317,1	5,7	2,1	147,0	98,7	45,3	9,8	47,0	0,2	7,0	1,6	2,7
AP-77	189,0	13,0	20,3	3,9	152,1	1,9	56,6	359,7	5,7	2,3	112,0	75,1	46,4	9,0	43,0	0,2	7,8	1,9	2,5
AP-78	217,0	18,0	25,6	6,9	121,6	3,3	77,5	231,6	6,1	2,1	182,0	121,7	59,9	12,0	71,0	0,3	3,9	1,1	2,9
AP-79	208,0	11,0	16,7	3,7	39,3	2,4	48,2	486,0	4,3	1,7	113,0	73,6	36,2	6,1	34,0	0,1	13,4	2,3	2,5
AP-80	195,0	15,0	30,4	5,5	85,6	3,0	77,5	237,7	7,0	1,7	151,0	108,0	52,1	9,8	64,0	0,3	4,6	1,2	4,1
AP-81	185,0	13,0	22,9	4,1	98,1	2,4	57,8	245,6	4,5	2,0	131,0	89,5	42,6	8,8	49,0	0,2	5,8	1,3	2,3
AP-82	184,0	15,0	22,3	4,4	95,7	2,8	66,1	221,3	6,1	2,6	146,0	108,6	53,6	11,1	54,0	0,3	4,1	1,2	2,3
AP-83	401,0	12,0	24,6	3,5	57,5	3,9	64,6	381,9	7,9	2,6	186,0	120,7	68,3	18,9	37,0	0,2	5,6	1,0	3,0
AP-84	322,0	17,0	27,4	5,0	85,7	2,5	83,3	173,5	6,6	2,2	169,0	129,1	63,9	19,1	52,0	0,5	2,7	0,5	3,0
AP-85	387,0	12,0	22,1	3,9	97,3	2,2	61,3	207,8	5,5	4,4	102,0	99,2	50,9	12,8	50,0	0,3	4,1	0,5	1,3
AP-86	444,0	3,0	6,8	0,8	15,5	0,8	14,5	748,2	1,3	0,6	42,0	72,3	9,8	2,1	5,0	0,0 2	76,3	1,7	2,2
AP-87	271,0	14,0	18,2	5,5	90,5	3,4	76,9	208,7	6,1	2,4	146,0	116,9	53,1	12,6	45,0	0,4	3,9	0,8	2,5
AP-88	459,0	15,0	21,9	4,9	80,7	3,7	79,6	1000,4	8,6	2,5	148,0	140,4	56,2	16,9	44,0	0,1	17,8	2,2	3,4
AP-89	503,0	11,0	19,3	2,6	88,0	2,4	42,7	755,0	5,2	1,9	146,0	103,8	42,7	9,6	35,0	0,1	17,7	1,5	2,7
AP-90	592,0	11,0	19,7	3,7	106,2	3,6	50,7	934,4	7,1	4,5	128,0	116,5	57,7	16,1	37,0	0,1	16,2	1,6	1,6
AP-91	246,0	14,0	26,9	4,5	105,3	2,8	69,3	161,2	6,8	2,0	153,0	103,9	64,6	13,3	52,0	0,4	2,5	0,7	3,4
AP-92	592,0	11,0	19,7	3,7	106,2	3,6	50,7	934,4	7,1	4,5	128,0	116,5	57,7	16,1	37,0	0,1	16,2	1,6	1,6
AP-93	361,0	12,0	16,4	3,0	108,0	1,9	40,9	369,6	4,6	2,3	125,0	74,5	43,1	9,7	43,0	0,1	8,6	1,0	2,0
AP-94	268,0	13,0	22,1	4,4	90,7	3,3	63,5	164,8	6,1	2,9	200,0	108,4	48,9	10,9	54,0	0,4	3,4	0,6	2,1
AP-95	511,0	4,0	5,9	1,3	23,6	0,8	15,8	439,3	1,6	0,4	56,0	41,9	11,1	2,2	8,0	0,0 4	39,6	0,9	4,0
AP-96	484,0	20,0	23,1	6,3	136,4	3,7	84,9	390,0	8,1	2,3	163,0	113,1	66,4	13,3	56,0	0,2	5,9	0,8	3,5
AP-97	237,0	15,0	19,0	4,7	66,7	3,1	65,0	176,8	6,0	1,6	143,0	107,1	63,7	9,1	40,0	0,4	2,8	0,7	3,8
AP-98	290,0	15,0	30,0	4,0	134,6	3,2	62,5	283,7	5,5	5,0	138,0	110,9	61,5	10,5	69,0	0,2	4,6	1,0	1,1
AP-99	338,0	14,0	27,5	4,3	97,6	2,5	58,5	195,0	5,9	3,3	213,0	103,3	70,9	14,0	44,0	0,3	2,8	0,6	1,8
AP-100	767,0	18,0	10,4	4,2	113,0	2,7	59,2	668,5	6,8	3,6	186,0	115,0	71,7	13,8	58,0	0,1	9,3	0,9	1,9
Ortalama	273,4 6	14,9 4	20,9 7	4,4 9	102,0 0	2,6 7	57,1 0	350,26	5,8 2	1,8 8	142,1 3	99,31	48,7 4	10,0 9	48,7 4	0,2 2	9,09	1,2 8	3,5 2
En düşük	137,0 0	3,00	5,90	0,8 0	15,50	0,6 0	14,5 0	141,70	1,3 0	0,4 0	42,00	31,20	9,80	2,00	5,00	0,0 2	2,50	0,5 4	1,1 0
En yüksek	767,0 0	21,0 0	32,2 0	7,6 0	279,6 0	3,9 0	84,9 0	1335,9	8,6 0	5,0 0	248,0 0	140,4 0	71,7 0	19,1 0	77,0 0	0,4 8	76,3 5	3,7 0	7,0 0

Çizelge 4.6 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait çeşitli iz elementler, LOI ve toplam karbon (TOTC) arasındaki Pearson korelasyon değerleri

	Ni	LOI	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	TOT C	TOT S	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se
Ni	1,00																																	
LOI	-0,39	1,00																																
Ba	-0,20	0,25	1,00																															
Be	0,14	-0,17	-0,04	1,00																														
Co	0,66	-0,41	-0,24	0,12	1,00																													
Cs	0,57	-0,54	-0,26	0,18	0,61	1,00																												
Ga	0,44	-0,63	-0,17	0,22	0,63	0,82	1,00																											
Hf	0,36	-0,56	0,07	-0,02	0,61	0,66	0,72	1,00																										
Nb	0,58	-0,54	-0,08	0,19	0,74	0,80	0,81	0,80	1,00																									
Rb	0,37	-0,51	-0,06	0,07	0,67	0,78	0,81	0,72	0,81	1,00																								
Sn	0,09	-0,10	0,15	0,06	0,28	0,16	0,30	0,47	0,45	0,27	1,00																							
Sr	-0,31	0,42	0,65	0,03	-0,36	-0,40	-0,43	-0,17	-0,35	-0,28	-0,04	1,00																						
Ta	0,53	-0,51	-0,01	0,18	0,60	0,73	0,71	0,75	0,86	0,71	0,42	-0,24	1,00																					
Th	0,36	-0,71	0,08	0,09	0,60	0,66	0,79	0,82	0,74	0,80	0,31	-0,18	0,71	1,00																				
U	0,08	0,10	0,48	-0,09	0,30	0,13	0,26	0,41	0,34	0,34	0,37	0,17	0,31	0,35	1,00																			
V	0,26	-0,50	0,03	0,37	0,50	0,59	0,82	0,53	0,66	0,69	0,25	-0,28	0,62	0,68	0,30	1,00																		
W	-0,08	0,13	0,00	-0,06	0,18	-0,03	-0,04	0,01	0,10	0,04	0,19	0,01	-0,02	-0,02	-0,03	-0,09	1,00																	
Zr	0,33	-0,51	0,17	0,05	0,63	0,62	0,76	0,84	0,81	0,78	0,43	-0,15	0,70	0,82	0,48	0,66	0,03	1,00																
TOT C	-0,36	0,86	0,14	-0,22	-0,18	-0,48	-0,45	-0,35	-0,40	-0,33	0,08	0,31	-0,38	-0,51	0,31	-0,34	0,09	-0,33	1,00															
TOT S	0,07	0,26	0,10	-0,06	0,23	-0,11	-0,10	0,04	-0,10	0,03	0,21	0,15	-0,16	-0,02	0,46	-0,15	-0,06	0,06	0,51	1,00														
Mo	-0,05	0,33	0,37	-0,17	0,15	-0,23	-0,18	0,10	-0,06	0,00	0,16	0,31	-0,03	0,02	0,82	-0,11	0,01	0,11	0,53	0,68	1,00													
Cu	0,25	-0,54	0,17	0,01	0,57	0,50	0,75	0,67	0,65	0,78	0,25	-0,23	0,59	0,83	0,56	0,75	-0,09	0,77	-0,29	0,10	0,21	1,00												
Pb	0,32	-0,44	0,33	0,03	0,60	0,48	0,62	0,70	0,67	0,68	0,36	-0,06	0,59	0,80	0,61	0,63	-0,06	0,80	-0,26	0,15	0,31	0,80	1,00											
Zn	0,67	-0,56	-0,30	0,03	0,75	0,69	0,69	0,56	0,70	0,71	0,09	-0,47	0,59	0,61	0,24	0,49	0,02	0,61	-0,32	0,15	0,02	0,62	0,45	1,00										
Ni	0,98	-0,33	-0,12	0,10	0,63	0,45	0,33	0,30	0,50	0,30	0,07	-0,23	0,46	0,31	0,11	0,18	-0,07	0,29	-0,29	0,15	0,04	0,24	0,31	0,64	1,00									
As	0,41	0,07	0,03	0,02	0,21	-0,08	-0,12	-0,06	-0,15	-0,17	-0,14	0,11	-0,13	-0,06	0,03	-0,19	-0,09	-0,07	0,15	0,54	0,27	-0,06	0,03	0,16	0,50	1,00								
Cd	0,44	-0,14	0,01	0,06	0,42	0,30	0,29	0,26	0,41	0,36	0,07	-0,29	0,35	0,32	0,24	0,32	-0,06	0,30	-0,09	0,00	0,07	0,35	0,39	0,35	0,40	0,07	1,00							
Sb	0,01	0,06	0,40	-0,03	0,04	-0,07	0,02	0,08	-0,05	-0,02	0,02	0,28	-0,09	0,09	0,36	0,23	-0,13	0,17	0,05	0,33	0,30	0,22	0,28	-0,03	0,06	0,36	-0,10	1,00						
Bi	-0,08	-0,13	0,33	0,19	0,32	0,20	0,42	0,36	0,31	0,44	0,19	0,03	0,21	0,46	0,45	0,48	0,10	0,53	-0,01	0,15	0,27	0,57	0,65	0,13	-0,09	-0,08	0,19	0,22	1,00					
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00			
Au	0,33	-0,29	-0,22	0,09	0,31	0,35	0,23	0,33	0,33	0,15	-0,11	-0,18	0,27	0,22	-0,21	0,15	-0,05	0,19	-0,31	-0,23	-0,24	0,05	0,12	0,25	0,29	0,05	0,22	-0,16	0,02	0,00	1,00			
Hg	0,19	-0,27	0,04	0,03	0,38	0,12	0,29	0,25	0,16	0,22	0,11	-0,18	0,15	0,32	0,42	0,28	-0,17	0,31	-0,06	0,36	0,33	0,49	0,34	0,39	0,19	0,17	0,26	0,14	0,33	0,00	0,01	1,00		
Tl	0,06	0,08	0,00	-0,06	0,11	-0,13	-0,13	-0,08	-0,17	-0,15	-0,08	0,06	-0,11	-0,10	-0,04	-0,13	-0,03	0,00	0,17	0,28	0,11	-0,09	-0,07	0,02	0,10	0,65	-0,09	0,29	-0,11	0,00	-0,07	0,16	1,00	
Se	-0,03	0,24	0,00	-0,14	0,03	-0,13	0,02	-0,16	-0,10	-0,13	0,01	-0,12	-0,06	-0,16	0,24	0,04	-0,07	-0,14	0,24	0,13	0,21	0,09	0,02	-0,06	-0,01	0,12	0,02	0,14	0,09	0,00	-0,07	0,24	0,06	1

4.4 Nadir Toprak Elementleri (NTE)

NTE analizlerinin sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.6'da ise kondrit ile normalleştirilmiş olarak gösterilmiştir. İncelenen bitümlü şeyl örneklerinde NTE miktarı 19.23 ve 112.89 ppm (ortalama 85.4 ppm) arasında değişmektedir. Bitümlü şeyllerin Σ NTE içeriği Al_2O_3 , K_2O , Na_2O ve TiO_2 (kil oluşturan elementler) dahil olmak üzere karasal elementlerle güçlü bir şekilde ilişkili olup, ötojenik mineral göstergesi olan CaO , MgO ve MnO (karbonatlar) ile negatif ilişkilidir. Toplam NTE'lerin bolluğu güçlü bir şekilde örneklerdeki kil mineral fazının baskınlığını yansıtmaktadır (Çizelge 4.4). Hafif nadir toprak elementleri (HNTE) NTE'lerin %88,5'ini oluşturur (aralık = %85,2 ile %90,4). Bitümlü şeyllerin Σ HNTE/ Σ ANTE (ağır nadir toprak elementleri) değerleri 5,7 ila 9,4 (ortalama = 7,8) arasında değişmekte olup, ANTE'lere göre HNTE'lerin zenginleştiği görünmektedir (Şekil 4.7). İncelenen örneklerin Eu içeriği genellikle 0,6 ile 1,0 arasında değişen negatif anomaliler gösterir (ortalama 0,8, Çizelge 4.7, Şekil 4.6). Bitümlü şeyllerin Ce içeriği genellikle 0,8 ila 1,0 (ortalama 0,9) arasında değişen bir negatif anomaliyi gösterir. NTE eğrileri ve Ce ve Eu anomalilerinin boyutu aynı kökene sahip çökellerde genellikle benzerdir. Örneklerdeki NTE konsantrasyonları önemli ölçüde farklı olsa da (yüksek konsantrasyonda CaO içeren örnekler (AP-46, AP-55, AP-86 ve AP-95) hariç) dağılım modelleri benzerdir. Bu olguya uyan örneklerde karbonatların seyreltme etkisine bağlı olarak (farklı iklim, çok daha düşük karasal girdi), oldukça düşük Σ NTE (19,2 ila 32,1 ppm) içerip, tamamen farklı NTE dağılımı modelleri gösterir. NTE'lerin kondrite normalize dağılım modeline dayanarak, incelenen örneklerin homojen bir karasal kaynaktan türediği ve gözlemlenen Eu anomalisinin kaynak kayalardan miras alındığı saptanmıştır (Eskenazy, 1987; Fu vd. 2011).

Çizelge 4.7 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin nadir toprak elementleri konsantrasyonları (ppm olarak)

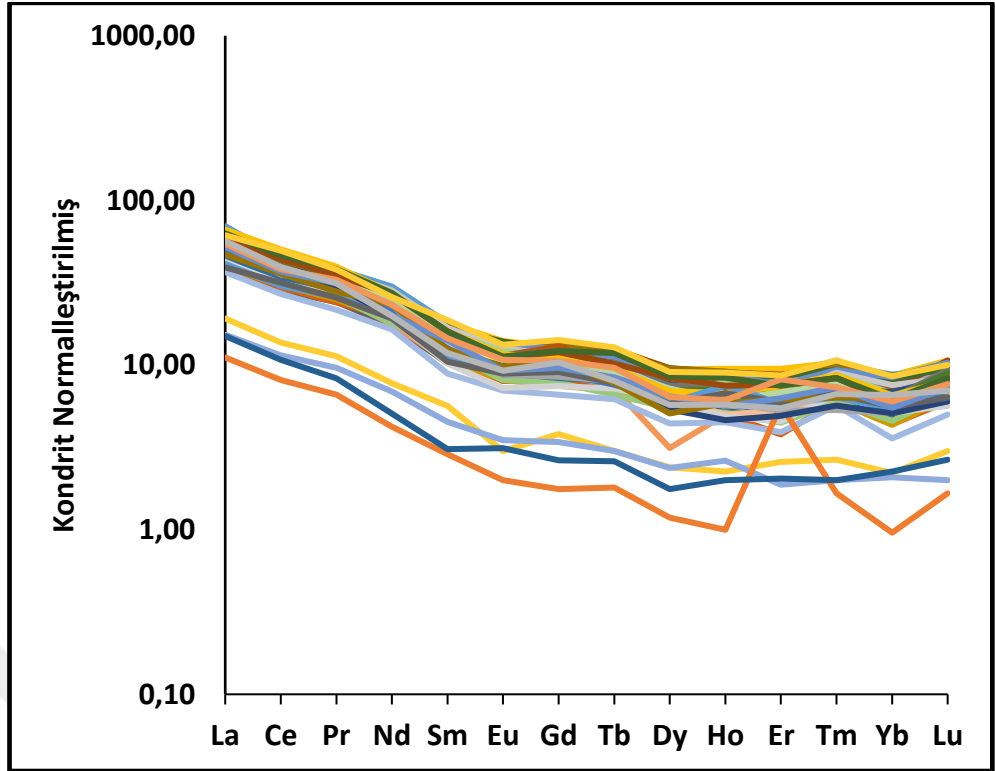
Samples	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣNTE	LNTE/HNTE	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Yb) _n	(Gd/Yb) _n	(La/Sm) _n
AP-31	16,4	32,9	3,9	13,3	3,0	0,6	2,6	0,4	2,5	0,5	1,4	0,2	1,4	0,2	79,5	7,5	0,7	0,9	7,9	1,5	3,6
AP-32	19,3	35,7	4,3	16,8	3,3	0,9	3,2	0,5	3,1	0,6	1,8	0,2	1,8	0,3	91,7	7,0	0,8	0,9	7,1	1,4	3,8
AP-33	20,9	38,6	4,6	16,1	3,3	1,0	3,3	0,6	3,0	0,7	1,8	0,3	1,8	0,3	96,2	7,2	0,9	0,9	8,0	1,5	4,0
AP-34	22,8	45,6	5,0	20,5	4,1	1,1	3,8	0,6	3,6	0,8	2,3	0,3	2,1	0,3	112,9	7,2	0,8	0,9	7,3	1,5	3,5
AP-35	25,1	42,8	5,0	21,3	4,2	1,0	4,0	0,6	3,5	0,7	2,1	0,3	2,1	0,3	112,9	7,3	0,7	0,8	8,0	1,5	3,9
AP-36	21,2	44,5	4,9	20,2	3,9	1,1	3,9	0,6	3,6	0,7	2,1	0,3	1,9	0,3	109,2	7,1	0,8	1,0	7,6	1,7	3,5
AP-37	16,1	34,3	3,9	17,2	3,2	0,8	3,2	0,4	3,1	0,5	1,6	0,2	1,3	0,2	86,0	7,1	0,8	1,0	8,3	2,0	3,3
AP-38	21,0	43,6	4,8	17,7	3,9	1,1	4,0	0,6	3,6	0,7	2,1	0,3	1,7	0,3	105,5	6,9	0,8	1,0	8,2	1,9	3,4
AP-39	14,0	26,7	3,1	12,3	2,4	0,7	2,5	0,4	2,1	0,5	1,5	0,2	1,2	0,2	67,7	7,0	0,9	0,9	8,0	1,7	3,8
AP-40	21,5	40,3	4,6	19,0	4,0	1,0	4,0	0,6	3,6	0,7	2,0	0,3	2,1	0,3	104,1	6,6	0,8	0,9	6,9	1,6	3,4
AP-41	18,3	35,7	4,1	14,8	3,4	0,9	3,2	0,5	3,0	0,6	1,6	0,2	1,6	0,3	88,0	7,1	0,8	0,9	7,7	1,6	3,5
AP-42	20,3	40,0	4,7	18,4	3,9	1,1	3,7	0,5	3,4	0,7	2,1	0,3	1,9	0,3	101,1	6,9	0,9	0,9	7,0	1,5	3,4
AP-43	21,0	41,1	4,7	17,3	3,8	1,1	3,8	0,6	3,4	0,7	1,8	0,3	2,0	0,3	101,8	6,9	0,8	0,9	6,9	1,5	3,5
AP-44	14,9	29,1	3,4	12,6	2,4	0,7	2,5	0,4	1,2	0,4	1,1	0,2	1,1	0,2	70,2	8,9	0,9	0,9	9,0	1,8	3,9
AP-45	18,9	37,9	4,3	16,4	3,1	0,9	3,2	0,5	3,0	0,6	1,5	0,2	1,5	0,2	92,2	7,6	0,8	0,9	8,4	1,7	3,9
AP-46	6,9	13,0	1,5	5,5	1,3	0,2	1,1	0,2	0,9	0,2	0,6	0,1	0,5	0,1	32,1	7,7	0,6	0,9	8,7	1,7	3,4
AP-47	14,3	27,8	3,4	13,3	2,9	0,8	2,6	0,4	2,4	0,5	1,3	0,2	1,3	0,2	71,3	7,1	0,9	0,9	7,5	1,6	3,2
AP-48	17,1	34,6	3,9	16,1	3,1	0,8	2,8	0,5	2,5	0,6	1,3	0,2	1,3	0,3	85,1	8,0	0,8	0,9	8,5	1,7	3,5
AP-49	15,7	29,7	3,4	13,3	2,9	0,8	2,7	0,4	2,3	0,5	1,3	0,2	1,3	0,2	74,7	7,4	0,9	0,9	8,4	1,8	3,5
AP-50	13,7	28,2	3,1	13,7	2,5	0,6	2,4	0,4	2,3	0,4	0,9	0,2	1,1	0,2	69,6	8,0	0,8	1,0	8,7	1,8	3,5
AP-51	16,0	32,1	3,6	15,6	3,1	0,9	3,0	0,4	2,7	0,6	1,4	0,2	1,4	0,2	81,2	7,2	0,9	0,9	7,4	1,7	3,4
AP-52	14,3	29,0	3,3	13,3	2,5	0,7	2,3	0,4	2,3	0,4	1,2	0,2	1,0	0,2	70,9	8,0	0,8	0,9	9,2	1,7	3,7
AP-53	20,2	39,2	4,3	17,1	3,3	0,9	3,4	0,5	2,8	0,6	1,5	0,2	1,5	0,2	95,6	8,0	0,8	0,9	9,2	1,8	3,9
AP-54	16,2	31,4	3,7	14,0	2,7	0,8	2,7	0,4	2,2	0,4	1,2	0,2	1,2	0,2	77,1	8,2	0,9	0,9	9,2	1,8	3,9
AP-55	5,5	10,9	1,3	4,9	1,0	0,3	1,0	0,2	0,9	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	27,2	7,1	0,8	0,9	7,3	1,6	3,4

Çizelge 4.7 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin nadir toprak elementleri konsantrasyonları (ppm olarak) (devam)

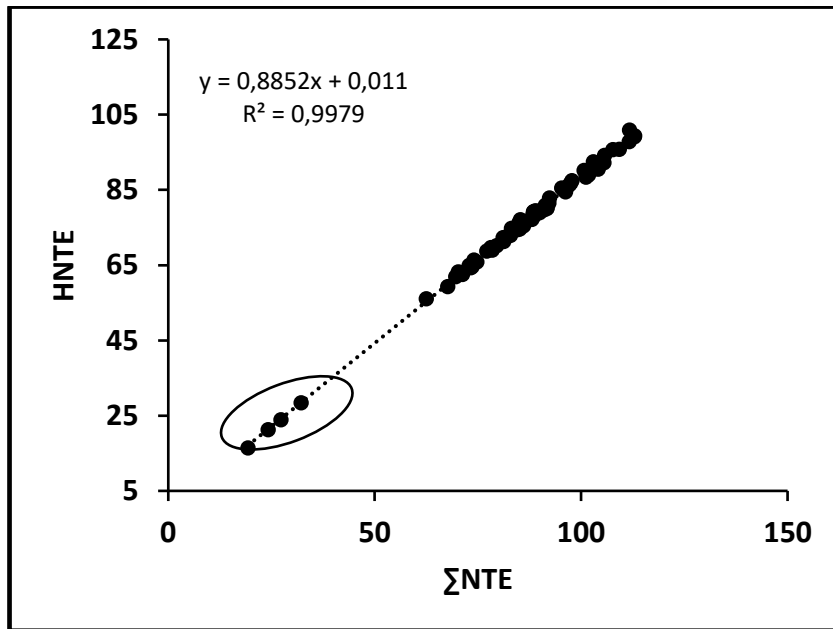
Samples	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣNTE	LNTE/HNTE	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Yb) _n	(Gd/Yb) _n	(La/Sm) _n
AP-56	19,9	39,0	4,6	18,9	3,5	0,9	3,5	0,5	2,9	0,5	1,5	0,2	1,3	0,2	97,4	8,1	0,8	0,9	9,9	2,1	3,7
AP-57	21,6	42,6	4,8	20,2	3,9	1,0	3,5	0,5	3,0	0,6	1,6	0,3	1,8	0,3	105,6	8,2	0,8	0,9	8,0	1,5	3,6
AP-58	18,5	36,8	4,3	15,9	3,5	0,9	3,3	0,5	2,8	0,6	1,6	0,2	1,6	0,2	90,6	7,4	0,8	0,9	7,9	1,7	3,4
AP-59	17,3	33,4	3,8	15,9	3,1	0,9	3,0	0,4	2,8	0,5	1,4	0,2	1,6	0,2	84,6	7,4	0,9	0,9	7,4	1,5	3,5
AP-60	18,7	35,4	4,4	16,9	3,6	1,0	3,5	0,5	3,2	0,6	1,8	0,3	1,6	0,2	91,7	6,8	0,8	0,9	7,7	1,7	3,3
AP-61	15,8	33,2	3,8	16,1	3,1	0,9	3,0	0,4	2,8	0,5	1,4	0,2	1,4	0,2	82,8	7,3	0,8	1,0	7,7	1,7	3,2
AP-62	18,3	34,7	4,0	16,8	3,3	0,9	3,2	0,4	2,9	0,5	1,6	0,2	1,5	0,2	88,5	7,4	0,8	0,9	8,2	1,7	3,6
AP-63	18,1	33,1	3,9	15,5	3,1	0,9	3,1	0,5	3,0	0,6	1,5	0,2	1,5	0,2	85,1	7,1	0,8	0,9	7,8	1,6	3,7
AP-64	18,1	34,0	3,9	17,5	3,4	0,8	3,2	0,4	2,7	0,5	1,6	0,2	1,5	0,2	88,2	7,5	0,7	0,9	8,0	1,7	3,4
AP-65	17,9	32,0	3,9	14,9	2,9	0,7	2,8	0,4	2,3	0,5	1,3	0,2	1,2	0,2	81,0	8,3	0,7	0,8	9,9	1,8	4,0
AP-66	17,5	34,8	4,1	15,9	3,4	0,8	2,9	0,4	2,7	0,5	1,4	0,2	1,5	0,2	86,2	7,8	0,8	0,9	8,0	1,6	3,3
AP-67	18,9	34,1	3,9	15,2	2,9	0,8	2,8	0,4	2,4	0,5	1,2	0,2	1,4	0,2	84,9	8,3	0,8	0,9	8,9	1,6	4,1
AP-68	18,6	35,5	4,1	16,4	3,1	0,8	2,9	0,4	2,8	0,5	1,4	0,2	1,5	0,2	88,4	8,0	0,8	0,9	8,4	1,6	3,8
AP-69	19,4	38,1	4,4	16,9	3,2	0,8	3,0	0,4	2,7	0,5	1,2	0,2	1,3	0,2	92,3	8,7	0,8	0,9	10,1	1,9	3,8
AP-70	16,3	32,0	3,7	13,4	2,8	0,8	2,9	0,4	2,5	0,5	1,5	0,2	1,3	0,2	78,5	7,3	0,8	0,9	8,1	1,7	3,8
AP-71	20,6	40,3	4,5	16,1	3,2	0,8	3,0	0,4	2,7	0,5	1,4	0,2	1,3	0,2	95,3	8,7	0,8	0,9	10,4	1,8	4,1
AP-72	16,0	30,7	3,4	12,8	2,8	0,7	2,3	0,3	2,1	0,4	1,1	0,2	1,1	0,2	74,0	8,6	0,8	0,9	9,7	1,7	3,7
AP-73	19,7	39,2	4,3	18,7	3,4	0,9	3,3	0,5	2,8	0,6	1,6	0,2	1,6	0,3	97,1	7,9	0,8	0,9	8,0	1,6	3,7
AP-74	17,8	38,8	3,8	15,0	3,4	0,9	3,9	0,5	2,6	0,7	1,6	0,2	1,5	0,3	91,0	7,1	0,8	1,0	8,2	2,2	3,4
AP-75	19,9	36,0	4,1	14,9	3,1	0,9	3,6	0,5	2,8	0,6	1,4	0,3	1,5	0,3	89,9	7,1	0,8	0,9	8,8	1,9	4,1
AP-76	18,4	36,0	3,9	16,9	3,1	0,8	2,8	0,4	2,4	0,5	1,4	0,3	1,4	0,2	88,4	8,4	0,8	0,9	9,0	1,7	3,8
AP-77	16,7	31,7	3,6	14,2	2,7	0,7	2,5	0,4	2,2	0,5	1,2	0,2	1,4	0,2	78,2	8,1	0,8	0,9	7,8	1,4	4,0
AP-78	21,1	41,1	4,5	16,5	3,4	0,8	3,2	0,5	2,7	0,6	1,4	0,2	1,5	0,3	97,7	8,4	0,8	0,9	9,5	1,7	4,0
AP-79	13,2	25,7	2,8	11,7	2,0	0,6	2,0	0,3	1,7	0,4	0,9	0,2	0,9	0,2	62,5	8,7	0,8	0,9	10,2	1,8	4,1
AP-80	18,6	33,8	4,0	16,0	3,0	0,7	2,6	0,4	2,4	0,4	1,3	0,2	1,3	0,2	84,9	8,6	0,8	0,9	9,5	1,6	4,0

Çizelge 4.7 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin nadir toprak elementleri konsantrasyonları (ppm olarak) (devam)

Samples	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣNTE	LNTE/HNTE	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Yb) _n	(Gd/Yb) _n	(La/Sm) _n
AP-81	15,1	29,8	3,5	13,6	2,3	0,6	2,2	0,4	2,3	0,4	1,1	0,2	1,2	0,2	72,9	8,1	0,8	0,9	8,2	1,5	4,1
AP-82	18,8	36,8	4,2	15,4	3,1	0,9	3,0	0,4	2,3	0,5	1,4	0,2	1,3	0,2	88,4	8,5	0,9	0,9	9,6	1,8	3,9
AP-83	21,3	42,7	4,7	19,4	3,5	0,9	3,3	0,5	2,7	0,5	1,6	0,2	1,5	0,2	102,9	8,8	0,8	0,9	9,8	1,8	3,8
AP-84	21,7	42,0	4,7	17,1	3,7	0,9	3,3	0,5	2,7	0,5	1,6	0,2	1,6	0,2	100,7	8,5	0,8	0,9	9,3	1,7	3,8
AP-85	17,1	34,1	3,9	15,0	2,9	0,7	2,7	0,4	2,3	0,6	1,3	0,2	1,6	0,2	82,9	8,0	0,8	0,9	7,3	1,4	3,8
AP-86	4,0	7,7	0,9	3,0	0,7	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	1,4	0,1	0,2	0,1	19,2	5,7	0,8	0,9	11,6	1,8	3,9
AP-87	18,8	34,4	4,0	16,5	2,6	0,7	2,5	0,4	2,0	0,5	1,3	0,2	1,2	0,2	85,2	9,4	0,8	0,9	10,3	1,7	4,5
AP-88	23,9	47,8	5,2	19,4	3,7	0,9	3,3	0,5	2,6	0,5	1,8	0,3	1,6	0,2	111,7	9,3	0,8	0,9	10,1	1,7	4,1
AP-89	14,8	28,7	3,4	14,3	2,6	0,7	2,7	0,4	2,2	0,6	1,4	0,2	1,3	0,2	73,6	7,1	0,8	0,9	7,6	1,7	3,6
AP-90	21,3	41,7	4,6	19,1	3,7	0,9	3,6	0,5	3,2	0,6	1,8	0,3	1,4	0,2	102,8	7,9	0,7	0,9	9,9	2,0	3,7
AP-91	18,6	34,6	3,9	14,1	2,8	0,7	2,8	0,4	2,0	0,4	1,2	0,2	1,2	0,2	83,1	8,9	0,8	0,9	10,2	1,8	4,2
AP-92	21,3	41,7	4,6	19,1	3,7	0,9	3,6	0,5	3,2	0,6	1,8	0,3	1,4	0,2	102,8	7,9	0,7	0,9	9,9	2,0	3,7
AP-93	14,1	30,1	3,3	13,6	2,4	0,7	2,7	0,4	2,2	0,5	1,4	0,2	1,3	0,2	73,3	7,1	0,8	1,0	7,0	1,6	3,7
AP-94	16,9	34,0	3,6	16,5	2,9	0,8	3,1	0,4	1,9	0,5	1,5	0,2	1,5	0,2	84,0	8,0	0,8	1,0	7,5	1,7	3,8
AP-95	5,4	10,2	1,1	3,6	0,7	0,3	0,8	0,1	0,7	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	24,2	7,3	1,0	0,9	6,7	1,2	4,9
AP-96	22,7	44,0	5,0	19,5	3,7	0,9	3,7	0,6	3,3	0,7	1,8	0,3	1,5	0,3	107,7	8,0	0,7	0,9	10,2	2,0	4,0
AP-97	18,7	35,2	4,1	14,2	3,2	0,7	2,9	0,4	2,5	0,5	1,5	0,2	1,3	0,2	85,6	8,0	0,7	0,9	9,4	1,7	3,7
AP-98	19,6	36,3	4,3	16,5	3,3	0,9	3,2	0,5	2,4	0,5	2,0	0,2	1,4	0,2	91,3	7,7	0,8	0,9	9,1	1,8	3,7
AP-99	20,4	37,4	4,1	14,1	2,7	0,7	3,1	0,4	2,2	0,5	1,3	0,2	1,6	0,2	88,9	8,4	0,8	0,9	8,6	1,6	4,8
AP-100	22,1	47,0	4,9	18,4	4,3	1,1	4,3	0,6	3,4	0,7	2,1	0,3	2,1	0,3	111,6	7,1	0,7	1,0	7,2	1,7	3,3
Ortalama	17,8	34,6	3,9	15,5	3,1	0,8	3,0	0,4	2,6	0,5	1,5	0,2	1,4	0,2	85,4	7,8	0,8	0,9	8,5	1,7	3,7
En düşük	4,0	7,7	0,9	3,0	0,7	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1	19,2	5,7	0,6	0,8	6,7	1,2	3,2
En yüksek	25,1	47,8	5,2	21,3	4,3	1,1	4,3	0,6	3,6	0,8	2,3	0,3	2,1	0,3	112,9	9,4	1,0	1,0	11,6	2,2	4,9



Şekil 4.6 Hançili formasyonunun bitümlü şeylleri için kondrit değerlerine normalleştirilmiş NTE oranları



Şekil 4.7 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri için HNTe-ΣNTE korelasyonu

4.5 XRD Analiz Bulguları

İncelenen örneklerin XRD kil analiz sonuçları çizelge 4.8’de paylaşılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar ve varlığı saptanan mineraller, ana oksitler ve iz element dağılımlarını dikkate alarak yapılmış olan yorumlamaları doğrular niteliktedir (Bölüm 4.2.1).

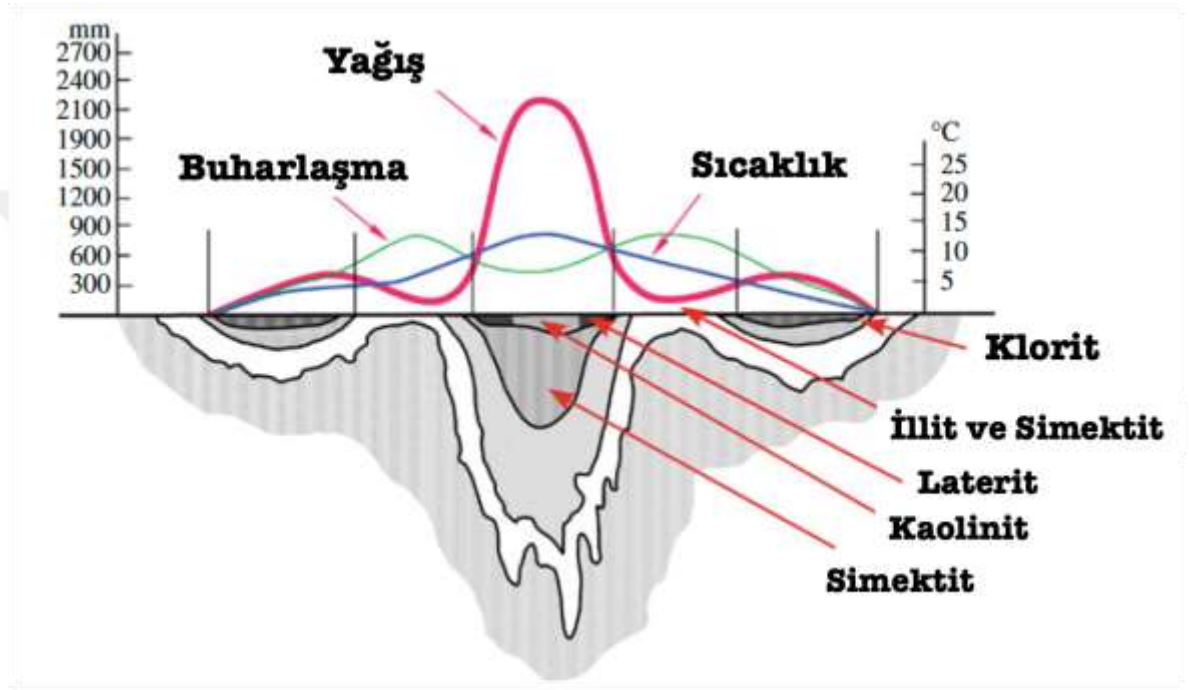
Çizelge 4.8 Hançili formasyonu bitümlü şeylerinin tüm kayaç XRD sonuçları (%)

Örnek	Simektit	İllit	Klorit	Kaolinit
31	30	62	0	8
34	77	13	0	10
37	75	18	0	7
42	77	12	0	11
46	23	64	0	13
53	40	51	0	9
56	62	23	0	15
65	55	33	0	12
67	76	14	0	10
72	62	28	0	10
79	71	21	0	8
81	53	39	0	8
83	68	17	0	15
85	65	20	0	15
87	34	52	0	14
90	70	15	0	15
94	59	32	0	9
98	40	45	0	15
Ort.	58	31	0	11

Bitümlü şeylerin kil fraksiyonu XRD sonuçlarına göre:

1. Örneklerdeki en baskın kil minerali türü simektit’tir. Simektit varlığı Bölüm 4.2.2’de jeokimyasal olarak tahmin edilmiştir. Feldispat minerallerinin günlenmesine ek olarak, simektit ve illit arasındaki negatif korelasyon simektitin illit mineralinin günlenmesi sonucunda da ortaya çıkmış olacağının bir göstergesi olabilir.
2. İllit ve kaolinit bütün örneklerde yaygındır. Yine jeokimyasal oranlarının kil oranının yüksek olduğu tahminini (bölüm 4.2.1) doğrulamıştır.

“3. Klorit genel olarak yüksek enlemlerde yüksek erozyon hızı altında oluşur. Smektit ve illit ise düşük yağış oranı veya yetersiz drenaj sistemi (yüksek K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} konstrasyonu) nedeniyle oluşur. Kaolinit ise nemli ortamlarda etkin bir drenaj sistemi olduğu zamanlarda oluşur (Şekil 4.8). Dönemsel olarak gözlemlenen kaolinit miktarındaki artış düşen yağmur miktarındaki periyodik değişkenliği göstermektedir. Daha sıcak ve kurak dönemlerde ise smektit ve illit baskın hale gelmiştir.



Şekil 4.8 Kıl mineralleri ve onların oluşum şartları (Bjørlykke 2015).

4.6 Organik Jeokimyasal Bulgular

Bitümlü şeyl, kerojen ve bitüm içeren ve şeyl petrolü üretmek için kullanılabilen kıl minerallerince zengin, algal organik maddece zengin tortul bir kayadır. Organik maddece zengin bu şeyller günümüzde ekonomik olarak faydalı görünüp inorganik açıdan da araştırılıyor. Önceki bölümde bu kayaçların inorganik özellikleri tartışılıp ve birçok açıdan çökelme havzasıyla ilgili bize sundukları bilgiler yorumlandı. Bu bölüm de ise olgunlaşmamış potansiyel kaynak kaya olarak sınıflandırılan bu şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri ve olası petrol kaynak kaya potansiyelleri incelenip çökelim ortamı hakkında ek yorumlar yapılmıştır.

4.6.1 Rock-Eval analizi

Bir keşif havzasında petrol kaynak kaya potansiyelini değerlendirmek için 3 ana faktör dikkate alınır: 1. Toplam organik karbon miktarı (%TOC), 2. Organik madde tipi, 3. Organik maddenin olgunluk seviyesi.

Rock-Eval pirolizi, potansiyel kaynak kaya (bir havzanın düşük enerjili derin kısımlarında biriken koyu renkli ince taneli tortular) olarak kabul edilen kaya örneklerini taramak için uzun zamandır etkili ve düşük maliyetli bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemi kullanarak, kaya numunelerinin sadece toplam organik karbonunu belirlemekle kalmayıp, aynı zamanda organik maddesinin türü ve olgunluk düzeyi de yorumlanabilir. Hançili Formasyonuna ait incelenen 41 adet bitümlü şeyl kayaç örneğinin piroliz analizi sonuçları çizelge 4.9 de sunulmuştur.

Çizelge 4.9 Hançili Formasyonu bitümlü şeyl örneklerinin Rock-Eval piroliz ve kararlı karbon izotop analizi sonuçları (Vosoughi Moradi vd., 2016).

	Rock-Eval piroliz verileri					Hesplanan parametreler				
	%TOC	S ₁	S ₂	S ₃	Tmax	HI	OI	PI	S ₂ /S ₃	δ ¹³ C _{org}
AP-31	6,082	0,270	34,69	1,580	434	571	26	0,01	21,960	TE
AP-33	1,51	0,121	1,44	1,030	429	96	69	0,08	1,400	TE
AP-34	0,611	0,021	0,32	1,070	382	52	175	0,06	0,300	TE
AP-35	0,675	0,020	0,29	0,650	425	43	97	0,07	0,450	TE
AP-37	7,573	0,160	8,45	2,580	439	112	34	0,02	3,280	-27.1
AP-41	3,62	0,166	12,12	0,870	436	337	24	0,01	13,930	-29.6
AP-42	1,333	0,060	1,16	0,610	427	87	46	0,05	1,900	TE
AP-44	3,544	0,263	12,54	0,690	432	354	19	0,02	18,170	TE
AP-46	6,375	0,580	39,28	1,20	434	617	19	0,01	32,730	-29.3
AP-47	4,073	0,520	19,32	0,500	431	475	12	0,03	38,640	TE
AP-50	3,263	0,370	17,57	0,480	429	539	15	0,02	36,600	TE
AP-51	2,873	0,62	11,83	0,290	432	412	10	0,05	40,790	TE
AP-53	13,311	1,253	90,55	1,050	438	680	8	0,01	86,240	TE
AP-56	6,121	0,633	38,5	0,992	438	629	16	0,02	38,890	TE
AP-57	2,266	0,223	8,24	0,394	431	365	17	0,03	21,130	TE
AP-59	3,566	0,313	14,79	0,495	433	415	14	0,02	30,180	-29.1
AP-62	2,794	0,334	13,62	0,656	433	488	23	0,02	20,950	TE

Çizelge 4.9 Hañçili Formasyonu bitümlü şeyl örneklerinin Rock-Eval piroliz ve kararlı karbon izotop analizi sonuçları (Vosoughi Moradi vd., 2016) (devam)

	Rock-Eval piroliz verileri					Hesplanan parametreler				
	%TOC	S ₁	S ₂	S ₃	T _{max}	HI	OI	PI	S ₂ /S ₃	δ ¹³ C _{org}
AP-63	2,633	0,195	11,5	0,397	433	437	15	0,02	29,490	TE
AP-65	6,122	0,931	47,22	0,238	431	772	4	0,02	205,30	TE
AP-67	1,872	0,30	6,93	0,189	428	371	10	0,04	38,500	TE
AP-68	2,291	0,282	9,57	0,701	432	418	31	0,03	13,670	TE
AP-70	6,973	0,793	50,38	0,252	437	723	4	0,02	201,520	TE
AP-72	8,21	1,010	67,28	0,254	441	820	3	0,01	269,120	-32.6
AP-76	6,042	0,573	43	0,157	434	712	2	0,01	286,670	TE
AP-78	2,551	0,325	12,73	0,080	428	499	3	0,02	159,130	TE
AP-79	9,542	0,891	69,68	0,442	436	730	5	0,01	158,360	TE
AP-80	4,272	0,539	21,7	0,34	433	508	7	0,02	72,330	TE
AP-81	7,931	0,858	62,74	0,268	438	791	3	0,01	241,310	-29.9
AP-82	7,974	1,183	68,24	0,655	434	856	8	0,02	104,980	TE
AP-83	12,165	0,676	102,2	1,772	442	840	15	0,01	57,740	TE
AP-84	5,154	0,610	34,62	0,511	434	672	10	0,02	67,880	TE
AP-85	12,353	1,70	90,22	1,110	435	731	9	0,02	81,280	TE
AP-86	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	-29.1
AP-87	3,413	0,481	15,21	0,480	426	446	14	0,03	31,690	TE
AP-89	4,527	0,422	27,57	0,943	433	610	21	0,02	29,330	TE
AP-90	5,438	0,585	35,12	0,825	432	647	15	0,02	42,830	TE
AP-93	3,769	0,414	21,39	0,456	429	569	12	0,02	47,530	TE
AP-94	9,868	0,743	71,37	0,688	438	724	7	0,01	104,960	-29.6
AP-97	6,789	0,736	49,69	0,299	435	733	4	0,01	171,340	TE
AP-98	13,913	4,677	111,02	0,980	410	798	7	0,04	113,290	TE
AP-99	10,660	1,889	74,52	1,479	434	699	14	0,02	50,690	TE
AP-100	5,340	0,770	27,71	1,657	436	519	31	0,03	16,790	TE
Average	5,59	0,67	35,52	0,74	431,51	534,07	21,41	0,02	73,25	TE
Min	0,61	0,02	0,29	0,08	382	43	2	0,01	0,30	TE
Max	13,91	4,67	111,02	2,58	442	856	175	0,08	286,67	TE

TE: Tayin edilemedi.

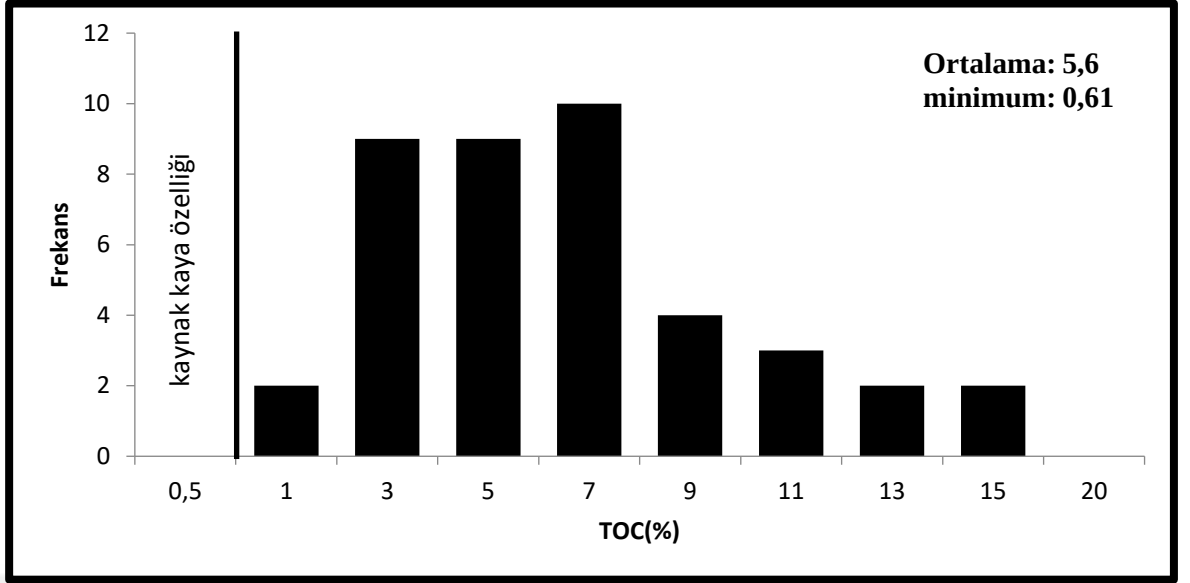
4.6.1.1 Toplam organik karbon (%TOC)

Çeşitli araştırmalar, kayaların organik karbon içeriğinin, bu kayaçların biriktiği çökelme ortamının özelliklerine göre değiştiğini göstermektedir; bunların en önemlileri su sütunundaki birincil organik üretkenlik seviyesi, tortu-su ara yüzeyindeki redoks koşulları ve sedimantasyon hızıdır. Birincil organik üretkenliğin çoğu, güneş ışığının kolayca nüfuz edebileceği, besinlerin (fosfat ve nitrat gibi) bol olduğu ve çözünmüş oksijen miktarının yeterli düzeyde ($>1\text{ml/l}$) olduğu denizlerde su kolonunda meydana gelir.

Üretilen organik maddenin çoğu fotosentez ile oksik koşullarda (esas olarak solunum, bakteri aktivitesi nedeniyle) CO_2 'ye mineralize olurken, biyolojik faktörler daha az etkili olduğu için organik maddenin büyük bir kısmı oksijen seviyesinin çok düşük olduğu anoksik koşullarda ($\text{O}_2 < 0.2\text{ml/l}$) korunur.

Sedimantasyon hızı, üretilen organik maddenin oksik ortamlarda korunmasında önemli bir rol oynarken, indirgen koşullar altında organik madde konsantrasyonunu seyrelterek %TOC değerini olumsuz etkiler. Kısacası, çeşitli araştırmacılar tarafından Sedimentlerin organik maddece zenginliği açısından en önemli faktörün anoksi olduğu, ardından birincil verimlilik ve sedimantasyon hızının geldiğine inanılmaktadır.

Bir kaynak kayayı değerlendirmek için ortalama %TOC bilgisi yeterli değildir ve daha güvenilir değerlendirme için histogramlar kullanılır (Şekil 4.9). Hançili formasyonundan alınan 41 adet bitümlü kaya örneğinin %TOC değerleri %0,61-13,9 (ortalama %5,6) arasında değişmekte olup, Tissot and Welte (1984), Jarvie (1991), Peters ve Cassa (1994)'e göre sırasıyla zengin, yeterli ve çok iyi ve mükemmel olarak sınıflandırılmaktadır (Çizelge 4.10).



Şekil 4.9 TOC değerine dayanarak kaynak kaya potansiyelinin sınıflandırılması

Çizelge 4.10 Toplam organik karbon sınır değerlerine göre kaynak kaya potansiyeli

Tissot ve Welte (1984)		Jarvie (1991)		Peters ve Cassa (1994)	
%TOC (wt %)	Kaynak Kaya Kalitesi	%TOC (wt %)	Kaynak Kaya Kalitesi	%TOC (wt %)	Kaynak Kaya Kalitesi
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 İyi
				>4,0	Mükemmel

4.6.1.2 Organik madde tipi

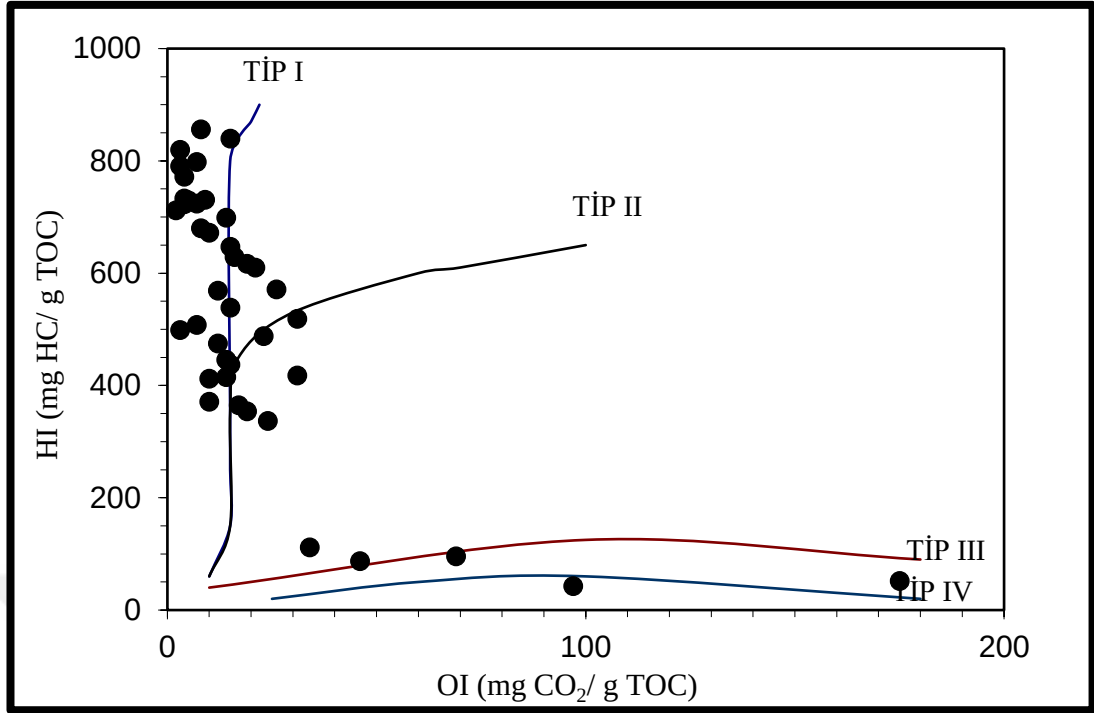
Rock-Eval S₂, mevcut olgunluk aşamasında kerojenin termal olarak parçalanmasıyla üretilen hidrokarbon miktarını temsil eder ve kaynak kaya potansiyelinin makul bir değerlendirmesini sağlar. Bir kayanın kaynak potansiyeli, içindeki dağılan kerojenin Hidrojen elementi bileşiminin ve özellikle de H/C oranının bir fonksiyonudur. Rock-Eval pirolizi (S₂/ %TOC) ile ölçülen Hidrojen İndeksi (HI) ile kerojenin H/C'si arasında iyi bir korelasyon olduğundan (Bordenave, 1993), genellikle kerojeni sınıflandırmak ve kerojeni

üreten organik öncüleri yorumlamak için kullanılır. Bordenave'ye (1993) göre, Tip I kerojen nadirdir ve esas olarak planktonik kalıntıların bakteriler tarafından yoğun bir şekilde yeniden işlendiği göl ortamlarında birikir. Bu tip kerojen hidrojen zengin ($H/C > 1,5$) olup oksijen fakirdir ($O/C < 0,1$). Yoğun alifatik zincirlere sahiptir ve genellikle Botryococcus ve Tosmomites gibi tatlı su alglerinden oluşmaktadır. Çoğunlukla anoksik koşullar altında deniz plankton artıkları tip II kerojene katkıda bulunur. Tip II kerojen denizel plankton ve daha az oranda da karasal spor, polen ve bitki reçinelerinden oluşur. Bu tür kerojen, 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. Türettiği petrol naftanik ve aromatik bileşenlerce zengindir. Tip II kerojen, öksinik (serbest H_2S dolaşımı) koşullar altında ve kıtanın kenarından uzakta birikirse, havzaya metal girişinin az olduğu durumlarda serbest kükürtün metal sülfidleri oluşturamadığı hallerde kükürt organik yapıya bağlanarak ve TipII-S adı verilen özel bir kerojen tipinin oluşumuna yol açabilir. Tip III, delta gibi karasal ortamlarda biriken kara bitkisi döküntülerinden oluşur. Bu kerojen en az H/C ve en fazla O/C oranına sahip olup genellikle ıslak ve kuru gaz (metan) türetirler.

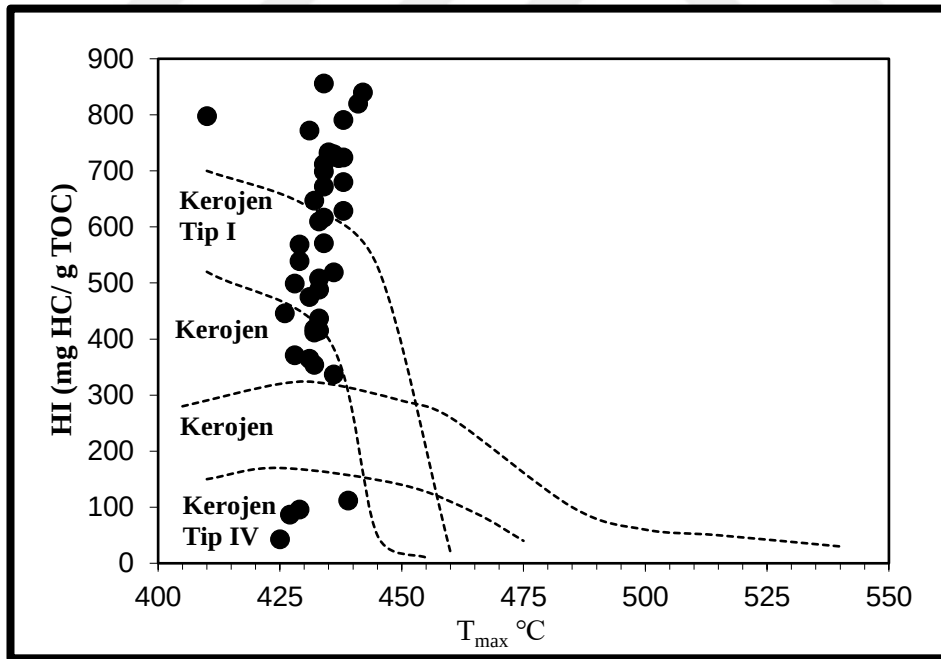
Bu çalışmada, organik madde (kerojen) tipi Van Krevelen (1993) tarafından geliştirilen HI-OI (Şekil 4.10), Hunt (1995) ve Mukhopadhyay vd. (1995) tarafından geliştirilen Hidrokarbon Tip İndeksi (S_2/S_3 oranı) (Çizelge 4.9 ve 4.11) kullanılarak belirlendi.

Çizelge 4.11 S_2 , S_2/S_3 ve HI değerine göre organik madde tipi ve kaynak kaya potansiyeli (Peters ve Cassa 1994)

S_2 (mg HC/g kayaç)	HI (mg HC/g %TOC)	S_2/S_3	Türetilen hidrokarbon tipi	Kaynak Kaya Kalitesi	Kerojen Tipi
$< 2,5$	< 50	< 1	inert	Zayıf	IV
2,5-5,0	50-200	1,0-5,0	gaz	Orta	III
5,0-10,0	200-300	5,0-10,0	gaz/petrol	İyi	II/III
10,0-20,0	300-600	10,0-15,0	petrol	Çok İyi	II
> 20	> 600	> 15	petrol	Mükemmel	I



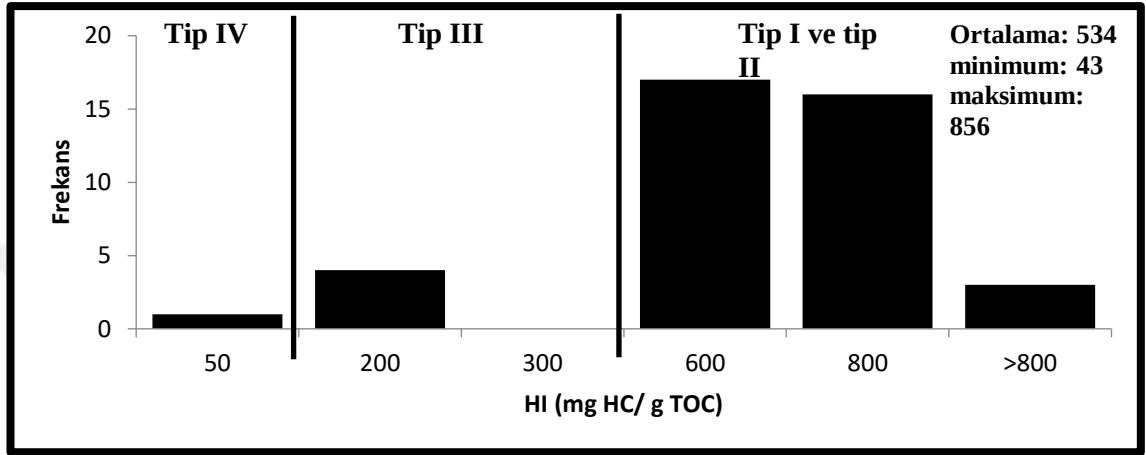
Şekil 4.10 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait HI-OI grafiği



Şekil 4.11 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait HI-Tmax diyagramı

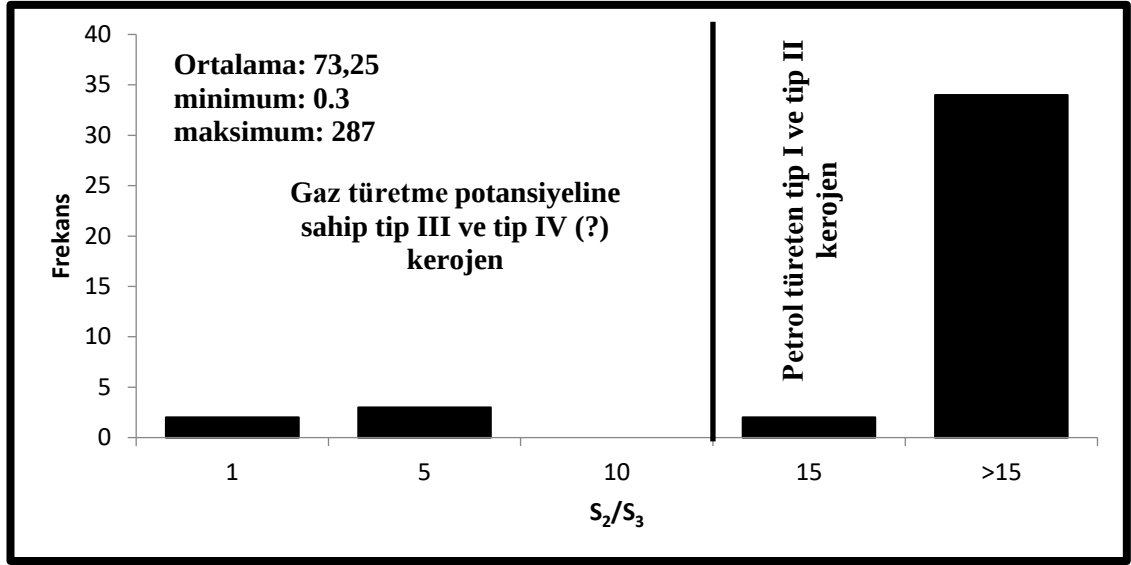
Tip I algal kerojen en yüksek hidrojen içeriğine sahipken, Tip III kerojen en düşük hidrojen içeriğine sahiptir. Sonuç olarak, yüksek bir HI değeri, kerojende çok yüksek

petrol potansiyeli anlamına gelir, ancak olgunlaşma faktörünün yanı sıra %TOC değerleri de dikkate alınmalıdır. Haççili Formasyonundan alınan örneklerin önemli çoğunluğunun, HI-OI ve HI-Tmax grafiğine göre Tip I ve II kerojene sahip olduğu tanımlanmaktadır (Şekil 4.12 ve 4.13). Ayrıca örneklerin büyük bir kısmının HI değerinin 600 ve üzeri olduğu Şekil 4.12’de gözlenmektedir.



Şekil 4.12 Haççili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait HI histogram grafiği

S₂/S₃ oranı 10'dan büyük olan petrol kaynak kaya örnekleri (Peters ve Cassa, 1994) petrole eğilimli (Tip I ve II) olarak sınıflandırılır ve bu durum, çalışılan örneklerde S₂ ve HI değerleri kullanılarak baskın kerojen türü hakkında yapılan yorumu destekler niteliktedir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait S_2/S_3 histogram grafiği

Rock-Eval pirolizi ile analiz edilen numunelerden Ap-33, Ap-34, Ap-35 ve Ap-42'nin HI, S_2 , S_2/S_3 ve %TOC değerleri bitümlü şeyl kayaları için çok düşük olan aykırı (uç) değerlerdir. Bu örneklerin sahada kömür tabakalarıyla ardaşıklı olarak çökeldiği gözlenmiştir. Bu durum zaman zaman çökeltme ortamına akarsular vasıtasıyla taşınan karasal kaynaklı odunsu OM'den kaynaklı olduğunu göstermektedir.

Organik Petrografik Çalışmalar: Çoğunlukla tortulardaki organik madde heterojendir. Petrol potansiyeli ise organik maddenin türü, miktarı, taşınma ve depolanma sırasındaki değişim, katojenez ve termal olgunlaşma ile belirlenir. Rock-Eval piroliz analizi, verimli ve uygun maliyetli olmakla birlikte, organik maddenin heterojenliğine duyarlı değildir ve karmaşık bir bileşen yelpazesinden değerlerin ortalamasını alır. Bu nedenle petrol endüstrisinde organik maddenin cinsi hakkında daha doğru yorumlar yapabilmek için Rock-Eval piroliz gibi tarama yöntemlerine ek olarak optik yöntem de kullanılmaktadır. Optik yöntemler, araştırmacıların organik maddenin bileşenlerini karmaşıklıklarındaki gözlemlerine, mikrofauna, polen, sporlar vb. gibi öncüllerini belirlemelerine ve çökeltim ortamı şartlarını görmelerine olanak tanır. Optik yöntemler ayrıca daha ileri kimyasal analizler için belirli bileşenlerin izolasyonuna da izin verir (Bordenave vd. 1993).

Organik bileşenler mikroskopta alttan ve üstten aydınlatmalı olarak iki tip mikroskop altında incelenirler. Altan aydınlatmalı mikroskoplarda denizel/gösel olanlar algal ve amorf, karasal olanlar ise otsu, odunsu ve kömürsü olarak adlandırılırlar. Üstten aydınlatmalı mikroskoplarda ise organik maddeler liptinit, vitrinit ve inertinit olarak üç ana grupta adlandırılırlar. Kömürlerin mikroskopik bileşenlerine maseral denir. Önceleri kömür petrografları tarafından kullanılan bu mesareller günümüzde petrol arama çalışmalarında organik jeokimyacılar tarafından da kullanılmaktadır. Ana maseral grupları genetik özellikleri ile birlikte Çizelge 4.12'de sunulmaktadır (Teichmüller, 1989).

Çizelge 4.12 Organik maddece zengin olan kayalarda baskın görünen maseral türleri

Grup	Maseral	Özellikler
Vitrinit	Telinit Kolinit	Hücre Duvarı Amorf
Liptinit	Sporinit Cutinit Suberinit Resinit Alginit Bituminit	Spor ve polen Kütikül Mantar Reçinler Yosun Amorf alg kalıntıları
İnertinit	Fuzinit Makrinit Mikrinit	oksitlenmiş hücre duvarı oksitlenmiş amorf jel petrol parçalanmasının kalıntıları

Bu çalışmada, piroliz analizine ilaveten organik petrografik çalışmalar ile de (12 adet örnekte) organik materyalin türü ve olgunluğu araştırılmıştır. Hançili Formasyonu'ndan alınan bitümlü şeyl örneklerinin organik petrografik sonuçları, ağırlıklı olarak alglerden türeyen şekilli (liptinit) veya şekilsiz (amorf/AOM) organik maddeden oluşan bir organik madde topluluğunu tanımlıyor. İki örnek (AP-37 ve AP-41) yüksek oranlarda odunsu malzeme gösterse de genel olarak incelenen örneklerde vitrinit ve inertinitin çok az miktarda olduğu görünmektedir (Çizelge 4.13).

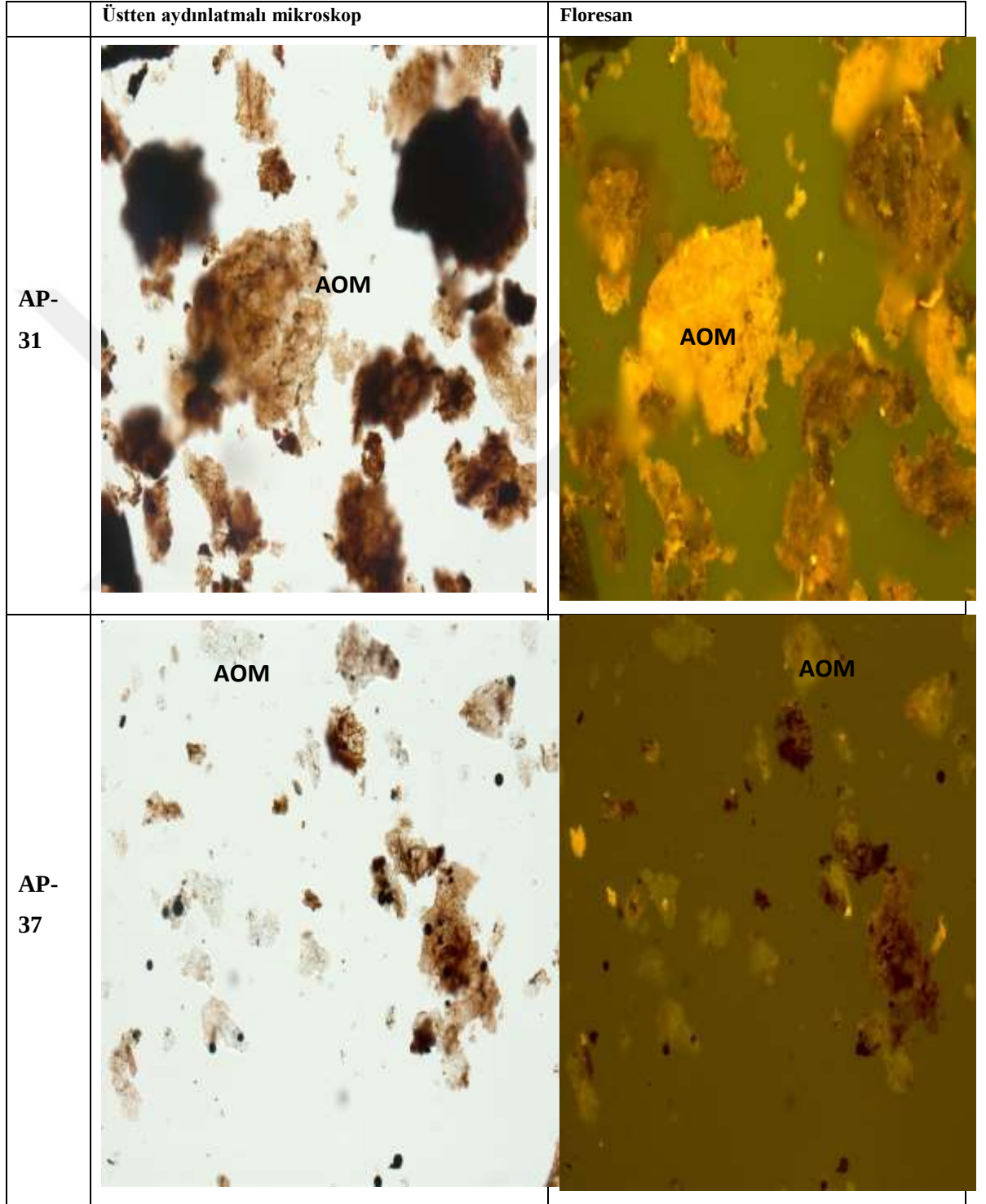
Çizelge 4.13 Hançili formasyonu bitümlü şeylllerine ait organik petrografik sonuçlar

Örnek	SCI	AOM	Liptinit	Vitrinit	İnertinit
AP 31	Hesaplanamadı	100	-	-	-
AP 37	Hesaplanamadı	40	10	50	-
AP 41	3-4 arası	20	50	20	-
AP 46	3-4 arası	85	10	5	-
AP 53	2-3 arası	90	10	-	-
AP 59	3-4 arası	5	85	10	-
AP 72	2-3 arası	90	10	-	-
AP 79	2-3 arası	90	10	-	-
AP 81	3-4 arası	90	10	-	-
AP-82	3-4	90	10	0	0
AP-94	2-3	85	10	5	0
AP-100	3-4	95	5	0	0

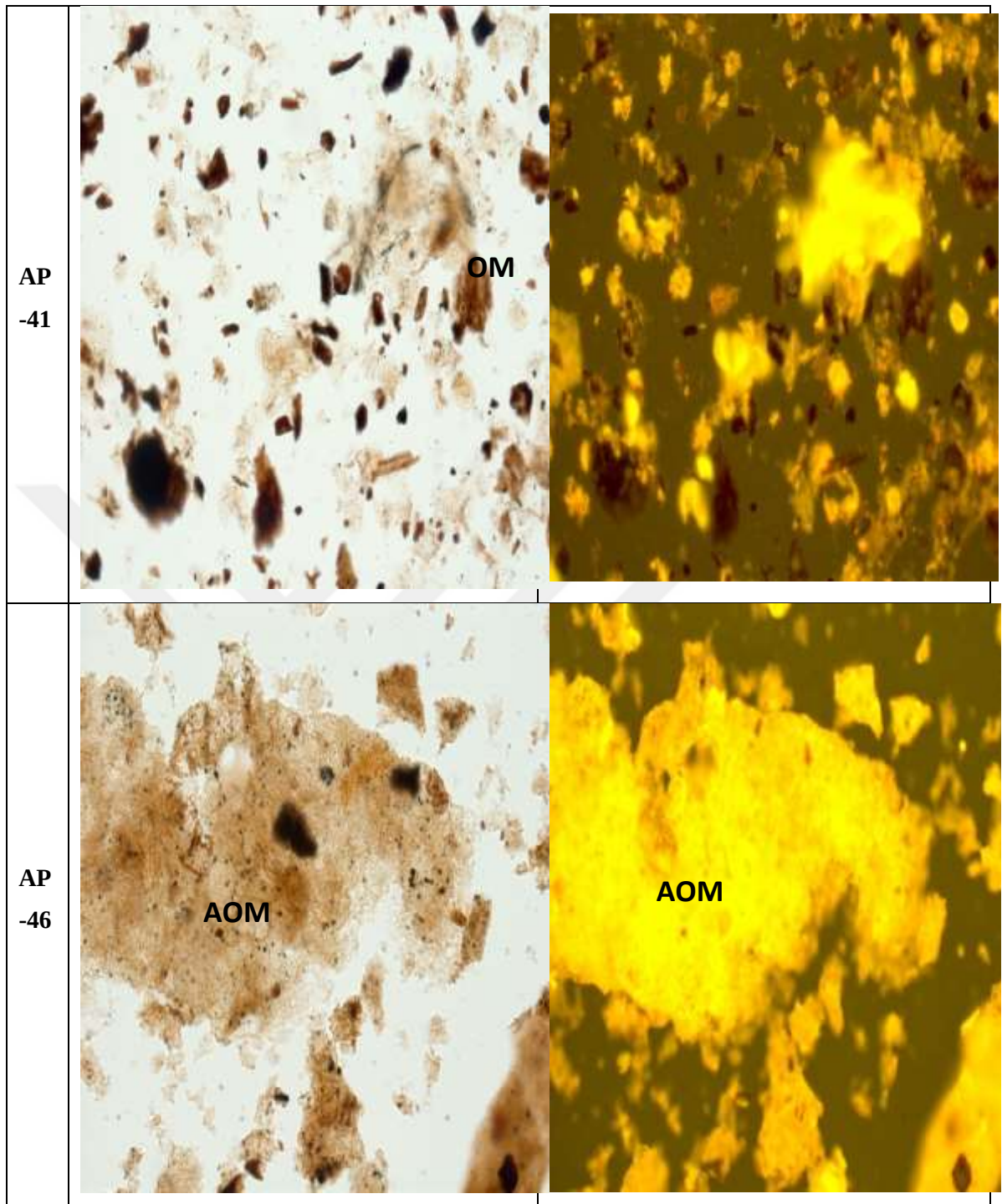
AOM'nin genellikle denizel algol bileşenlerin bir bozunma ürünü olduğu varsayılır ve floresansındaki azalma genellikle artan oksidasyonla (yani daha fazla karasal girdi) ilişkilidir (Tyson, 1995; Mendonça Filho et al., 2010; Pacton et al., 2011). Floresan tekniği mikroskopa monte edilmiş bir floresan kaynağından, örnek üzerine gönderilen floresan ışığının yansıtılması özelliğine dayalıdır ve yine görsel olarak test edilir. Hidrojence zengin organik maddeler fakir olanlara göre daha fazla hidrokarbon türetme potansiyele sahiptirler ve bunlar floresan ışık altında açık sarı-turuncu tonlarda renk verirler. Bu tip organik maddeler ağırlıklı olarak amorf veya algal organik maddeden oluşurlar. Dolayısıyla bu teknik, organik maddenin hidrokarbon oluşturma kapasitesinin test edilmesine yönelik olmakla beraber bir anlamda krojen tip tayini amacına da hizmet etmektedir.

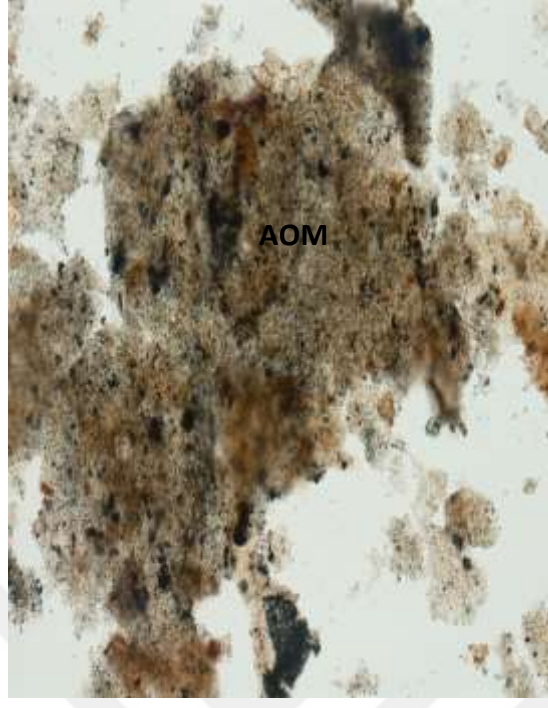
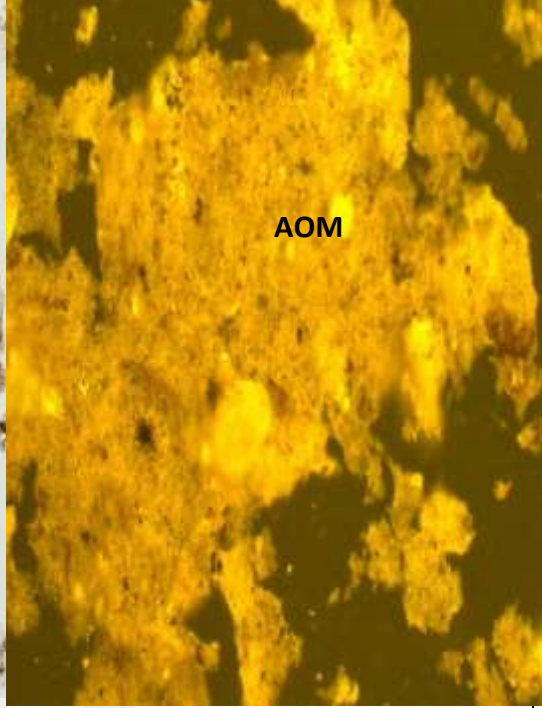
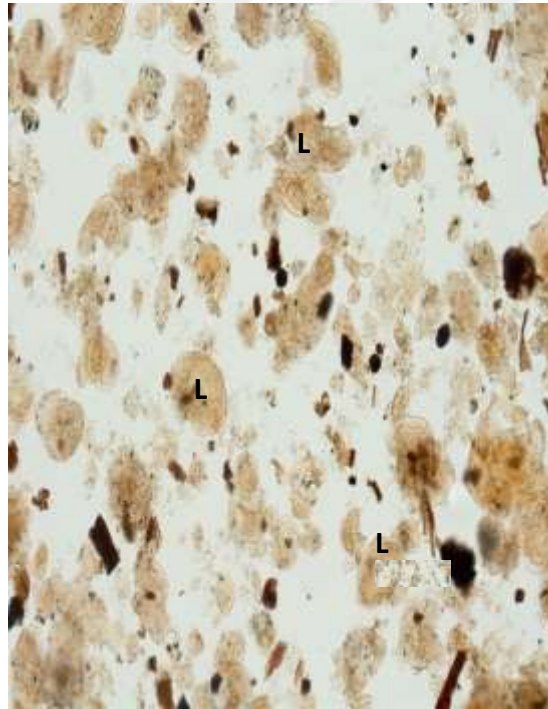
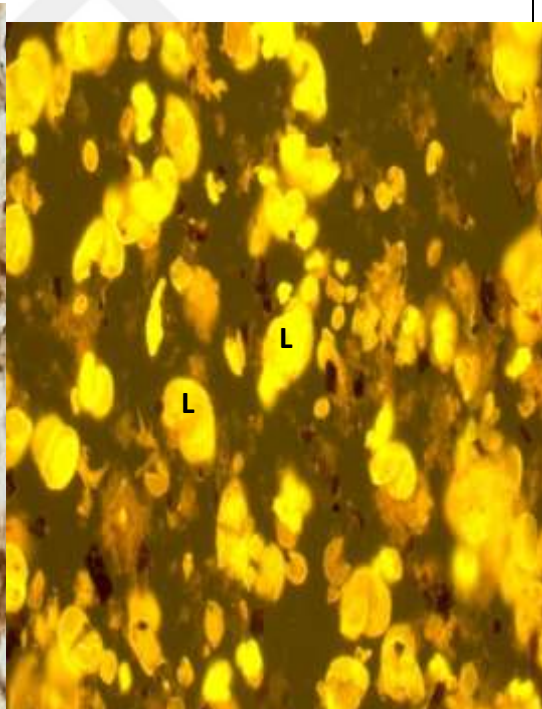
Farklı örneklerde yapılan organik madde parçacıklarının floresan araştırmaları (Şekil 4.14), AOM'nin çoğunluğunun, piroliz sonuçlarıyla uyumlu olarak, petrol türetmeye eğilimli malzemelerin (Tip I ve II kerojen) göstergesi olarak kabul edilen güçlü bir floresan sergilediğini göstermektedir. Bazı örneklerin (özellikle AP-37 ve AP-41) HI

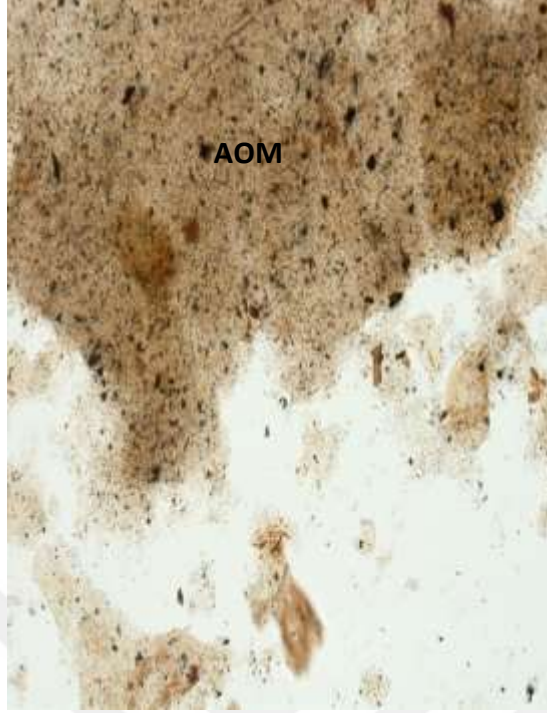
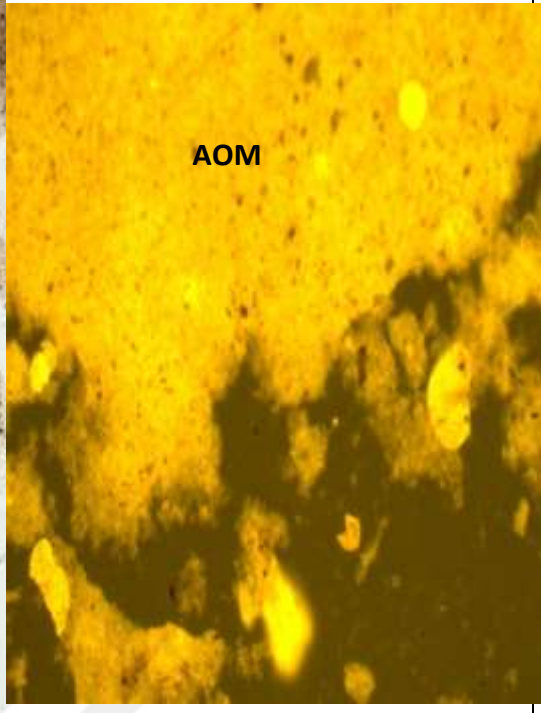
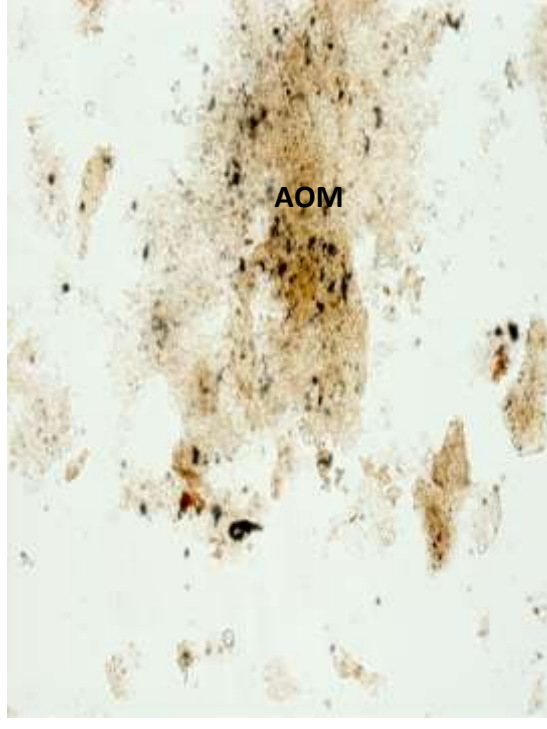
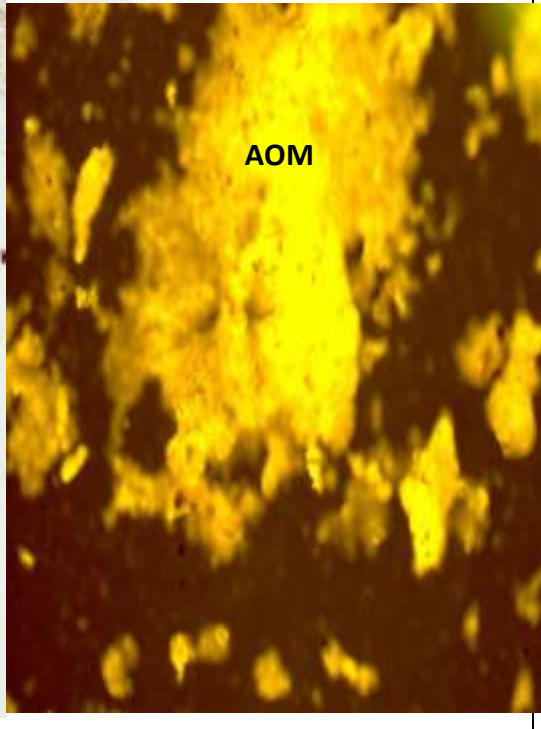
değerindeki düşüşün, Hançili bitümlü şeylinin çökelişi sırasında odunsu malzeme girişindeki artıştan kaynaklandığı göstermektedir.

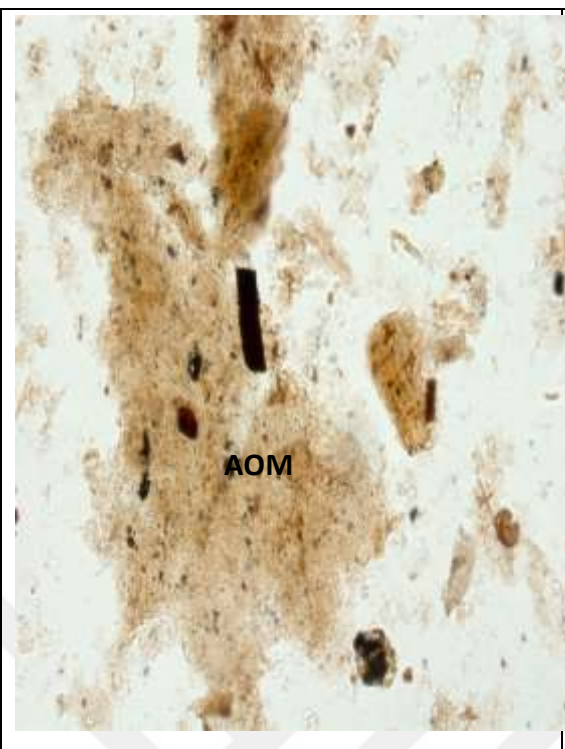
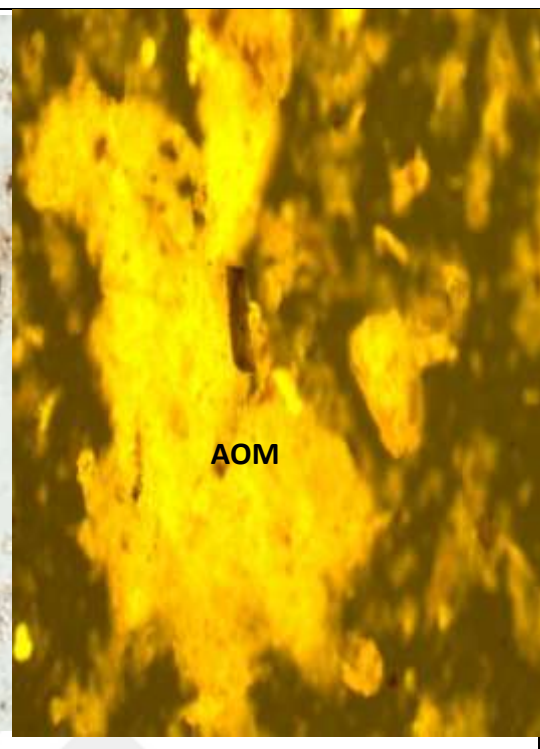
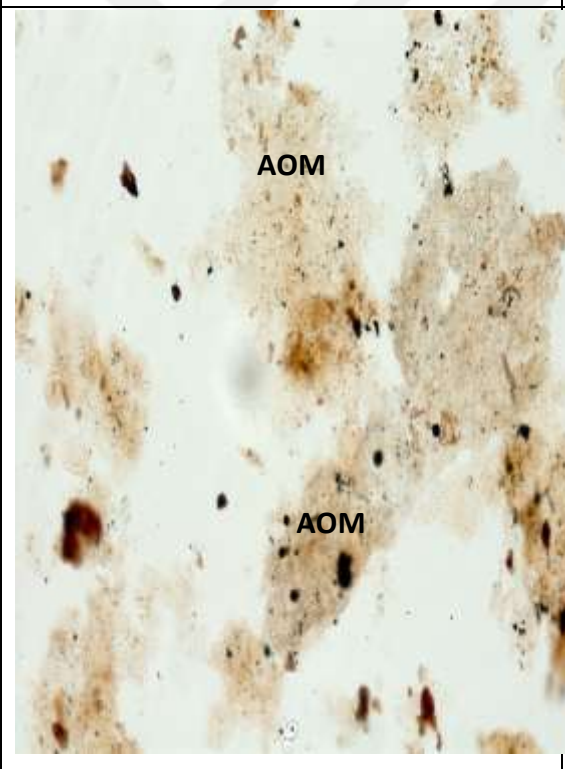
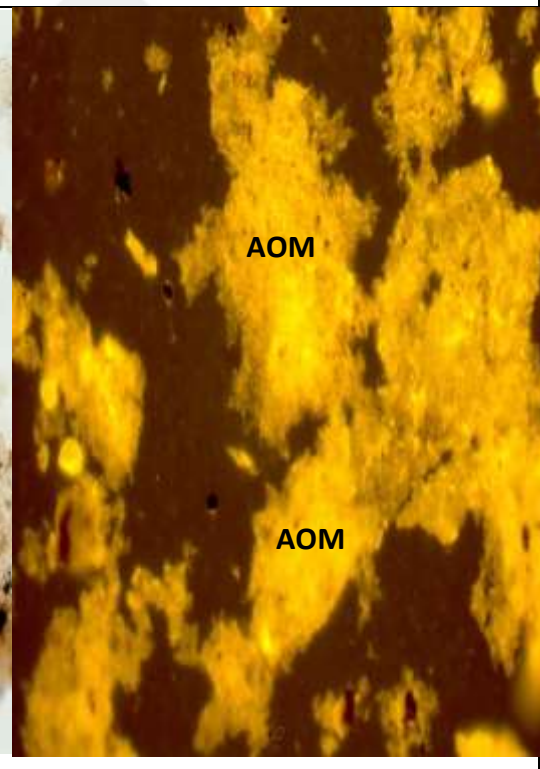


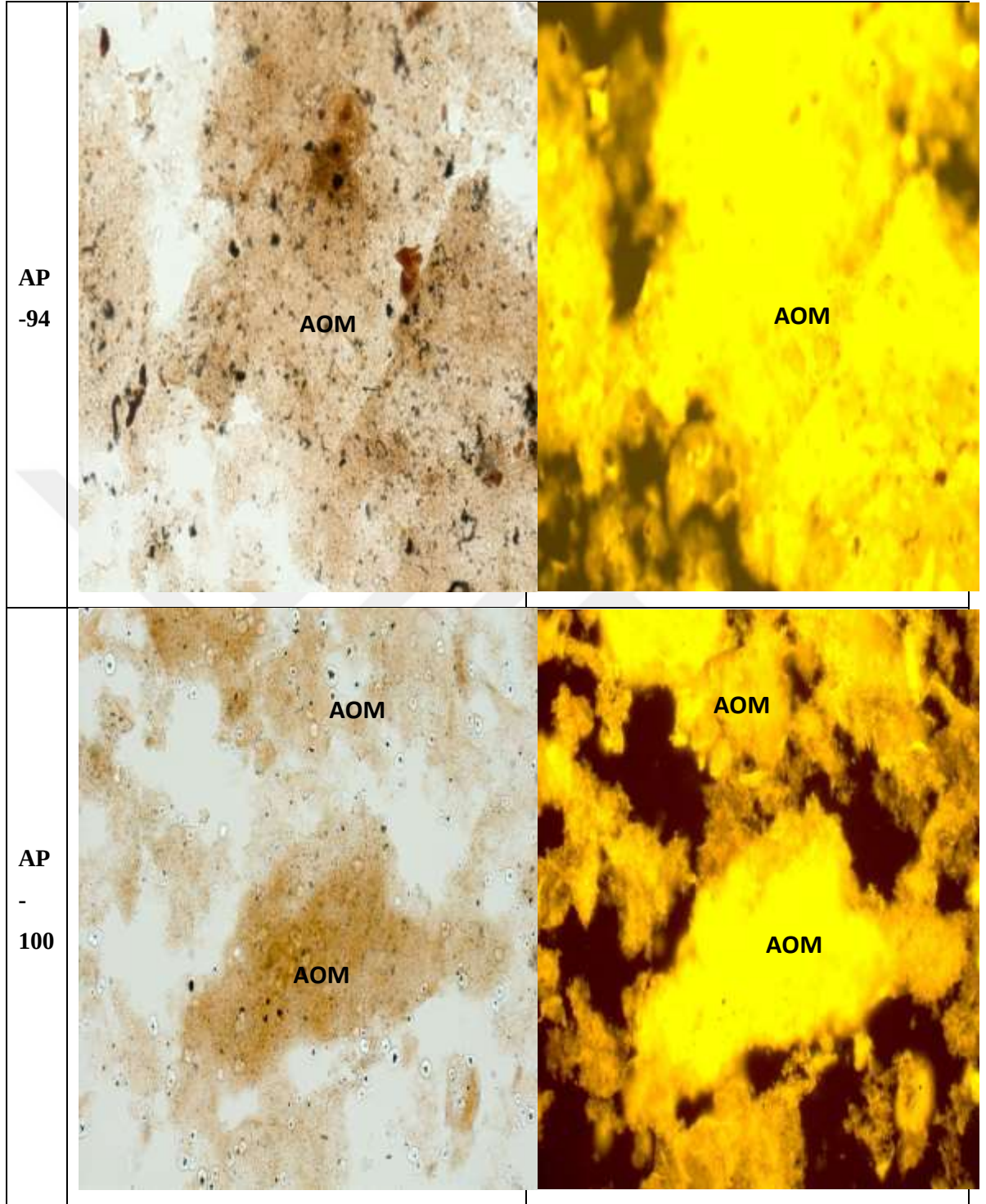
Şekil 4.16 Hançili Formasyonu'ndan alınan bitümlü şeyl örneklerinin fotomikrografları (AOM: Amorf organik madde; OM: Odunsu madde; L: Liptinite)



AP -53	 AOM	 AOM
AP -59	 L	 L

AP -72	 AOM	 AOM
AP -79	 AOM	 AOM

AP -81	 AOM	 AOM
AP -82	 AOM AOM	 AOM AOM



Şekil 4.14 Hañçili Formasyonu'ndan alınan bitümlü şeyl örneklerinin fotomikrografları (AOM: Amorf organik madde; OM: Odunsu madde; L: Liptinite) (devan)

Görüntüler, iletilen beyaz ışık ve floresan modu (sağ sütun) (toplam büyütme 500*) kullanılarak yakalandı.

Hançili Formasyonundan alınan örneklerin organik fraksiyonunun görünüm ve floresan özelliklerine dayanarak, örneklerdeki amorf organik materyal amorfizasyon (yani bakteriyel bozunma) işlemiyle bozunmuş alg kökenlidir. Bu süreç klasik olarak su kolonundaki organik maddenin remineralizasyonu olarak da tanımlanmıştır (Pacton vd. 2011). Optik analizler Hançili formasyonu bitümlü şeyllerin Tip I ve II kerojenden oluştuğunu ve amorf organik maddenin hidrojen zengin olduğunu, bazı örneklerde (AP-37 ve AP-41) saptanan düşük hidrojen indeksinin yüksek odunsu (vitrit) maseral miktarıyla ilişkili olduğunu doğrulamaktadır.

Numunelerin organik fraksiyonunun ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) kararlı karbon izotopik bileşiminin sonuçları (Çizelge 4.9), AOM'nin kökeni hakkında yukarıda belirtilen sonucu desteklemektedir (daha fazla ayrıntı bölüm 4.6.4'te verilmiştir).

4.6.1.3 Organik maddenin ısısal olgunluğu

Organik jeokimyasal değerlendirmelerde yalnızca %TOC ve kerojen türü değerlerine dayanarak kaynak kaya potansiyeli hakkında yorum yapmak risklidir. Bunların dışında, kerojenin olgunluk safhası da potansiyel bir kaynak kayanın petrol türetip türetmeyeceği ile ilgili bilgi vermektedir.

Sedimentlerin gömülmesi sırasında, kerojen olgunluğun etkisiyle yavaş yavaş daha küçük hidrokarbonlara, resin ve asfaltene (NSO'lar) ve aromatik hidrokarbonlar gibi yüksek moleküler ağırlıklı ürünlere ve bir makromoleküler kalıntıya dönüştürülür. Diyajenez, Katajenez ve Metajenez bu kinetik geçişin üç aşamasıdır.

Diyajenez, genellikle 60°C ile 70°C arasındaki sıcaklıklara karşılık gelen bir derinlik bölgesinde su, karbon monoksit, karbon dioksit ve Karbonil gibi diğer oksijenli moleküllerin küçük miktarlardaki kaybıyla başlar. Bu aralıkta organik moleküler yapıdaki OI değeri ciddi bir şekilde azalır.

Katajenez, ortalama 60°C sıcaklık değerlerinde başlar, daha derin kısımlarda hidrokarbon formundaki hidrojenin kaybı hızlanır bu süreçte önce ağır petrol, ardından daha hafif hidrokarbonlar, kondensat ve son olarak kuru gaz oluşur. Katajenezi takiben, sıcaklıklar 170°C yi aştığında son bulur ve havzanın daha derin bölgelerinde Metajenez meydana gelir ve bu da artık kerojenin aromatik kafesinin grafitik bir yapıya doğru yeniden yapılandırılmasına neden olur. Bu aşamada sadece kuru gaz olarak adlandırılan metan ve hidrojen sülfür üretilir.

Bu çalışmada Espitalié vd. (1984) tarafından geliştirilen üretim indeksi (PI) ile Espitalié vd. (1985), Peters ve Cassa (1994) tarafından geliştirilen $T_{max}(^{\circ}C)$ ve Peters ve Cassa (1994) tarafından geliştirilen üretim indeksi (PI) ve $PI-T_{max}$ diyagramları organik maddenin olgunluğunu belirlemek için kullanıldı.

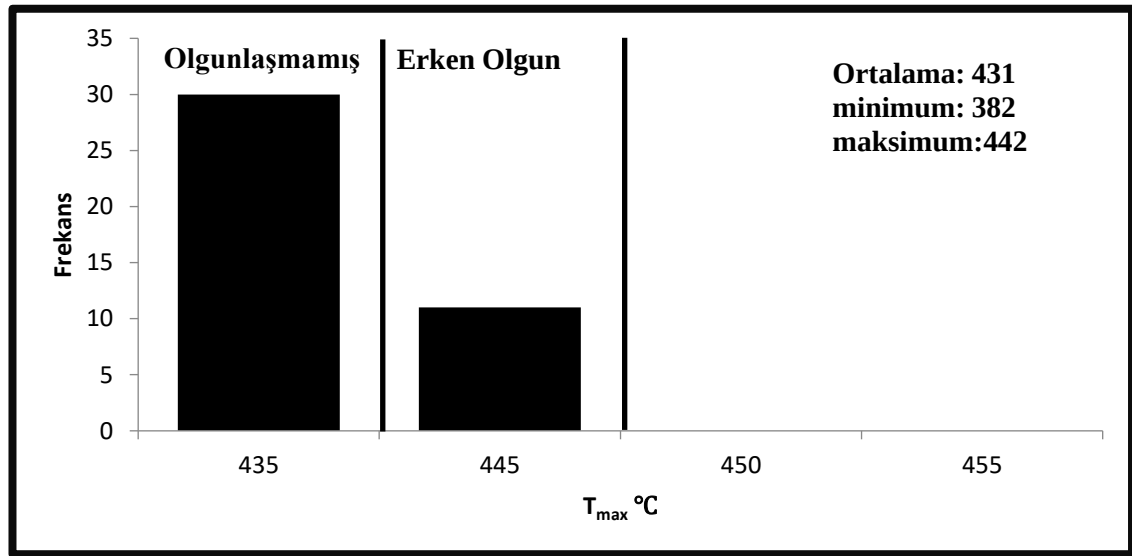
S₂ pikinin zirveye ulaştığı sıcaklık, T_{max} , organik maddenin termal olgunluğunun bir fonksiyonu olarak değişir. Olgun organik maddenin pirolizlenmesi daha zordur çünkü daha yoğundur ve daha fazla aktivasyon enerjisi veya sıcaklığı gerektirir. Sonuç olarak, olgunluk seviyesi yükseldikçe T_{max} yükselir. Tip I ve II kerojenler, Tip III kerojenlerden daha basit moleküler yapılara sahiptir, bu da özellikle Tip I kerojenler için daha küçük bir petrol penceresi ve sıcaklık aralığı anlamına gelir. Tip III Kerojen ise daha karmaşık bir bileşime sahiptir ve termal dönüşümünü tamamlamak için daha geniş bir sıcaklık aralığına ihtiyaç duyar.

Petrol oluşumu, Tip I kerojen için 440 santigrat derecelik bir T_{max} sıcaklığı ile başlar. T_{max} 445°C ye ulaştığında, kerojenin çatlaması hızlı bir şekilde gerçekleşir ve kerojenin neredeyse tamamı petrole dönüştürülür. Tip II'de petrol oluşumunun başlangıcı 435 °C T_{max} 'a karşılık gelir ve kerojenin çoğu 455°C de sıvı petrole dönüşür. 455°C ile 470°C T_{max} değerleri ıslak gaz ve kondensat bölgeleriyle ilgilidir. Tip III kerojen, T_{max} değeri 435°C ye ulaştığında önce kondensat petrol akabinde ıslak gaz üretmeye başlar ve T_{max} 465°C yi aştığında ise kuru gaz üretilir (Çizelge 4.14).

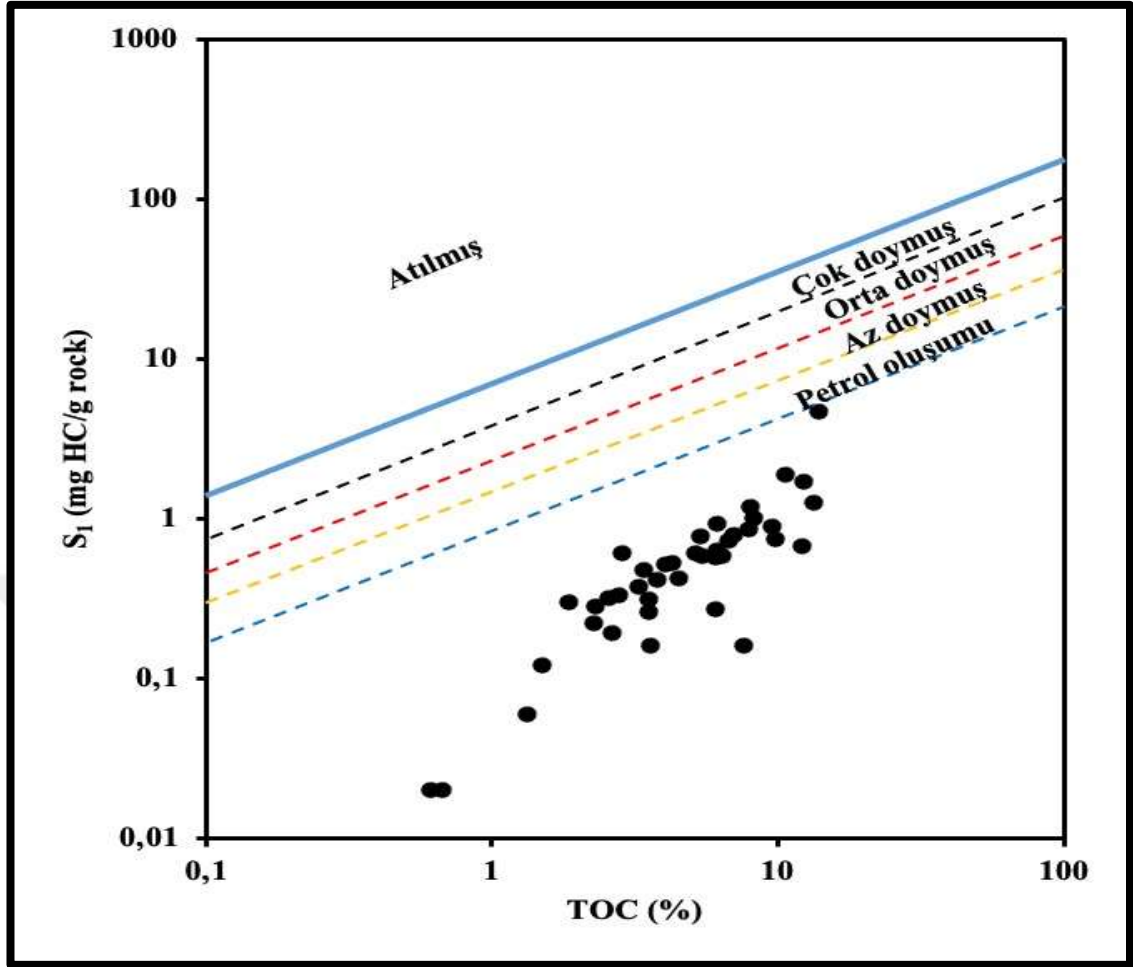
Çizelge 4.14 Çesitli araştırmacılara göre kerojenlere ait olgunlaşma dereceleri (Espitalié vd. 1984, Espitalié vd. 1985, Peters ve Cassa 1994)

Espitalie vd. (1984)		Peters ve Cassa (1994)		T _{max} (°C), Espitalie vd. (1985)				
T _{max} (°C)	Olgunluk Derecesi	T _{max} (°C)	Olgunluk Derecesi	Tip I	Tip II	Tip II-S	Tip III	Olgunluk Derecesi
<430	Olgunlaşmamış	<435	Olgunlaşmamış	< 440	<430	<425	<435	Olgunlaşmamış
430-460	Petrol Penceresi	435-445	Erken Olgun	440-448	430-460	525-450	435-465	Petrol Penceresi
>460	Gaz Penceresi	445-450	Orta-geç Olgun	>448	>	>450	>465	Gaz Penceresi
		>450	Aşırı Olgun					

T_{max}'ın 382°C olduğu bir numune (AP-34) hariç, Hançili formasyonu bitümlü şeylllerine ait diğer numunelerin T_{max} değerleri 410 ile 442°C (ortalama 431°C) arasındadır. Bu durum numunelerin olgunlaşmamış-erken olgunlaşma aralığında olduğunu gösterir (Şekil 4.15). AP-31 örneğindeki çok az S₂ değeri T_{max} değerinin güvenilirliğini etkilemiştir. Bu yorum, Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden petrol türemediğini gösteren S₁'e karşı %TOC (Şekil 4.16) grafiği ile desteklenmektedir (Jin and Sonnenberg, 2012).

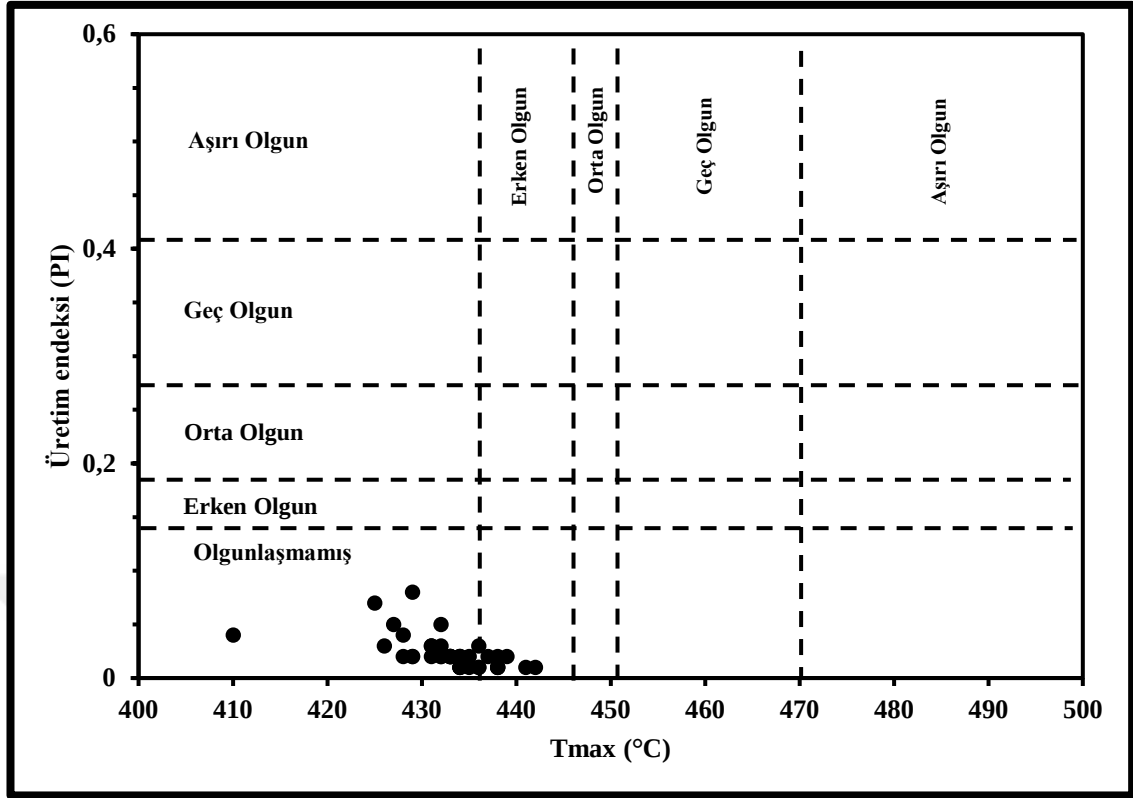


Şekil 4.15 Hançili formasyonu bitümlü şeylllerine ait T_{max} değerlerinin histogram dağılımı



Şekil 4.16 Hançili formasyonu bitümlü şeylllerine ait S1'e karşı TOC grafiği (Hunt, 1995).

Üretim endeksi (PI), $S_1/(S_1 + S_2)$ oranı olarak tanımlanır. Bu oran, göç sürecinin olmadığı durumlarda güvenilir bir olgunluk parametresi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Bordenave vd. 2009; Peters vd. 2005). Bu numunelerin PI değerleri (Çizelge 4.9) 0,1'den düşüktür (0,01 ile 0,08 arasında değişir), bu da numunelerin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 Hançili formasyonu bitümlü şeylllerine ait Tmax'a karşı PI grafiği (Aralıklar Peters vd. (2005) aittir).

Spor Renk İndeksi (SCI) bir başka iyi bilinen olgunluk göstergesidir (Marshall, 1991). Açık tonlardan koyu tonlara spor rengi değişiklikleri termal olgunlaşma ile ilişkilidir ve tortul kayalarda termal olgunluk tayini için güvenilir bir yöntem sağlar. Hançili Formasyonu'nun bitümlü şeyl örneklerinde, incelenen sporların çoğunluğu, olgunlaşmamış ila erken olgun aşamasına karşılık gelen sarı ila sarımsı-turuncu bir renge sahiptir (SCI ~ 2-4; Çizelge 4.13). Bu yorum, Rock-Eval piroliz analizlerinden elde edilen çıkarımlarla uyumludur.

4.6.2 Gaz kromatografik incelemeler

Bitüm (S_1), ince taneli tortul kayalarda kloroform veya diklorometan gibi organik çözücüler içinde çözülen, çökme veya termal olgunluk ile kayadan elimine edilemeyen doğal organik bileşenleri temsil eden organik bir malzemedir (Noble 1991). Genel olarak, özütün hacmi ve bileşimi, organik fasiyes, çökeltme ortamı, termal olgunlaşma ve doğal

özütlenebilir organik maddenin (bitüm) dışarı atılma derecesi tarafından belirlenir (Bordenave 1993).

Ekstraksiyon analizinde, bir solvent damıtma cihazı kullanılarak bitümlü şeylden bitüm ekstrakte edilir ve GC ve GC-MS analizi için doymuş hidrokarbonlar ve aromatikler ayrı ayrı toplanır.

Bu araştırmada 4 adet bitümlü şeyl numunesi (AP-46, AP-53, AP-65 ve AP-72) üzerinde ekstraksiyon analizi yapılmıştır ve sırasıyla 856, 2289, 1175 ve 2646 ppm özüt elde edilmiştir (Çizelge 4.15)

Çizelge 4.15 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait ekstraksiyon ve GC sonuçları

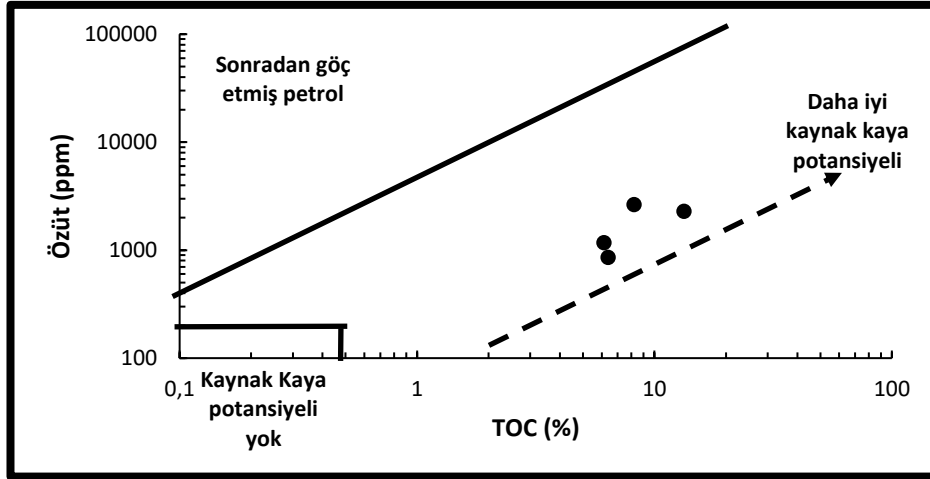
Örnek	Bitüm (ppm)	Pr/nC17	Ph/nC18	Pr/Ph	CPI-2 (philippi, 1965)	OEP-1 (Scalan ve Smith, 1970)	TAR (Bourbonniere ve Meyers, 1996)
AP-46	856	2,28	11,86	0,25	2	2,98	3,33
AP-53	2289	2,26	27,34	0,15	2,4	3,7	2,72
AP-65	1175	2,16	22,9	0,1	2,96	3,1	6,44
AP-72	2646	2	47,54	0,06	1,98	2,15	6,43

$CPI-2 = (2nC_{29}) / (nC_{28} + nC_{30})$ CPI: Carbon Preference Index

$OEP-1 = (nC_{21} + 6nC_{23} + nC_{25}) / (4nC_{22} + 4nC_{24})$ OEP-1: Odd to Even Predominance

$TAR = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})$ TAR: Terrigenous/Aquatic Ratio

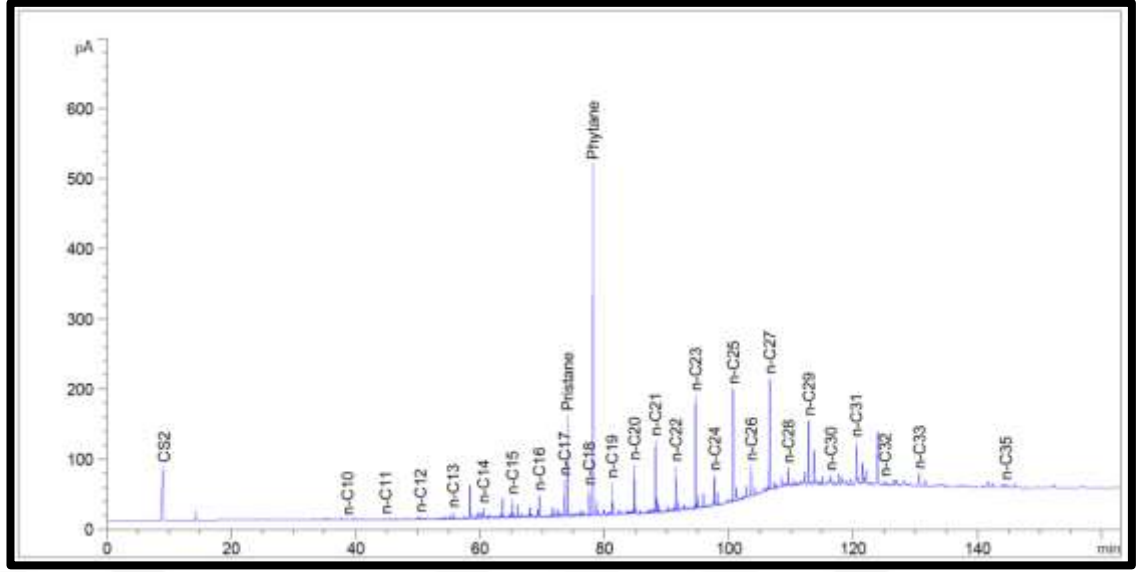
Örneklerden elde edilen özüt miktarını %TOC değerleriyle karşılaştırdığımız zaman alınan özütün tamamının yerli olduğu ve kayaçların çok iyi bir kaynak potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.18).



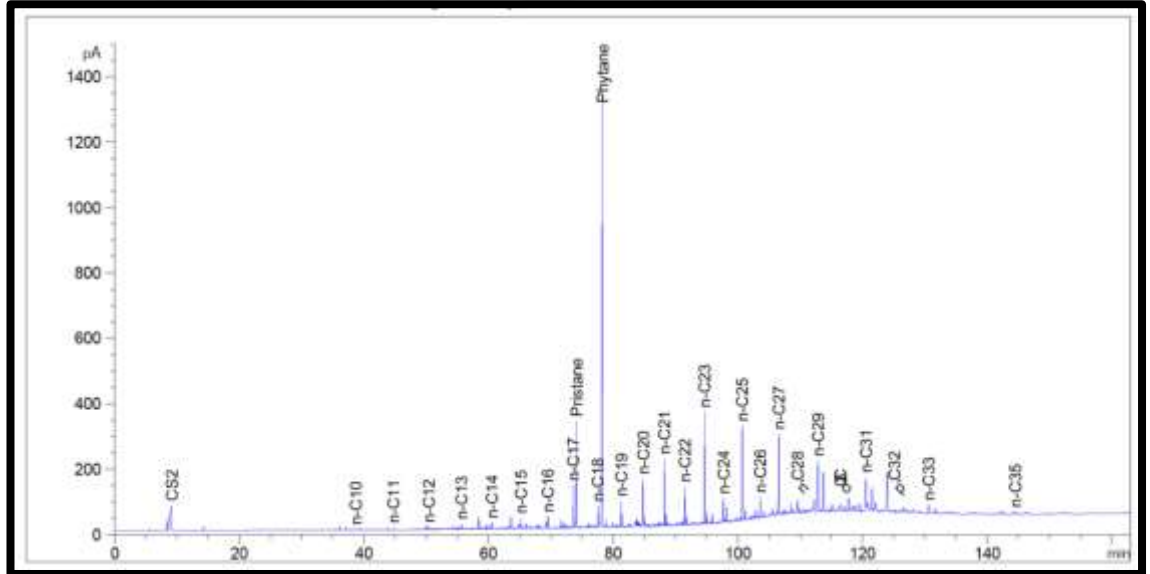
Şekil 4.18 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri için %TOC-Özüt(ppm) grafiği
İncelenen numunelerdeki özütün yerli olduğunu gösteren TOC'ye karşı özüt grafiği

Doymuş hidrokarbon fraksiyonu, bir alev iyonizasyon detektörü (FID) ile donatılmış gaz kromatografına enjekte edilir. Gaz kromatogramındaki hidrokarbonların genel dağılımının yanı sıra n-alkanlar, izoprenoidler ve steranlar ve terpanlar gibi bazı önemli biyolojik belirteçler gibi belirli bileşenlerin varlığı, yokluğu ve göreceli bolluğu araştırılır.

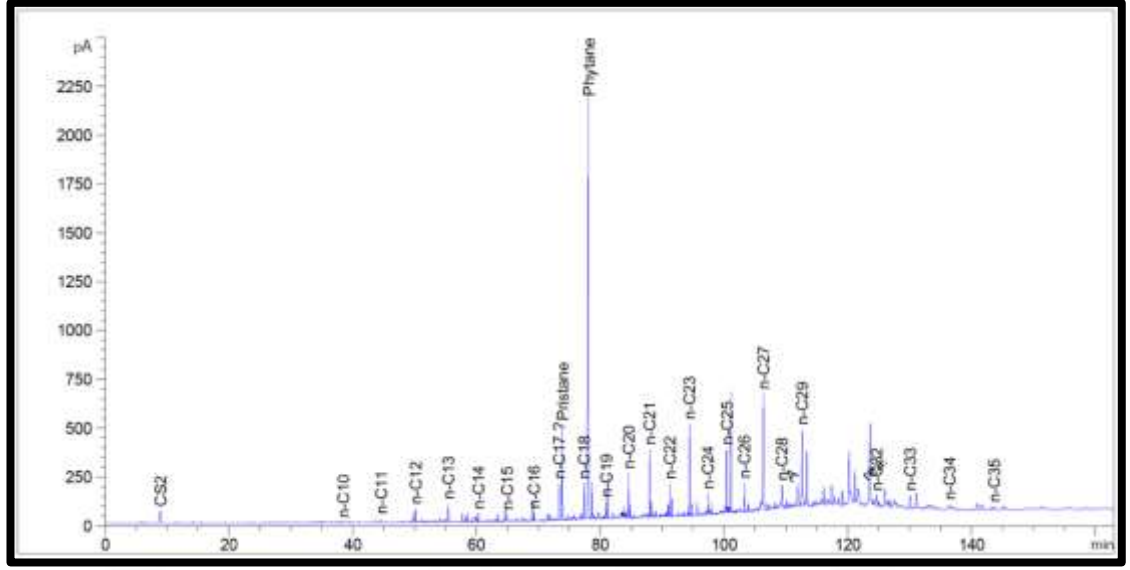
Gaz kromatogramındaki n-alkanların dağılımı (Şekil 4.19-4.22) organik madde tipi, biyolojik bozunma, çökelme ortamı ve ısısal olgunluk hakkında bilgi sunmaktadır. Organizmalar, karbon zincirinin uzunluğunu düzenleme yeteneğine sahiptir. Deniz organizmaları, gıda depolama, yalıtım ve suda yüzdürme için sıvı yağlara ihtiyaç duyarken, kara bitkileri suyun organizmayı terk etmesini önlemek ve mekanik hasarları en aza indirmek için katı mumlara ihtiyaç duyar. Sonuç olarak, deniz bitkileri olan fitoplankton algler çoğunlukla sıvı kısa zincirli alkanları sentezler. Öte yandan, kara bitkileri C_{37} ye kadar daha uzun (C_{20+}) zincirli alkanlar sentezler. Bitkiler neredeyse sadece zincirde tek sayıda karbon atomu olan parafinleri (alkanlar) sentezler. Kara bitkilerinde en baskın hidrokarbonların C_{27} , C_{29} ve C_{31} olduğuna inanılmaktadır. Tek karbonlu zincir uzunluğuna yönelik bu tercih, deniz bitkileri olan fitoplankton alglerde de gözlemlenebilir, ancak daha düşük hidrokarbon aralığında (C_{15} , C_{17} , C_{19} ve C_{21}) görülürler.



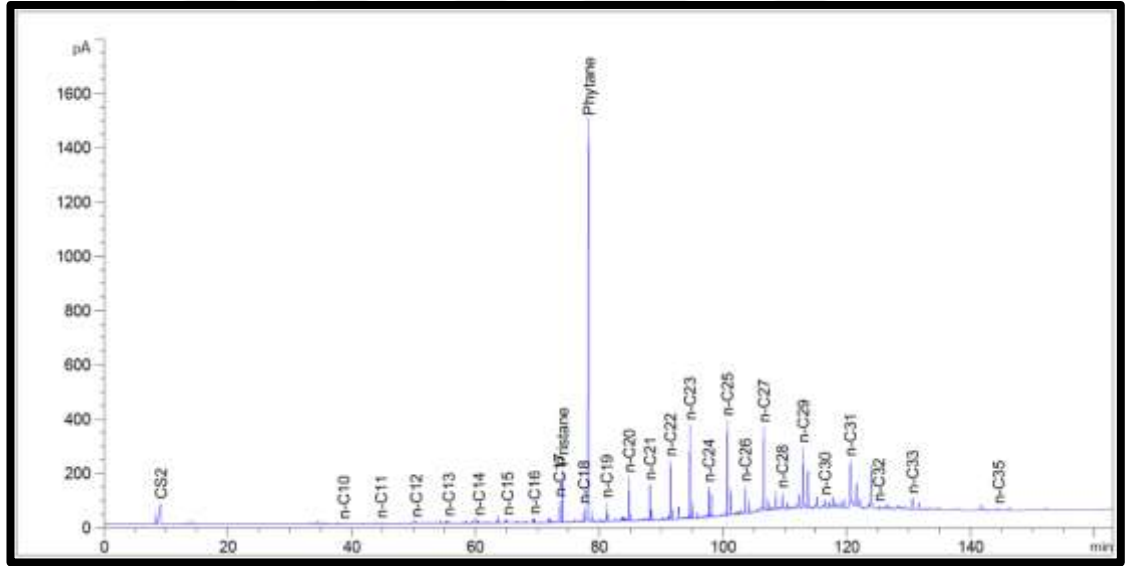
Şekil 4.19 Haçili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-46 örneğine ait gaz kromatogramı



Şekil 4.20 Haçili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-53 örneğine ait gaz kromatogramı



Şekil 4.21 Hañçili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-65 örneğine ait gaz kromatogramı



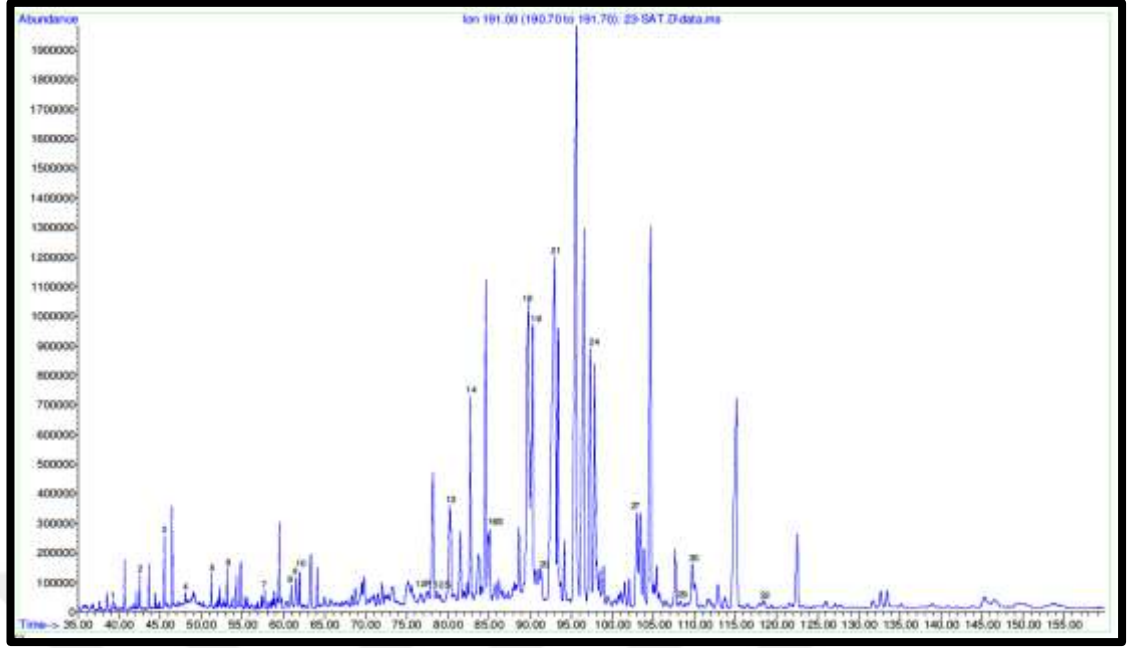
Şekil 4.22 Hañçili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-72 örneğine ait gaz kromatogramı

4.6.3 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Analizi (GC-MS)

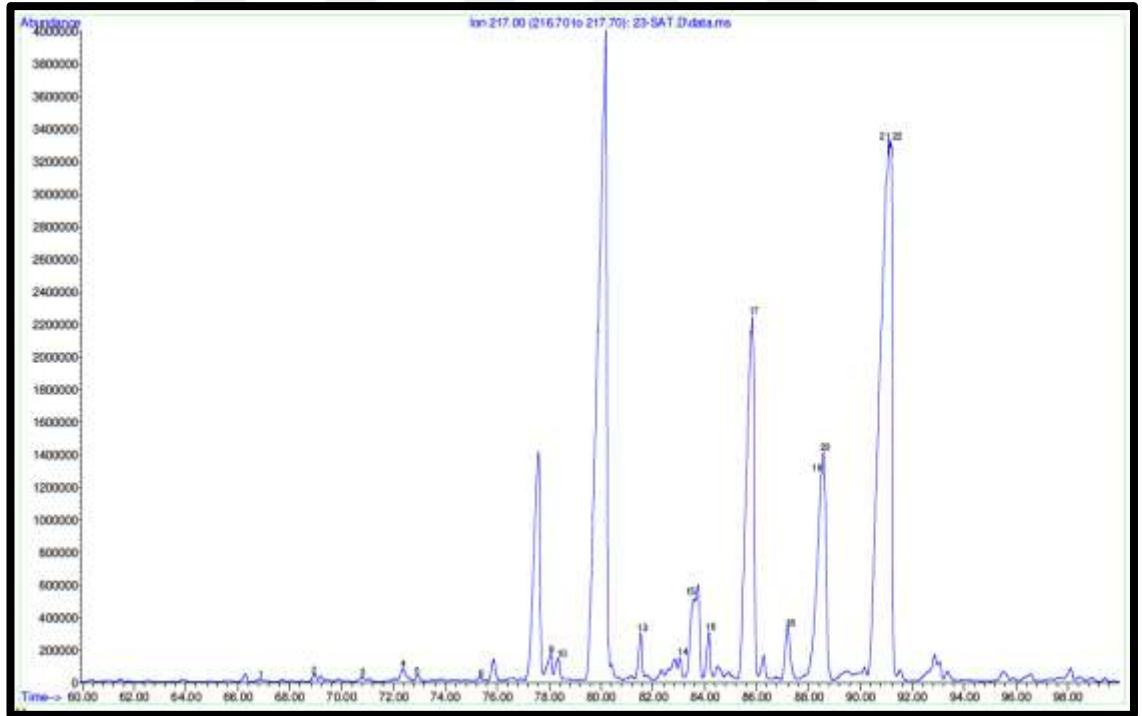
Biyomarkerler, herhangi bir dönüşüm olmaksızın veya karbon iskeleti üzerinde hiçbir etkisi olmayan küçük yeniden düzenlemelerle biyolipidlerden türetilen jeolipidlerdir

(Tissot ve Welte, 1984). Bu jeokimyasal fosiller, doğrudan canlı organizmalardan miras alınabilir veya diyajenetik ve katajenetik süreçler yoluyla tortularda üretilebilir. GC-MS'nin temeli, petrol veya bitüm numunelerinde bulunan jeokimyasal fosillerin, çökeltilerde biriken ölü organizmalarda bulunan öncü bileşikler (biyolipidler) ile ilgili olduğu gerçeğine dayanmaktadır. GC-MS, organik madde (OM), kaynak kaya ve bitüm numunelerini incelemek için etkili ve çok yönlü bir yöntemdir. Yalnızca çökelme ortamının kimyasal ve fiziksel parametrelerini anlamak için veri sağlamakla kalmaz, aynı zamanda hidrokarbon olgunluk değerlendirmesine de olanak tanır.

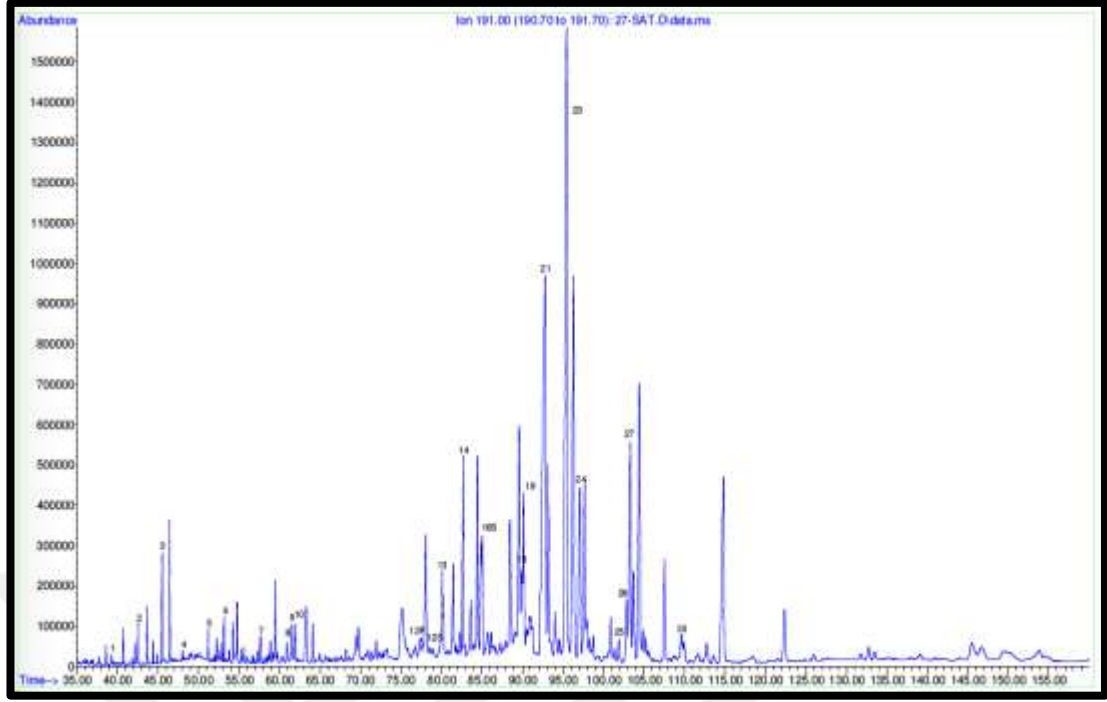
Petrol jeokimyasında, en yaygın olarak kullanılan parça iyonları, C_{27} ila C_{35} aralığındaki doymuş polisiklik biyomarkerlerin en önemli ve bol ailelerinden ikisi olan terpanlar ve a steranlarla ilgili olan M/Z 191 ve 217'dir. Hançili Formasyonu'ndan alınan dört adet bitümlü şeyl örneği (AP-46, AP-53, AP-65 ve AP-72) GC-MS kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 4.23-4.30). Çizelge 4.16 ve 4.17, m/z 191 (terpan) ve m/z 217 (steran) iyon fragmanogramları için pik tanımlarını gösterir. Örneklerdeki triterpan ve steran dağılımları elde edilip (Çizelge 4.18) biyomarker parametrelerinin hesaplanması ile örneklerdeki organik maddenin kökeni, çökelim ortamı ve olgunlaşma derecesi hesaplanmıştır.



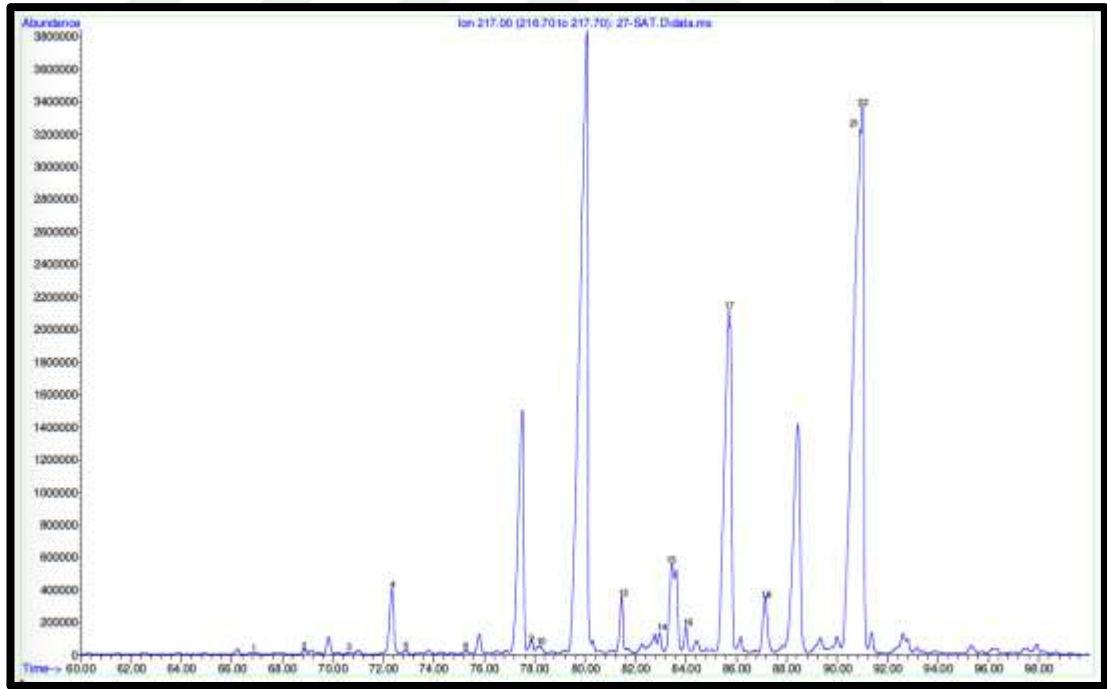
Şekil 4.23 Hançili formasyonu bitümlü şeylerinden AP-46 örneğine ait m/z 191 kromatogramı



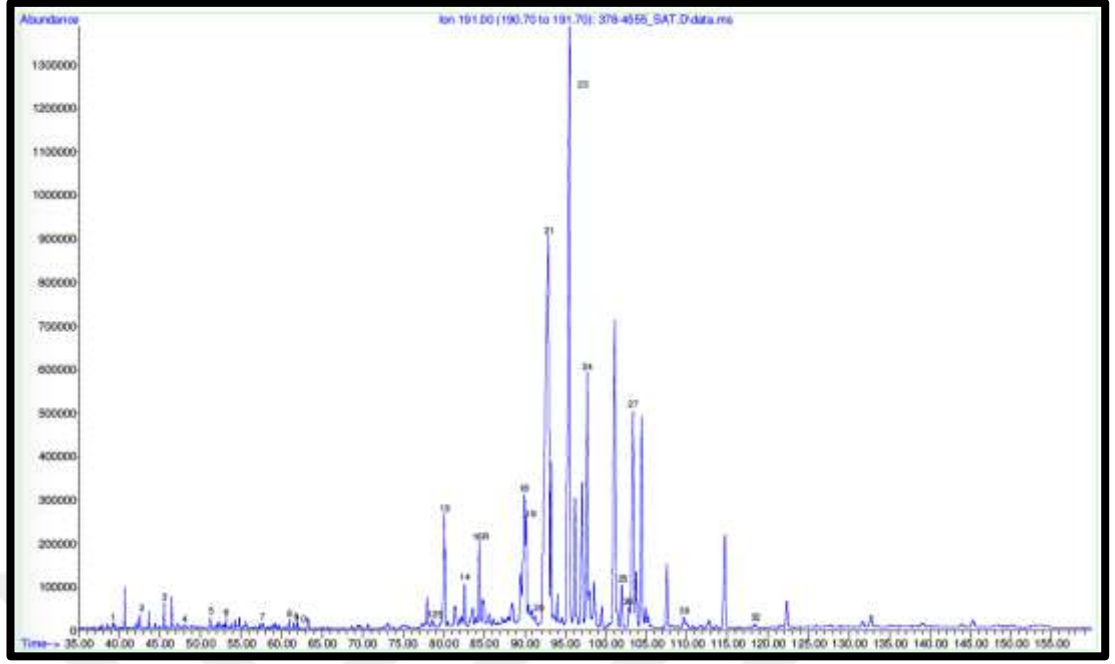
Şekil 4.24 Hançili formasyonu bitümlü şeylerinden AP-46 örneğine ait m/z 217 kromatogramı



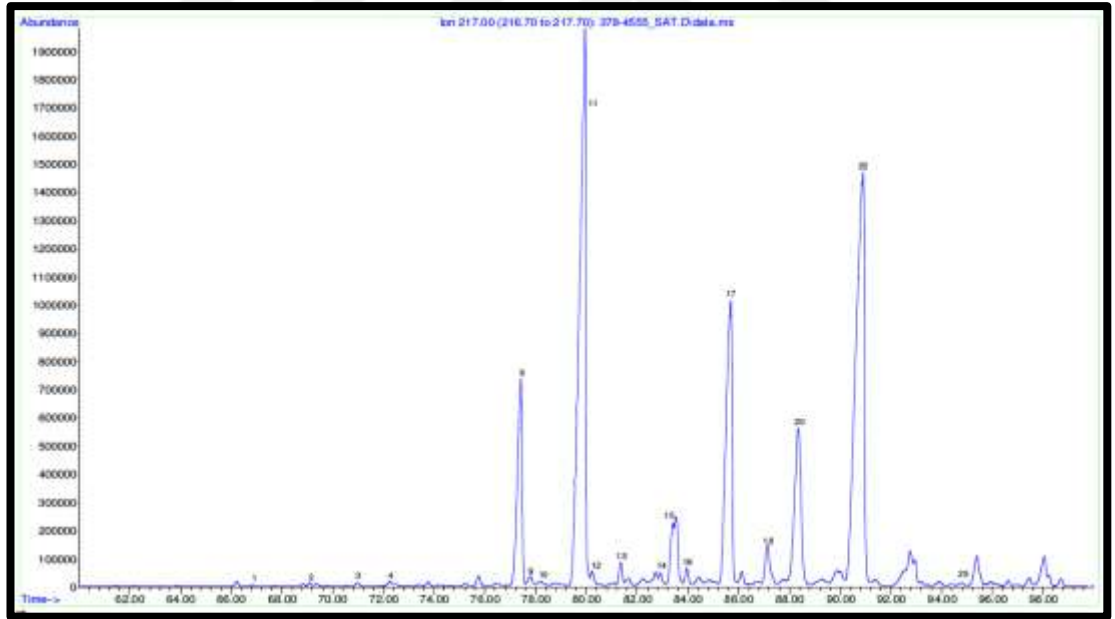
Şekil 4.25 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-53 örneğine ait m/z 191 kromatogramı



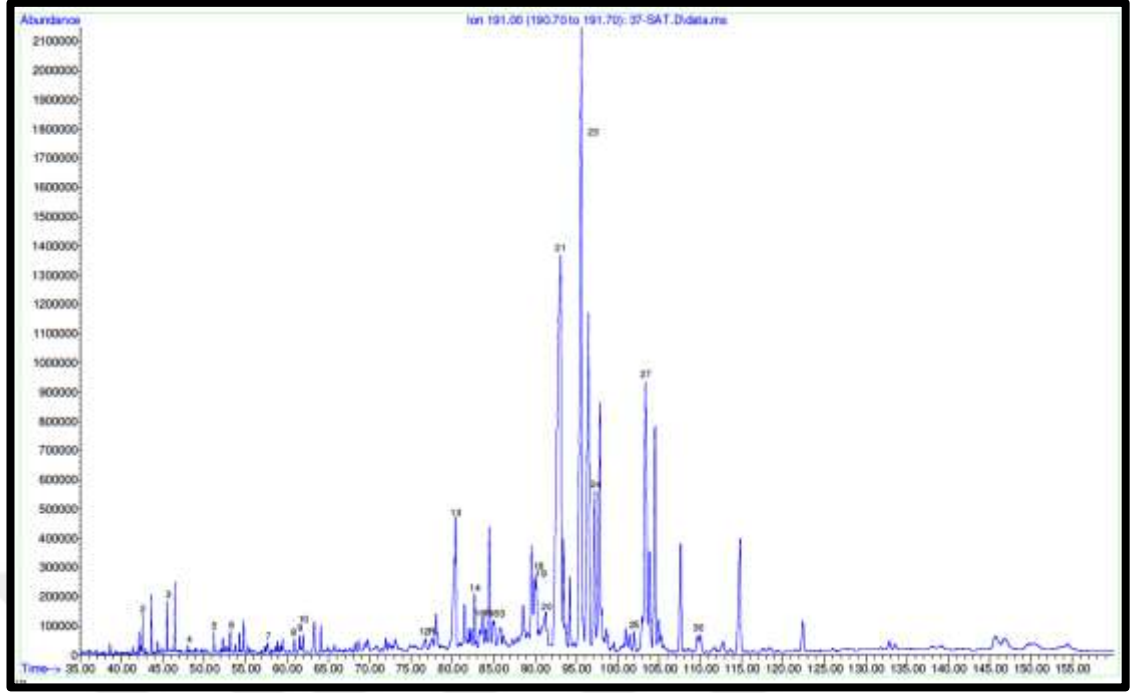
Şekil 4.26 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-53 örneğine ait m/z 217 kromatogramı



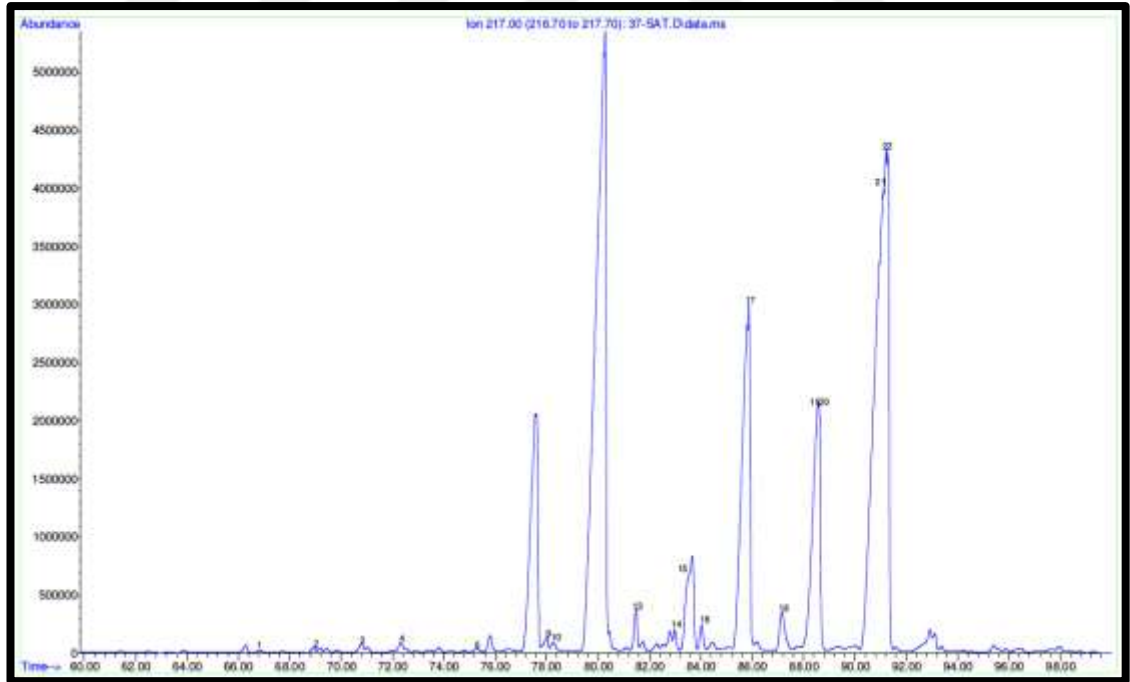
Şekil 4.27 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-65 örneğine ait m/z 191 kromatogramı



Şekil 4.28 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-65 örneğine ait m/z 217 kromatogramı



Şekil 4.29 Hañçili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-72 örneğine ait m/z 191 kromatogramı



Şekil 4.30 Hañçili formasyonu bitümlü şeyllerinden AP-72 örneğine ait m/z 217 kromatogramı

Çizelge 4.16 m/z 217 kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

Bileşen NO	Bileşen Adı
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)
5	C ₂₈ 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20S)
6	C ₂₈ 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20R)
7	C ₂₆ 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)-17β (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 ₂₈ 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20S)
14	C ₂₈ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
15	C ₂₈ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)+ C ₂₉ 13α (H)-17β (H)-Diasteran (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)

Çizelge 4.17 m/z 191 kromatogramlarındaki triterpan pik tanımlamaları

Bileşen NO	Bileşen Adı
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
7	C ₂₅ (22S+22R) Trisiklik Terpan
8	C ₂₄ Tetrasiklik Hopan (SECO)
9	C ₂₆ 22 (S) Trisiklik Terpan
10	C ₂₆ 22 (R) Trisiklik Terpan
11 R	C ₂₈ Trisiklik Terpan (R)
11 S	C ₂₈ Trisiklik Terpan (S)
12 R	C ₂₉ Trisiklik Terpan (R)
12 S	C ₂₉ Trisiklik Terpan (S)
13	C ₂₇ 18 α (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopan (Ts)
14	C ₂₇ 17 α (H)-22, 29, 30-Trisnorhopan (Tm)
15	17 α (H)-28, 30-Bisnorhopan
16	C ₃₀ Trisiklik Terpan
17	17 α (H)-28, 30-Bisnorhopan
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	Olenan
23	C ₃₀ 17 α (H)-21 β (H)-Hopan
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-Trihomohopan (22S)
32	C ₃₃ 17 α (H)-21 β (H)-30, 31, 32-Trihomohopan (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 4.18 Haççili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri için hesaplanan biyomarker parametreleri

Biyomarker	AP-46	AP-53	AP-65	AP-72
Terpanlar				
C ₂₂ t/C ₂₁ t	0,16	0,1	0,13	0,14
C ₂₄ t/C ₂₃ t	1,08	1,2	0,86	0,9
C ₂₆ t/C ₂₅ t	3,31	2,23	1,84	3,02
C ₂₄ Tet/C ₂₆ t	0,36	0,31	0,7	0,42
C ₂₃ t/C ₃₀ H	0,016	0,19	0,005	0,011
C ₂₈ BNH/C ₃₀ H	TE	TE	TE	TE
C ₂₅ Nor/C ₃₀ H	TE	TE	TE	TE
C ₃₁ 22R/C ₃₀ hopan	TE	0,09	0,03	TE
Homohopan İndeksi	TE	TE	TE	TE
10*Gam/Gam+C ₃₀ H	1,05	2,28	2,6	3,3
Ole/C ₃₀ H	TE	TE	TE	TE
Ts/Ts+Tm	0,48	0,42	0,82	0,86
Mor/C ₃₀ H	0,35	0,24	0,28	0,17
Sterane	AP-46	AP-53	AP-65	AP-72
%C ₂₇ aaa20R	TE	TE	TE	TE
%C ₂₈ aaa20R	TE	TE	TE	TE
%C ₂₉ aaa20R	TE	TE	TE	TE
C ₂₇ Dia/(Dia+Reg)	TE	TE	TE	TE
C ₂₉ aaa 20S/(S+R)	0,06	0,06	TE	0,04
20S/(20S + 20R) 13B, 17α (H)-diasteran	TE	TE	TE	TE

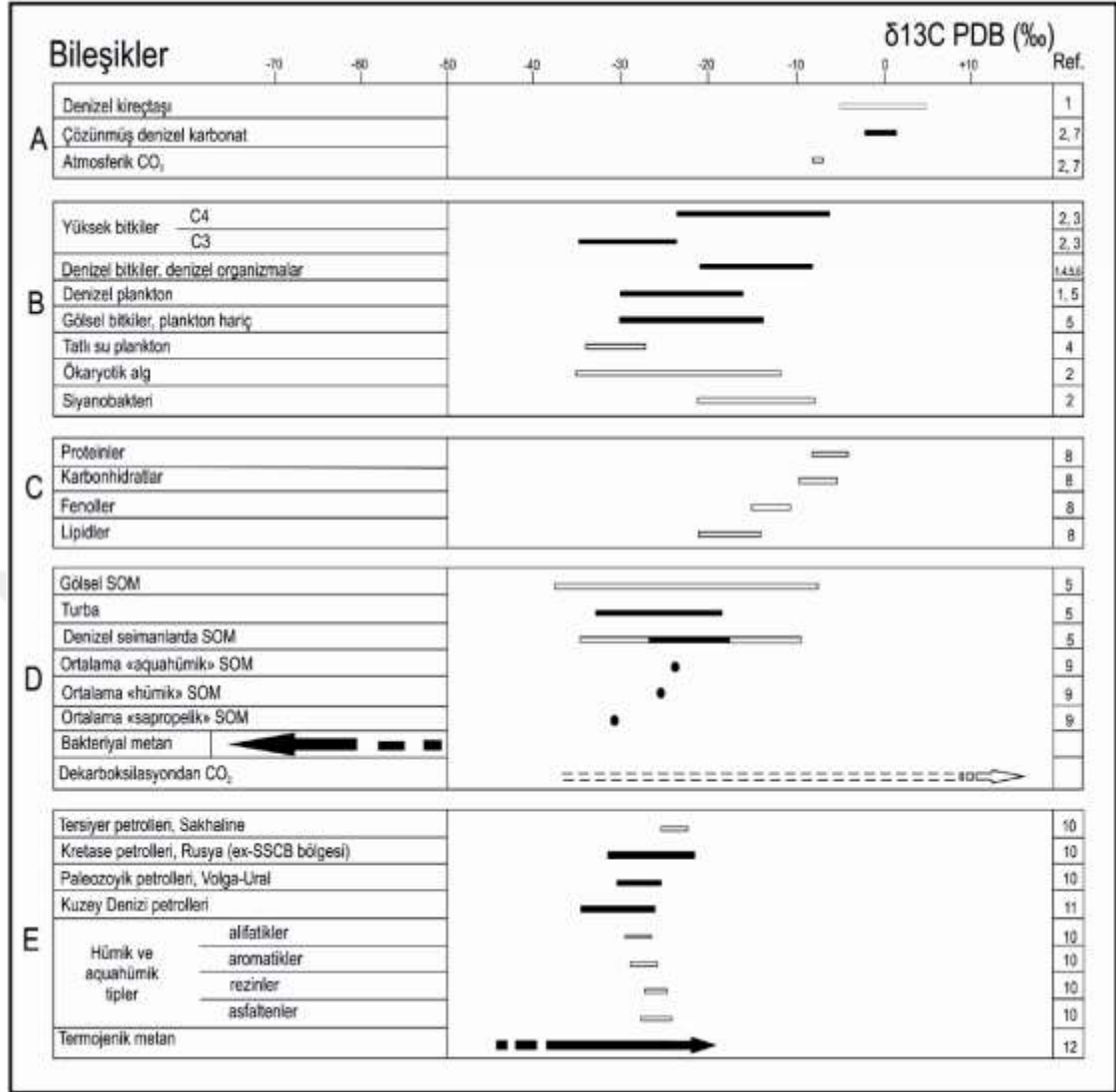
4.6.4 Haççili formasyonu bitümlü şeyllerindeki om'nin izotopik bileşimi

Biyomarker oranlarına ek olarak, organik maddenin kararlı izotopik bileşimi de bize petrolü şeylin paleodepolanma ortamı ve organik maddesinin kaynağının denizel veya karasal olması hakkında bilgi verir Organik maddenin izotopik bileşimi genellikle ¹³C e göre rapor edilir. Örneğin, organik madde ¹³C bakımından zengin ise, daha pozitif bir değer oluşturacaktır, ancak ¹³C bakımından fakir ise daha negatif bir değer (δ¹³C) gösterecektir, bu da tercihen daha hafif karbondan (¹²C) zenginleşmiş olduğu anlamına gelir. Organik maddenin izotopik bileşimi, ortam sıcaklığı (yani enlem), su sirkülasyonu,

ışınım, tercih edilen fotosentetik yol (C_3 , C_4 , Krassulasean asit metabolizması (CAM)), çözülmüş CO_2 ve HCO_3^- miktarı, büyüme hızı ve birincil üretkenlik gibi çeşitli nedenlere bağlıdır. Bu faktörlere ek olarak, organik maddenin birincil izotopik bileşimi, aşağıdaki mekanizmalar tarafından yönetilen fraksiyonlanmanın boyutuna da bağlıdır:

1. Denge değişim reaksiyonları (çift yönlü),
2. Kinetik etki (tek yönlü). Karbon izotopik bileşiminin fraksiyonlanmasının arkasındaki ana mekanizmanın kendisini esas olarak fotosentez (gaz halinde CO_2 'nin difüzyonu ve bir organik asit üretimi) sırasında gösteren kinetik fraksiyonlanma (özellikle ürünlerin üretildikten hemen sonra çıkarıldığı doğa) olduğuna inanılmaktadır (Galimov, 1973; Meyers, 1997; Sofer, 1984; Riebesell vd. 2000).

Yukarıda açıklanan süreçlerin bir sonucu olarak OM'nin izotopik bileşimi sayesinde, farklı kökenlerden ve çökelme ortamlarından gelen organik maddeler iyi ayırt edilebilir. Bordenave (2001), farklı organik ve inorganik bileşikler için kararlı karbon izotop oranlarındaki (VPDB standardı) değişimleri özetledi (Şekil 4.31).



Şekil 4.31 Karbonat, organizmalar, kerojen ve petROLSÜZ izotopik biçimi (Bordenave 1993);

A. CO₂ ve karbonatlar: inorganik karbon

B. Canlı organik madde. C₄ ve C₃ fotosentezin ana metabolik yollarıdır. Tuzlu bataklık ve tropikal çimler C₄ bitkilere örnektir (Stahl 1977). Denizel planktonların δ¹³C organizmanın yaşadığı deniz suyu sıcaklığı işaret eder.

C. Biyolojik sistemdeki kimyasal bileşikler

D. Kerojenler ve diyajenetik organik ürünler

E. Petrol fraksiyonları ve termojenik metan örneği

Hançili şeylerine ait çalışılan 8 örnekte organik karbonun bütüncül izotopik bileşimi -27,1 ile -32,6 arasında değişmektedir, bu da içeri akan OM tipinde ve/veya birincil

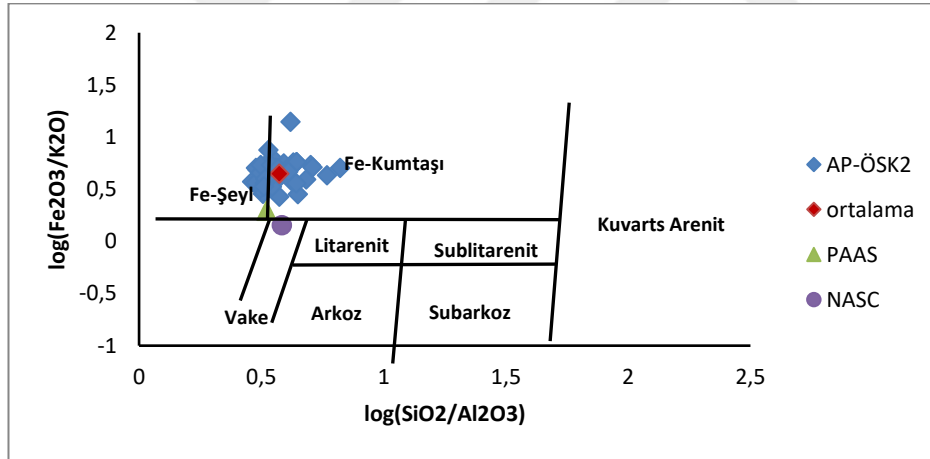
Üretkenlik ve bakteriyel aktivite oranında nispeten büyük farklılıklar olduğunu göstermektedir. Peters vd. (2005) mutlak izotopik değerlerin yalnızca organik madde kaynağının güvenilir bir göstergesi olmadığına ve bu oranların yalnızca biyomarkerler ve Rock-Eval Piroliz verileri gibi diğer jeokimyasal göstergelerle birlikte yorumlanması gerektiğine inanmaktadır. Bu zorluklara rağmen, $\delta^{13}\text{C}$ değerlerindeki (>2‰) keskin değişimler, belirli bir oluşumun çökelmesi sırasında bir havzada meydana gelen olası kemofiziksel değişiklikler doğrultusunda yorumlanabilir.



5. TARTIŞMA

5.1 Kayaç Sınıflandırılması

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ değerleri kayaçların kimyasal sınıflandırılmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kil ve feldspata kıyasla kuvars bolluğunu ölçüyorken $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ değeri feldspatları alt türlere bölmek için kullanılmaktadır. Pettijohn vd. (1972) diyagramına göre AP-ÖSK'sından alınan örnekler demirce zenginleşmiş olan şeyl ve kumtaşı olarak sınıflanmaktadır (Şekil 5.1). Örneklerden bazılarının demirce zenginleşmiş kumtaşı sınıfında çıkmasının ana sebebi fosil araştırmalarının da gösterdiği gibi biyojenik silis varlığıdır. Silis kabuklu canlıların fosilleri, örneklerdeki Si oranını yükselterek şeyl örneklerinin demirli kumtaşı sınıfında çıkmasına sebep olmuştur (Bölüm 4.2.1).



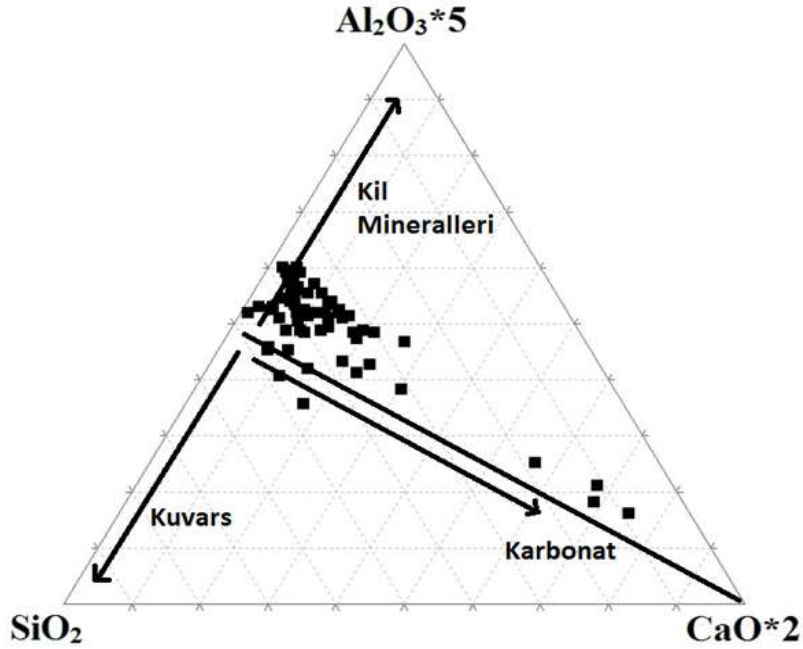
Şekil 5.1 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerine ait $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diyagramı (Pettijohn vd., 1972)

*PAAS: Post-Archean Australian Shale

**NASC: North American Shale Composite

SiO_2 değeri detritik kuvars veya biyojenik silikayı, CaO değeri karbonat ve Al_2O_3 değeri ise kayacın feldspat ve kil mineral oranlarını temsil ettikleri için yaygın bir şekilde üçgen diyagramlarda kayaç litolojisini belirlemek için kullanılmaktadırlar (Brumsack 1989). İncelenen bitümlü kayaç örneklerinde kil fraksiyonunun diğer fraksiyonlara nazaran daha

bol olduğu tespit edilmiştir. Bu durum alınan örneklerin çoğunlukla şeyl litolojisine ait olduklarını bir kez daha göstermektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Hançili formasyonu bitümlü şeylerine ait SiO₂-CaO-Al₂O₃ üçgen diyagramı (Turgeon ve Brumsack, 2006).

5.2 İz Elementlerin Zenginleşme Süreçleri

Çalışma alanına ait örneklerde Ni, Sc, Co, Hf, Sr, V, W, Cu, As, Ag ve Se'un ortalama zenginleşmeleri ortalama şeylle oranla çoğunlukla yükseklik göstermektedir (Şekil 5.3). Bu elementlerden Ni, V, Pb, Cu gibi elementlerin redoks koşullarına duyarlı olduğu çeşitli araştırmacılarca ispat edilmiştir (Kremling, 1983; Morse and Luther, 1999; Tribovillard vd. 2004; Algeo and Maynard, 2004). Ag organik maddeye kimyasal olarak adsorbe olup organometalik kompleksler oluşturarak zenginleşmiş olabilir (Crusius ve Thomson, 2003).

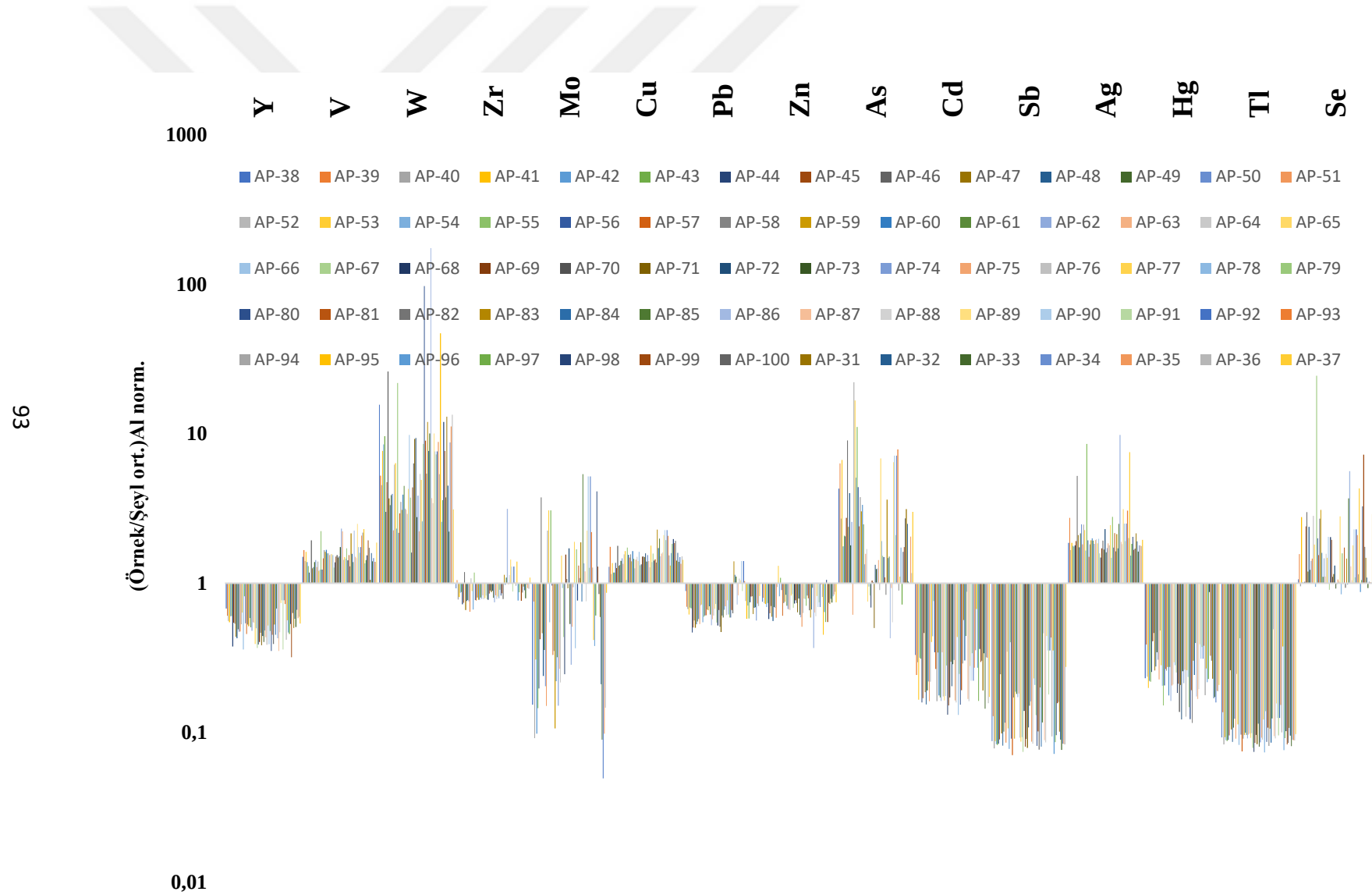
Genel olarak, çözünmüş metaller ile organik madde arasında, metallerin zenginleşmesine neden olabilecek üç etkileşim modu olduğu kabul edilir:

1. Metallerin organik madde üzerine fiziksel olarak adsorpsiyonu,

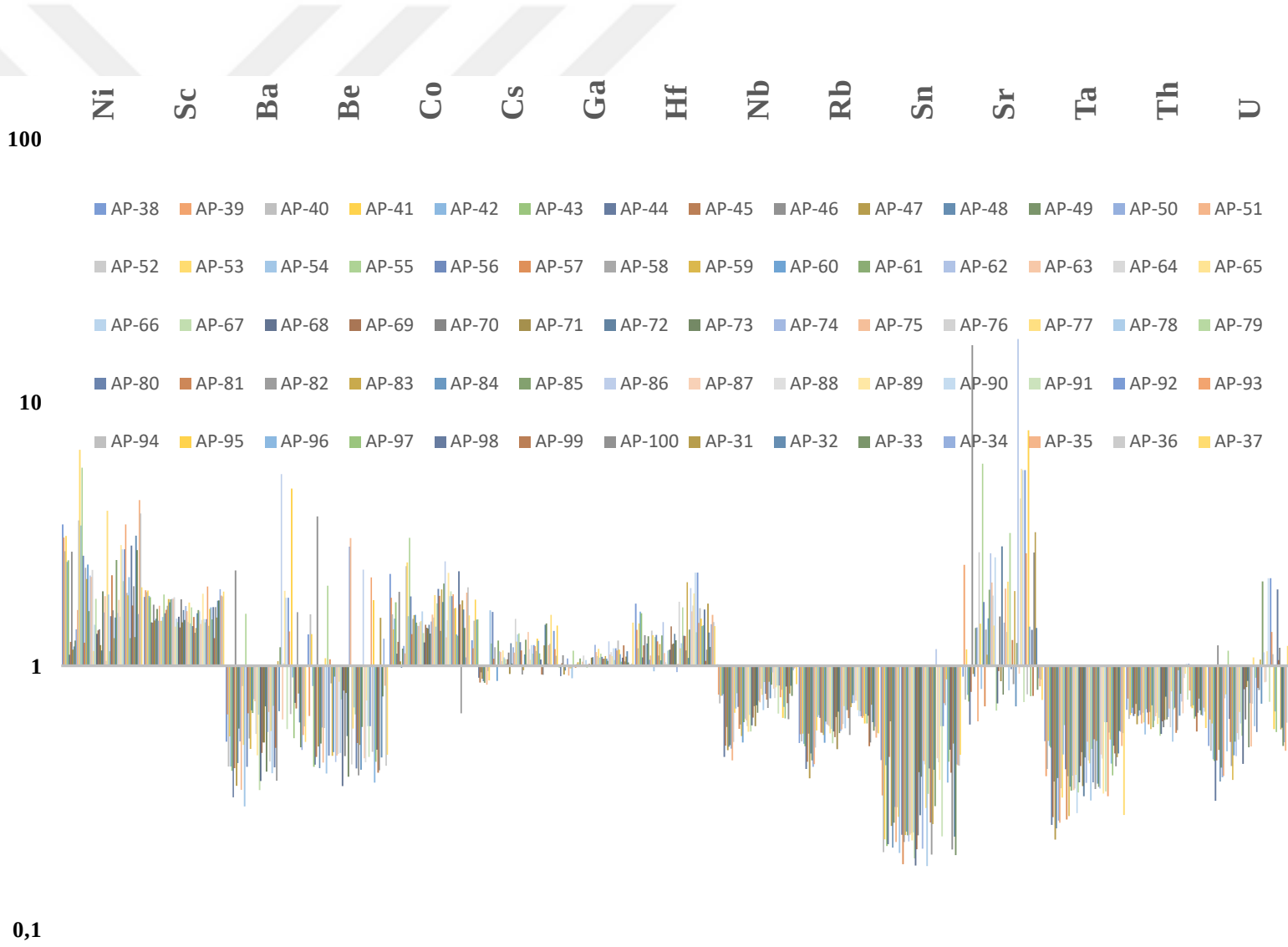
2. Metallerin organik maddeye kimyasal olarak organometalik kompleksler oluşturması,
3. Organik maddenin indirgenmiş metallerle birlikte şökeltmesi.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle metalik iyonların organik maddenin yüzey kaplaması üzerine zenginleştirilmesiyle ortaya şıkar, ancak bu durum için hiçbir kanıt elde edilmemiştir.





(ÖRNEK/ŞEYL ORT.)AL NORM.



0,1

Şekil 5.3 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerinde elementlerin ortalama şeyl değerlerine göre bollukları (devam)

5.3 İz Elementlerin r Değerine Göre Olası Oluşum Şekilleri

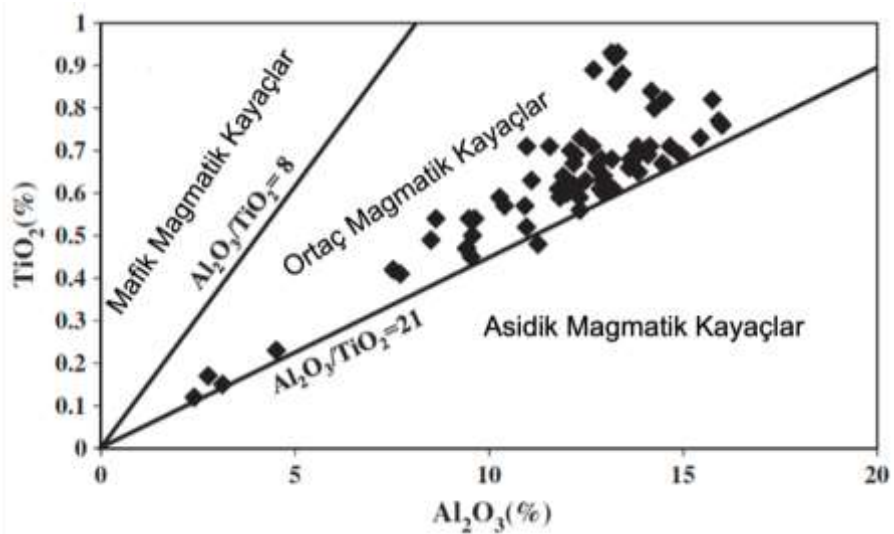
Bu çalışmada toplanan 70 adet bitümlü şeyl kayaç örneğinin iz element konsantrasyonları dikkate alınarak aşağıdaki ana çıkarımlar yapılmıştır:

1. İz elementler yüksek karasal girdi göstergesi olarak kullanılan Al, Ti ve K gibi ana elementlerle çok güçlü pozitif korelasyon göstermektedir. Bu durum İz elementlerin karadan taşınan mineraller (çoğunlukla kıl, az miktarda feldspat) içerisinde bulunduğunun bir göstergesidir.
2. Sr ve U hariç iz elementler ve ICP analizinden elde edilen organik madde (TOTC) miktarı arasında herhangi bir korelasyon gözükmemektedir. Bu da organik maddenin iz elementlerin zenginleşme süreçlerine dahil olmadığı ve hatta seyreltici bir etkiye sahip olduğunun bir kanıtıdır (Çizelge 4.6).
3. U elementinin organik madde ile etkileşime geçerek zenginleşme mekanizması uzun zamandır bilinmektedir. Buna ilaveten, organik madde ve Sr arasındaki pozitif korelasyon her iki elementin de benzer ortamsal şartlarda (iklim vs.) zenginleştiğini ve bu şartların organik maddenin korunması için uygun olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.6).
4. Bir başka dikkat çekici olan ilişki, kızdırma kaybı ve toplam karbon arasında gözükmemektedir. Çok güçlü bir pozitif ilişki ($r = 0,86$) kızdırma kaybı değerinin organik madde miktarı göstergesi olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, Santisteban vd., (2004), kızdırma kaybı değerlerinin nitel olarak güvenilir bir organik/inorganik karbon (karbonat mineralleri) göstergesi olduğunu belirttiler. Hançili formasyon bitümlü şeyl örneklerindeki karbonat göstergesi oksitlerin kızdırma kaybı ile pozitif bir korelasyona sahip olmaları bu araştırmacıların bulgularını doğrular niteliktedir (Ayrıca Şekil 4.4'ya bakınız) (Çizelge 4.6).
5. Mo, Ba ve Se elementleri kızdırma kaybı ile orta dereceli pozitif korelasyon değerlerine sahiptirler. Buna ilaveten Mo ve toplam karbon arasında güçlü pozitif bir ilişki saptanmıştır. Kızdırma kaybı'nın karbonat göstergesi olduğunu kabul edersek, Mo'nun organik maddeyle benzer şartlarda veya fazlarda zenginleştiğini söylemek mümkün olur. Mo ve organik madde arasındaki pozitif korelasyon çeşitli araştırmacılarca araştırılmış olup ikisinin de az oksijenli ortamlarda yükseldiği ispat edilmiştir (Feng vd.

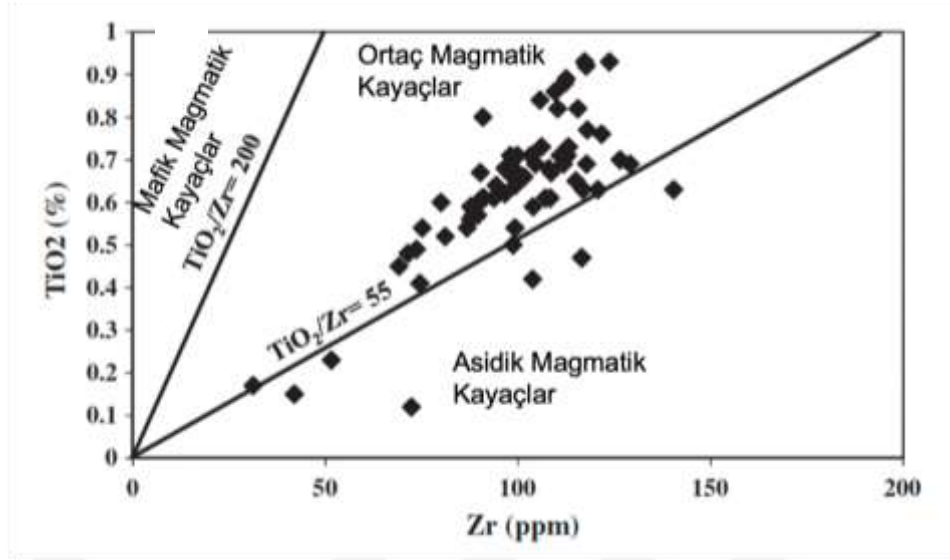
2022). Ba ve Se'nin ise kızdırma kaybı değeriyle çok daha güçlü pozitif ilişkileri bu elementlerin karbonat fazında zenginleştiğini göstermektedir (Çizelge 4.6).

5.4 Kaynak Kaya Kompozisyonu

Kırıntılı çökellerin jeokimyası, çökellerin kökenini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (örneğin, Cullers, 1995; Armstrong-Altrin vd. 2013). Al, Ti ve Zr oksitlerin ve hidroksitlerin soğuk sulu çözeltilerdeki düşük çözünürlüğü nedeniyle, bu elementler esasen hareketsiz olarak kabul edilebilir (Stumm ve Morgan, 1981; Wesolowski, 1992; Ayers ve Watson, 1993). Genel olarak, bu elementlerin tortul kayalardaki oranları, ana kayaların oranlarına çok benzer. 21'den büyük Al_2O_3/TiO_2 oranları felsik ana kayaların varlığını gösterir. Bu oran orta dereceli magmatik kayalarda 8 ile 21 arasında iken mafik kayalarda 8'den azdır (Hayashi vd. 1997). İncelenen örnekler için TiO_2 'ye karşı Al_2O_3 'ün ikili grafiği (Şekil 5.4) kaynak bölgede orta dereceli magmatik kayaların baskın olduğunu göstermektedir. TiO_2/Zr oranı mafik kayalarda 200'den fazla iken ara kayalarda 199 ile 55 arasına, felsik magmatik kayalarda ise 55'in altına düşmektedir (Hayashi vd. 1997). İncelenen örneklerin TiO_2/Zr oranı 16,60 ile 88,10 arasında değişmektedir (ortalama = 63.14), orta aralıkta bir kaynak kompozisyonu önermektedir (Şekil 5.5).

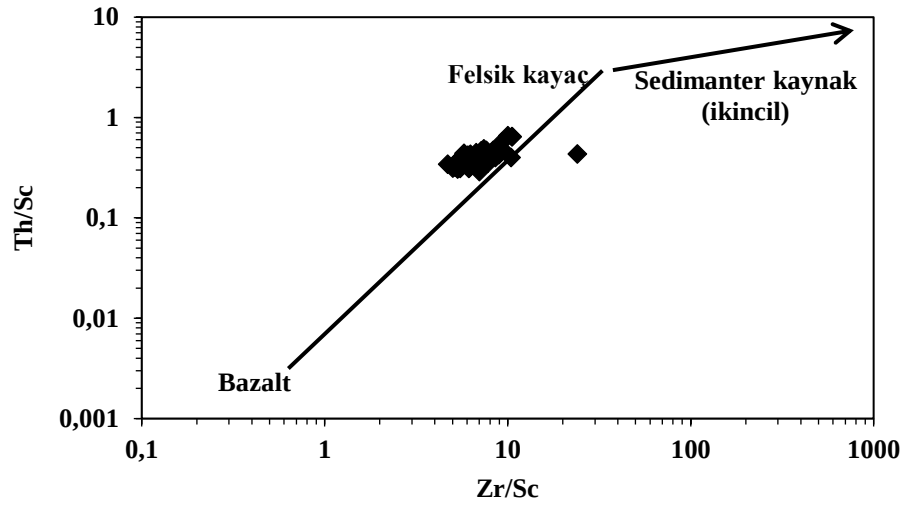


Şekil 5.4 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri için $TiO_2-Al_2O_3$ diyagramı (Hayashi vd. 1997)

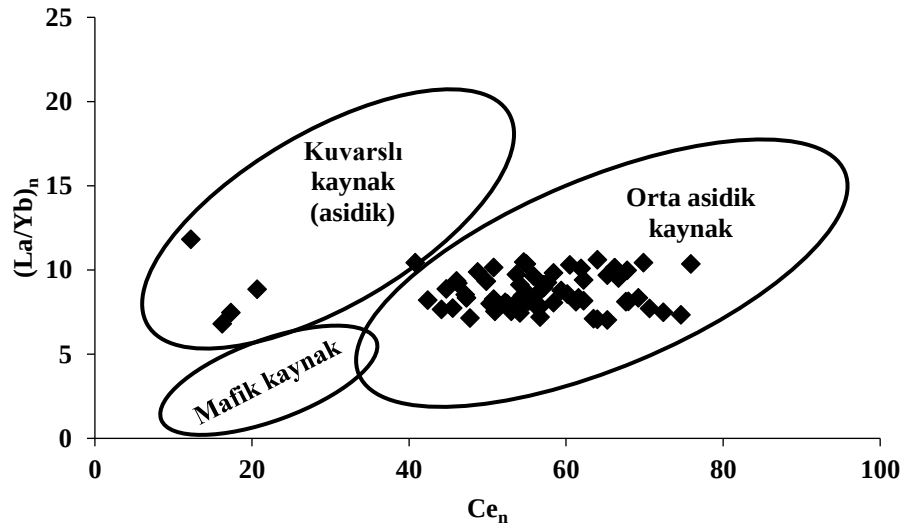


Şekil 5.5 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri için TiO₂(%)-Zr(ppm) diyagramı (Hayashi vd. 1997).

McLennan vd. (1993) sedimanların Zr/Sc ve Th/Sc oranlarının mineral bileşimindeki, ayırma derecesindeki ve ağır mineral içeriğindeki değişiklikleri yansıttığını öne sürmüştür. Bu oranlar incelenen örneklerde 4,7 ile 24,1 ve 0,3 ile 0,7 arasında değişmektedir. Zr/Sc'ye karşı Th/Sc'nin çapraz grafiği, çalışılan bitümlü şeyl örneklerinin esas olarak orta dereceli magmatik kayalardan türediğini ve tortu geri dönüşümünden geçmediğini gösterir (Şekil 5.6). Nadir toprak elementlerinin jeokimyası, tortul kayaların kökenini anlamak için de kullanılmıştır. Alexander vd. (2000) Ce_n'e karşı (La/Yb)_n diyagramını kullanarak (Şekil 5.7) NTE içeriği ve fraksiyonasyon derecesinin kaynak ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir (yani mafik kayalardan türeyen tortular daha az fraksiyona uğramıştır ve daha orta ve felsik kökenli kayalardan türeyenlere göre daha düşük toplam NTE içeriğine sahiptir).



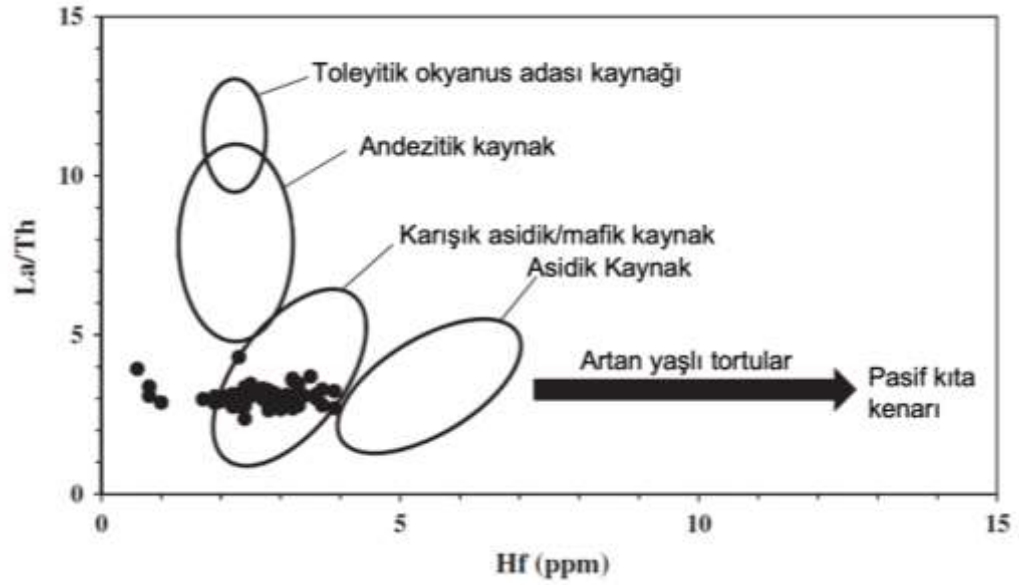
Şekil 5.6 Hançili formasyonu bitümlü şeylerine ait Th/Sc'ye karşı Zr/Sc çift değişkenli çizim (McLennan vd., 1993).



Şekil 5.7 Hançili Formasyonu bitümlü şeylerine ait (La/Yb)_n-Ce_n diyagramı. n=kondrit ile normalleştirilmiş değerler (Alexander vd., 2000).

Örneklerin çoğu, önceki çıkarımlarla tutarlı olarak orta asidik kaynak kategorisine girer. Kuvarslı (asidik-felsik) alanında görünen örnekler, aşırı derecede yüksek Ca ve Mg konsantrasyonlarına sahip olanlardır (kuraklık göstergeleri; AP-46, AP-55, AP-86 ve AP-95). Bu örneklerin detritik minerallerinin çok az olduğundan kaynak kaya analizlerinde güvenilir örnekler olamazlar. Karbonatların seyreltme etkisinden dolayı, bu numuneler daha düşük NTE konsantrasyonları içerirler. Tipik olarak, felsik kaynak kayalar daha

yüksek LNTE/HNTE oranlarına ve son derece düşük Eu anomalisine sahipken, mafik kaynak kayaçlar daha düşük LNTE/HNTE oranlarına ve daha yüksek Eu anomalisine sahiptir (Taylor ve McLennan, 1985; Armstrong-Altrin vd. 2013; Bai vd. 2015). Kondrit ile normalize edilmiş bolluklar (Şekil 4.6), çalışılan tüm örneklerin HNTE'de orta derecede zenginleştiğini ($\text{HNTE/ANTE} = 7.8$), ANTE'de tükenmiş olduğunu ve ayrıca Eu'da orta derecede anomali olduğunu (Eu anomali = ortalama 0.8) ve dolayısıyla örneklerin orta asidik bir kaynaktan türediğini göstermektedir. La/Th ile Hf arasındaki dağılım grafiği (Floyd ve Leveridge, 1987), kaynak bölgede felsik ve bazik kayaçların varlığını gösterir (karışık) (Şekil 5.8). Ayrıca bu grafik, kaynak bölgede tortul kayaçların var olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, analiz edilen örneklerin son derece yüksek Cr/Th (25.1) ve Cr/Zr (1.5) değerleri, daha önce belirtilen sonuçlarla çelişen mafik kaynak kayaların göstergesidir. Cr ve Cr/Th oranlarının yüksek konsantrasyonları (11.6 ila 41.7 aralığında), ultramafik kayaçların bir dereceye kadar çökelme ortamına kırıntılı akışa katkıda bulunduğunu göstermektedir (Örneğin, Garver vd. 1996; Armstrong-Altrin vd. 2013). Sonuç olarak, iz ve nadir toprak elementler ortaçağ kayaçlara işaret etse de çok yüksek Cr miktarları ve havzanın temelindeki ofiyolitik melanj (Geç Kretase, Neotetis çarpışma sonucu) varlığı çalışma alanındaki kayaçlarını oluşumuna katkıda bulunduğunu göstermektedir. Bir başka deyişle; Çankırı-Çorum Havzasında incelenen bitümlü şeyl örnekleri, esas olarak orta dereceli volkanik kayaçlardan ve az miktarda mafik kayaçtan köken almış görünmektedir.



Şekil 5.8 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait La/Th-Hf (ppm) grafiği (Floyd ve Leveridge, 1987).

5.5 Paleoiklim ve Paleotuzluluk

Bazı yazarlara göre iklim, bir gölün birincil üretkenliğini (biyolojik) ve gölsel ortamlarda biriken tortulların jeokimyasal özelliklerini, eksojenik süreçler ve karasal tortu akışı üzerinde kontrol uygulayarak etkileyebilir (Tanaka vd. 2007; Liu vd. 2010; Meng vd. 2012; Bai vd. 2015).

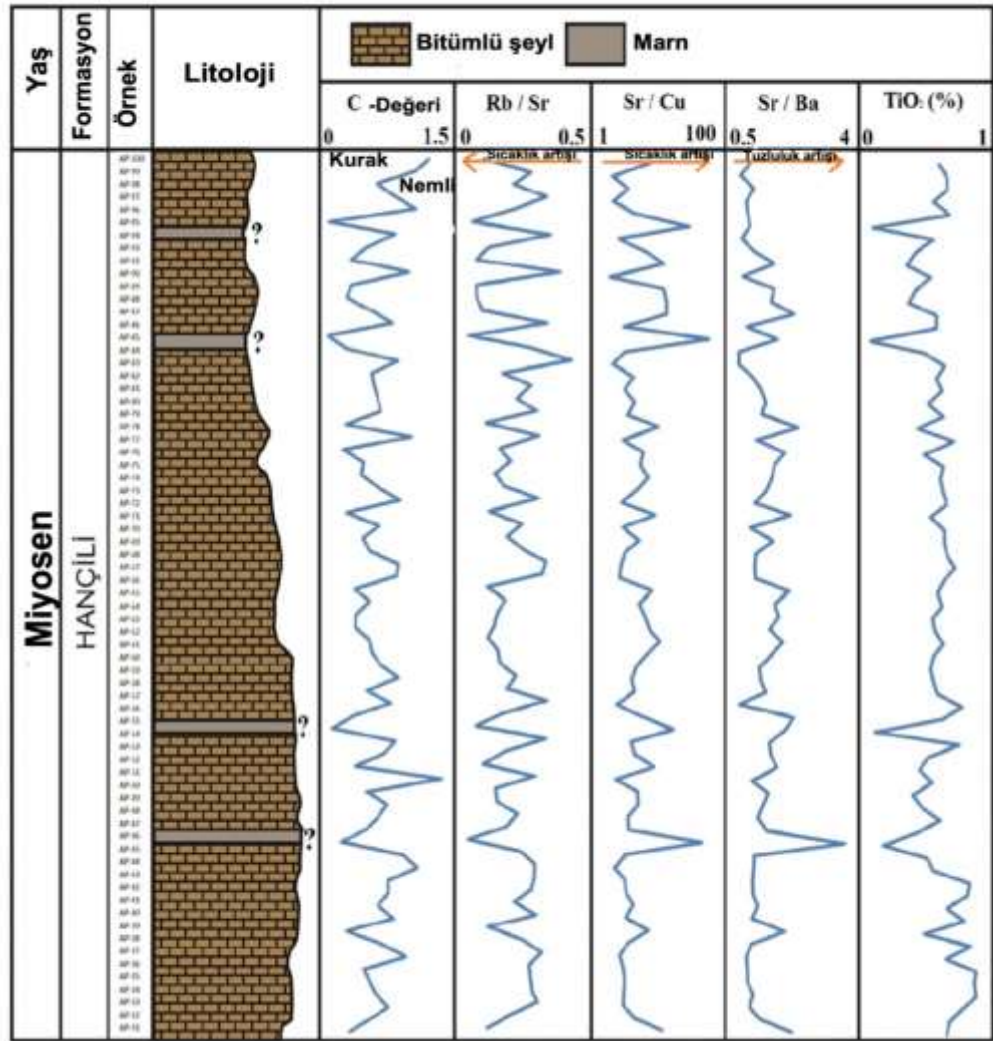
Worash (2002), belirli elementlerin dağılımının ve nispi konsantrasyonlarının, sedimanın olduğu paleoiklimsel koşullar hakkında bilgi sağlayabileceğini savunuyor. Alkali elementten türetilen CIA değeri, paleoiklim koşullarını yeniden yapılandırmak için kullanılabilir (Nesbitt ve Young, 1982). Sırasıyla 50-60, 60-80 ve 80-100'lük CIA değerleri, soğuk ve kuru koşullarda minimum ayrışmayı, sıcak ve nemli koşullarda orta derecede ayrışmayı ve sıcak ve nemli koşullarda şiddetli ayrışmayı gösterir. Hançili formasyonunda CIA değerleri 73 ile 86 arasında değişmekte olup, ortalama 80 ile incelenen bitümlü şeyllerin sıcak ve nemli bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Çizelge 4.3).

Hem Zhao vd. (2007) hem de Cao vd. (2012) C değerini bir paleoiklim göstergesi olarak kullanmışlardır. C değeri şu şekilde tanımlanır: $C \text{ değeri} = (Fe + Mn + Cr + Ni + V + Co) / (Ca + Mg + Sr + Ba + K + Na)$ ile ifade edilir ve burada element konsantrasyonları milyonda bir parça başına olarak ifade edilir (ppm). Fe, Mn, Cr, Ni, V ve Co elementleri nemli koşullar altında zenginleşirken, Ca, Mg, Sr, Ba, K ve Na'nın kurak koşullar altında yoğunlaştığı genel kabul görmüş olduğu hipotezlere dayanarak, bu değer sıcak ve nemli bir iklimden sıcak ve kurak bir paleoiklime geçişi incelemek için kullanılabilir (Zhao vd. 2007; Cao vd. 2012). Sırasıyla $> 0,80$, $0,2-0,8$ ve $0,20$ C formasyonu bitümlü değerleri nemli iklimi, yarı kurak ve yarı nemli iklimi ve kurak iklimi gösterir. Hancili şeylinin C değeri, oldukça değişken koşulları göstermekte olup $0,07$ ila $1,22$ arasında değişmektedir (Ortalama: $0,56$; şekil 5.9). Bitümlü şeyl örneklerinin çoğu CIA değerlerinin de işaret ettiği gibi yarı kurak ve yarı nemli koşullar altında depolanmıştır. Bununla birlikte, bazı Hancili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri (AP-46, AP-55, AP-86 ve AP-95) kısa süreli kurak iklim koşullarında çökelmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, bu numunelerdeki Ca ve Mg'nin bolluğu, zenginleşmiş karbonat mineralleri (Örn. kalsit ve dolomit) konsantrasyonunu gösterir. Ek olarak, bu örneklerin tümü nispeten düşük konsantrasyonlarda Ti içerir (Şekil 5.9), bu da yorumumuzu desteklemekte olup kurak iklim daha düşük kırıntılı akımına sebep olmuştur (Örneğin Gregory vd. 2015). Paleoiklimin göle karasal girişi yöneten birincil faktörlerden biri olduğunu gösteriyor.

Bir dizi çalışma paleoiklimsel koşulların tortul Rb/Sr ve Sr/Cu oranlarını etkilediğini göstermiştir (ör. Jin ve Zhang, 2002; Bai vd. 2015). Daha sıcak koşullar altında, Rb/Sr oranı düşerken Sr/Cu oranı yükselir (Lerman ve Gat, 1989; Cao vd. 2015). Çalışılan örneklerde (Çizelge 4.5 ve Şekil 5.9) önemli ölçüde düşük Rb/Sr oranları ($0,2$) ve yüksek Sr/Cu oranları ($9,1$), Hancili petrol şeylinin çökelişi sırasında sıcak ve nemli koşulların hâkim olduğunu göstermektedir. AP-46 ($61,56$), AP-55 ($22,43$), AP-86 ($76,35$) ve AP-95 (39) numunelerindeki nispeten yüksek Sr/Cu oranları, aşırı sıcak koşulların (kuraklık) göstergesidir. Sr/Cu ve Rb/Sr oranları, C değeri varyasyonları ile oldukça tutarlıdır (Şekil 5.9).

Stronsiyum (Sr) ve baryum (Ba) farklı jeokimyasal özellikler sergileyerek paleotuzluluktaki değişimlere ışık tutmalarını sağlar. Ortam suyunun tuzluluğu arttıkça

Sr/Ba oranının da artacağı tahmin edilmektedir (Epstein ve Mayeda, 1953; Meng vd. 2012; Cao vd. 2015). Çalışılan örneklerin Sr/Ba ortalama olarak 0,5 ila 3,7 aralığında olup, değişken bir tuzluluk paleoortamına işaret etmektedir. Bu oran, daha sıcak ve daha kuru koşullarda depolanan numunelerde (örneğin, AP-46 ve AP, 86) yükselir. Genel olarak, Sr/Ba oranları ile daha önce bahsedilen paleoiklim göstergeleri (C-değeri, Sr/Cu, Rb/Sr) arasındaki ilişkiler paleoiklimsel değişimlerin paleotuzluluktaki dalgalanmaları kontrol ettiğini göstermektedir (sıcak ve kurak iklim → daha yüksek buharlaşma oranı → daha yüksek tuzluluk) (Şekil 5.9).



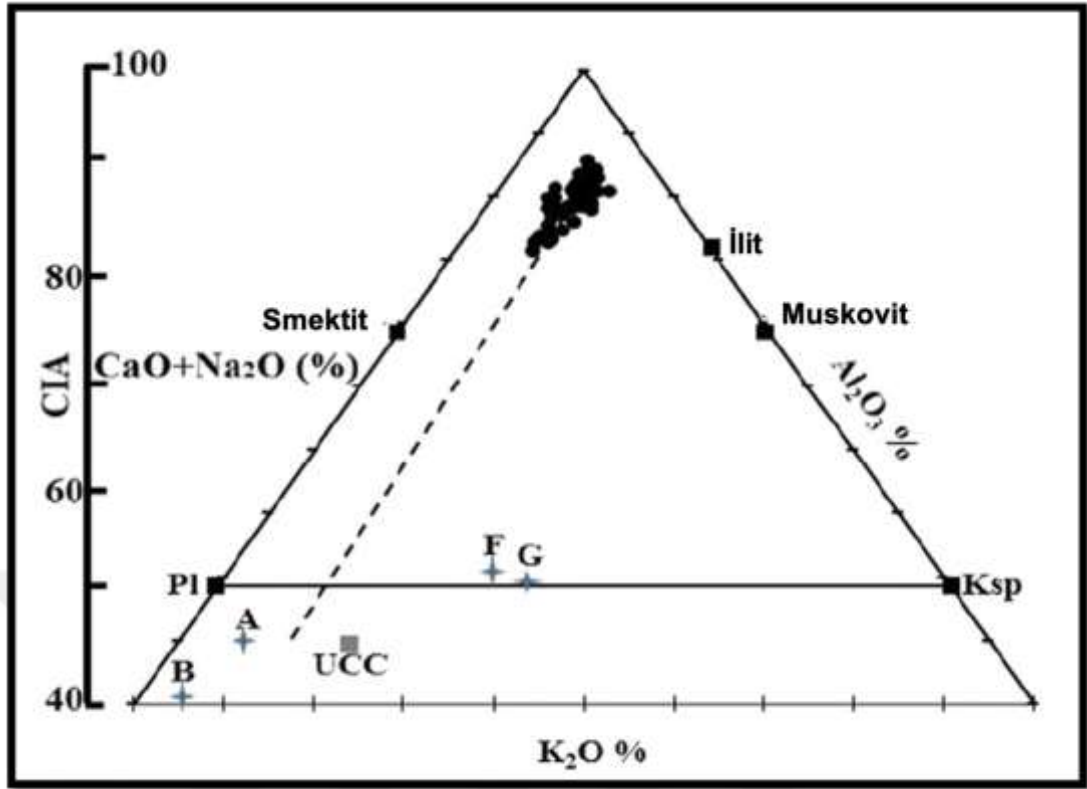
Şekil 5.9 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri ve marn örneklerinde C değeri

Rb/Sr, Sr/Cu, Sr/Ba ve TiO₂(%) değişimleri incelenen bitümlü şeyllerin çoğunun yarı kurak-nemli koşullar altında depolandığını göstermektedir. Daha sıcak ve kurak iklim dönemleri soru işareti ile gösterilmiştir. Bu dönemlerde biriktirilen numuneler oldukça yüksek CaO ve MgO içermektedir. Ayrıca bu örneklerde TiO₂ değeri düşük olup havzaya karasal girdinin kısıtlı olduğu anlaşılmaktadır (Vosoughi Moradi vd., 2016; Akkaya, 2016).

5.6 Günlene ve Erozyon

Prensip olarak, silisiklastik kayaların bileşimi, ana kayanın kimyasal ayrışma derecesi ile belirlenir. İklim koşulları ve tektonik aktivite (yani kaynak bölgesinin yükselmesi) gibi çeşitli değişkenler kimyasal ayrışmanın yoğunluğunu etkiler (Wronkiewicz ve Condie, 1989). Ayrışma sıcak ve nemli iklimlerde kuvvetli, kuru ve soğuk iklimlerde zayıftır. Na^+ ve Ca^{2+} gibi mobil katyonlar tipik olarak kimyasal ayrışma sırasında kaybolur, oysa Al^{3+} ve Ti^{4+} korunur (Fedov vd. 1995). Kimyasal ayrışmanın derecesini ölçmek için kimyasal değişim indeksi (CIA) kullanılabilir. CIA şu şekilde hesaplanır: $\text{CIA} = 100 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$, burada ana elementlerin konsantrasyonları mol yüzdesi olarak verilir. Bu formülde CaO^* , silikatlarda bulunan kalsiyum oksit konsantrasyonu olarak tanımlanır. CaO^* 'yu McLennan vd. (1993) tekniğini kullanarak elde ettik. Apatit düzeltmesinden sonra CaO değeri (mol CaO^* (düzeltilmiş) = mol CaO (10 / 3 mol P_2O_5)), Na_2O 'dan büyükse, CaO konsantrasyonu Na_2O 'nunkine eşit olacak şekilde ayarlanır. İncelenen tüm numunelerde hesaplanan CaO^* , Na_2O 'nunkinden daha büyüktü ($\text{CaO}^* = \text{Na}_2\text{O}$).

Hancili bitümlü şeyl numunelerinin CIA değerleri 71,3 ile 85,6 arasında değişmektedir (Çizelge 4.3), bu da kaynak bölgede orta derecede bir kimyasal ayrışma derecesine işaret etmektedir. $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ (yüzde mol), $\text{CN} = \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$ (mol yüzdesi) ve $K = \text{K}_2\text{O}$ (yüzde mol) olan elementlerin hareketliliğini değerlendirmek için A-CN-K üçlü diyagramı (Nesbitt ve Young, 1984) kullanıldı (%mol). Bitümlü şeyl örnekleri plajiyoklaz-potas feldspat eklemine üzerinde işaretlenmiştir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerinin ayrışma eğilimini gösteren diyagramlar

A-CN-K üçlü diyagramı (Nesbitt ve Young, 1984). A = Al_2O_3 ; CN = ($CaO^* + Na_2O$); K = K_2O (tümü molar oranlarda). CaO^* = Silikat fraksiyonunun CaO içeriği. Mineral bileşimler: Pl: plajiyoklaz; Ksp: K-feldspat, Nesbitt ve Young'dan (1984) sonra. Yıldızlar: B: bazalt; A: andezit; F: felsik magmatik kaya; G: granit, tipik birincil kaynak eğilimini temsil eder (Condie, 1993). UCC: üst kıtasal kabuk (Taylor ve McLennan, 1985). Bu çalışmadaki şeyllerin ayrışma eğilimi (kesik çizgi), orta asidik kayalardan (Andezitik) oluşan bir kaynak alan sonucunda oluşmuş olabilir.

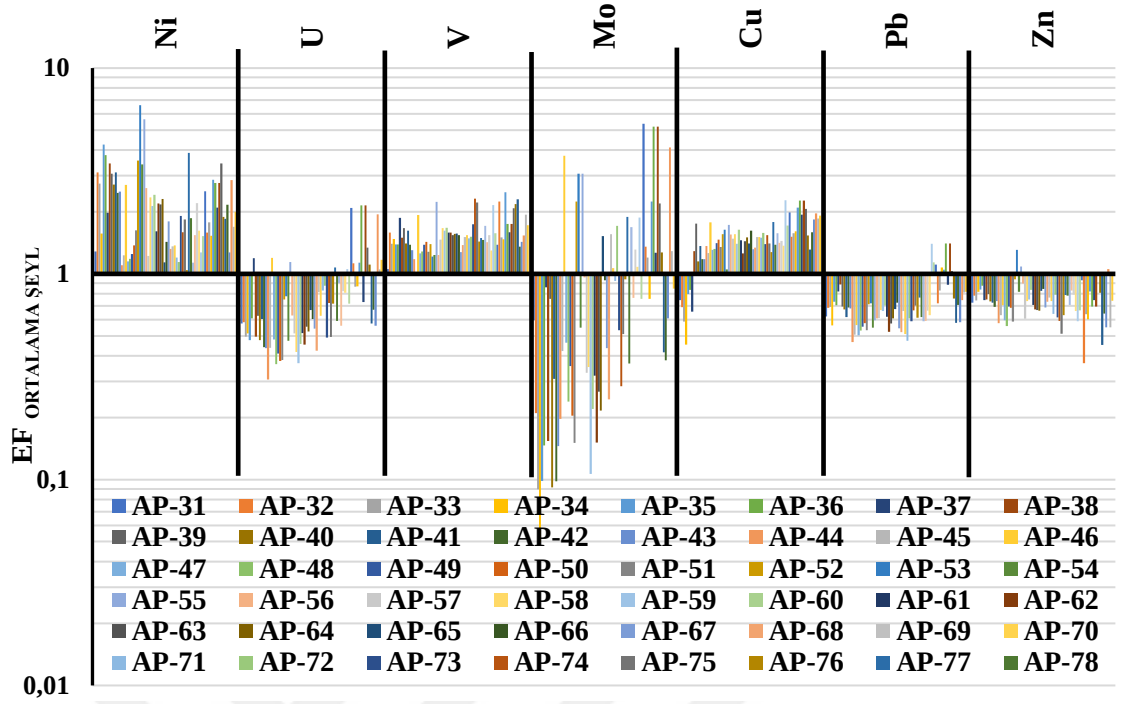
Trend çizgisi, Al_2O_3 tepesine doğru eğilim gösterir (Şekil 5.10) ve K_2O tepesine doğru bir eğimden yoksundur, bu da şeylin diyajenezi sırasında potas metazomatizminin (Kaolinit ve potasyum iyonunun diyajenez sırasında illit oluşturmak üzere reaksiyona girmesine verilen bir terimdir) meydana gelmediğini gösterir. Eğilim çizgileri geriye doğru uzatıldığında, andezit alanına yakın plajiyoklaz-potas feldspat eklemine keserler (olası kaynak kayalar). Hançili şeyl ayrışmasının lineer eğilimi, nispeten kararlı durumdaki ayrışma koşullarını gösterir (Nesbitt vd. 1997; Nesbitt ve Young, 2004).

Oksidasyon ve U kaybı nedeniyle, ayrışma ayrıca Th'nin U'ya oranında bir artışa neden olabilir. Th/U sırasıyla 3 ve 4'ten büyük olduğunda, bu orandaki artış orta ve yoğun

ayrışmaya bağlanabilir (Taylor ve McLennan, 1985; McLennan vd. 1995). Bu çalışmada ortalama Th/U oranları 3.52'dir (Çizelge 4.5). Bu sonuç yukarıda bahsedilen açıklamaları destekler niteliktedir.

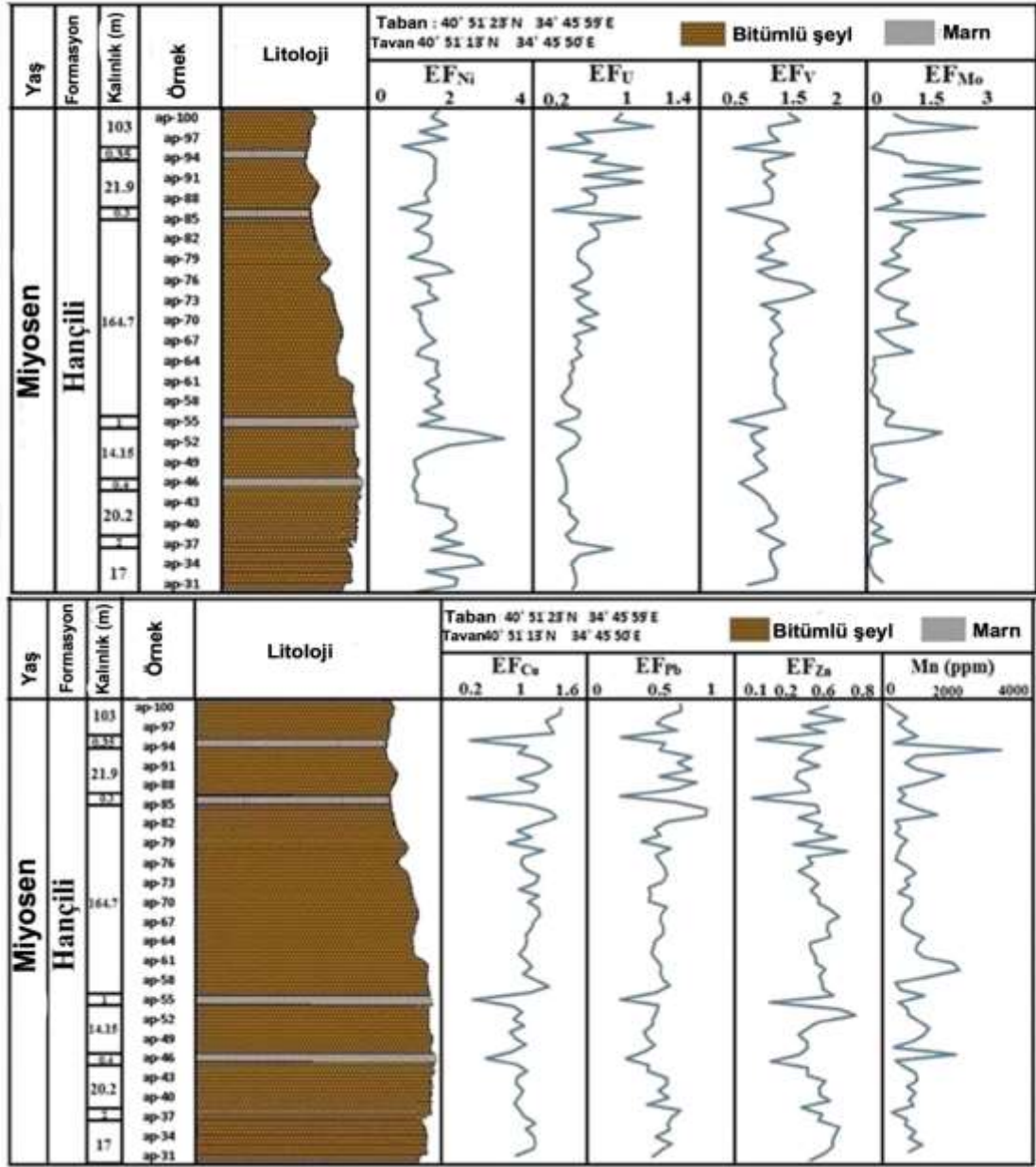
5.7 Paleoredoks

Bu tez çalışmasında Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerindeki elementleri Al'e normalize ederek ve bu oranları ortalama şeyl ile karşılaştırarak, redoksa duyarlı her eser element için zenginleştirme faktörleri (EF) hesaplandı (Wedepohl, 1971, 1991). Ortalama EF'lere göre, Mo (1.1), Cu (1.47), V (1.58) ve Ni (2.18) gibi elementler bir miktar zenginleşirken Pb (0.71), U (0.76) ve Zn (0.72) ise tükenmiştir (Şekil 5.11). Oksik-suboksik koşullar altında, Mo, V, Ni, Cu, Zn, U ve Pb gibi eser elementler ağırlıklı olarak deniz suyunda çözünür türler olarak bulunur (Wehrli ve Stumm, 1989; Klinkhammer ve Palmer, 1991; Helz vd. 1996; Achterberg vd. 1997) ve organik metal ligandlarının oluşumu yoluyla tortulara (yani gözenekli sulara) aktarılabilir (Magyar vd. 1993; Adelson vd. 2001). İndirgeme koşulları altında, bu elementleri sülfidler olarak çöktürebilir (Kremling, 1983; Jacobs vd. 1985), otojenik sülfidler tarafından alım yoluyla tortularda sabitlenebilir (Helz vd. 1996; Morse ve Luther, 1999; Adelson vd., 2001), kükürtlü organik madde üzerinde süpürme (Tribovillard vd. 2004) veya metallo- olarak çöktürülürler (Simoneit, 1978; Lewan ve Maynard, 1982). Bu nedenle, redoksa duyarlı eser elementler, daha düşük redoks potansiyellerinde tortulara daha yüksek transfer oranları sergiler ve paleoredoks göstergeleri olarak hizmet edebilir (Algeo ve Maynard, 2004).



Şekil 5.11 Ortalama şeyle göre redoksa duyarlı eser elementlerin zenginleştirme faktörleri (EF) (Wedepohl, 1971, 1991).

Ölçülmüş olan stratigrafik kesitin incelenen kesiminde küçük ölçekli dikey değişimler gözlemlenmesine rağmen (Şekil 5.12), redoksa duyarlı elementlerin çoğu, ortalama şeyle göre çok zayıf bir zenginleşme gösterirken ve hatta tükenmiş oldukları da görülmektedir (Wedepohl, 1971, 1991). Çeşitli yazarlar tarafından indirgeyici ortamlarda biriken tortular için rapor edilen zenginleşme faktörlerine kıyasla önemli ölçüde düşük zenginleşme faktörleri (Algeo ve Maynard, 2004; Rimmer, 2004), Hançili bitümlü şeylinin çökelişi esnasında oksik-disoksik koşullarının egemen olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.12 Ölçülmüş olan stratigrafik kesitin incelenen bölümünde redoks duyarlı iz elementlerin dikey değişimi (Akkaya, 2016).

Mo, ağırlıklı olarak oksitleyici ortamlarda kararlı olan molibdat olarak bulunur. H₂S açısından zengin (öksinik) ortamlarda, molibdat daha partikül reaktif tiyomolibdata dönüştürülür (Erickson vd. 2000). Tiyomolibdat, Mn ve Fe-oksihidroksitler tarafından kolaylıkla yakalanır ve ayrıca hümitik maddelerle metal kompleksleri oluşturabilir (Tribovillard vd. 2004). Artan tortu-deniz suyu arayüzü indirgenebilirliği ile tiyomolibdat yağışı artar (Vorliceck ve Helz, 2002). Sırasıyla >100 ppm, 25–100 ppm ve 25 ppm'lik Mo

konsantrasyonları, öksinik, aralıklı olarak öksinik ve öksinik olmayan ortamları belirtir. 0.1-7.8 ppm (ortalama = 1.68 ppm; Çizelge 5.1) Mo içeriğine sahip olan Hançili bitümlü şeyllerinin öksinik olmayan bir ortamda çöktüğüne işaret etmektedir.

Çizelge 5.1 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin bazı ana oksitleri, P/Ti oranı, toplam kükürt (TS) ve redoksa duyarlı iz elementleri

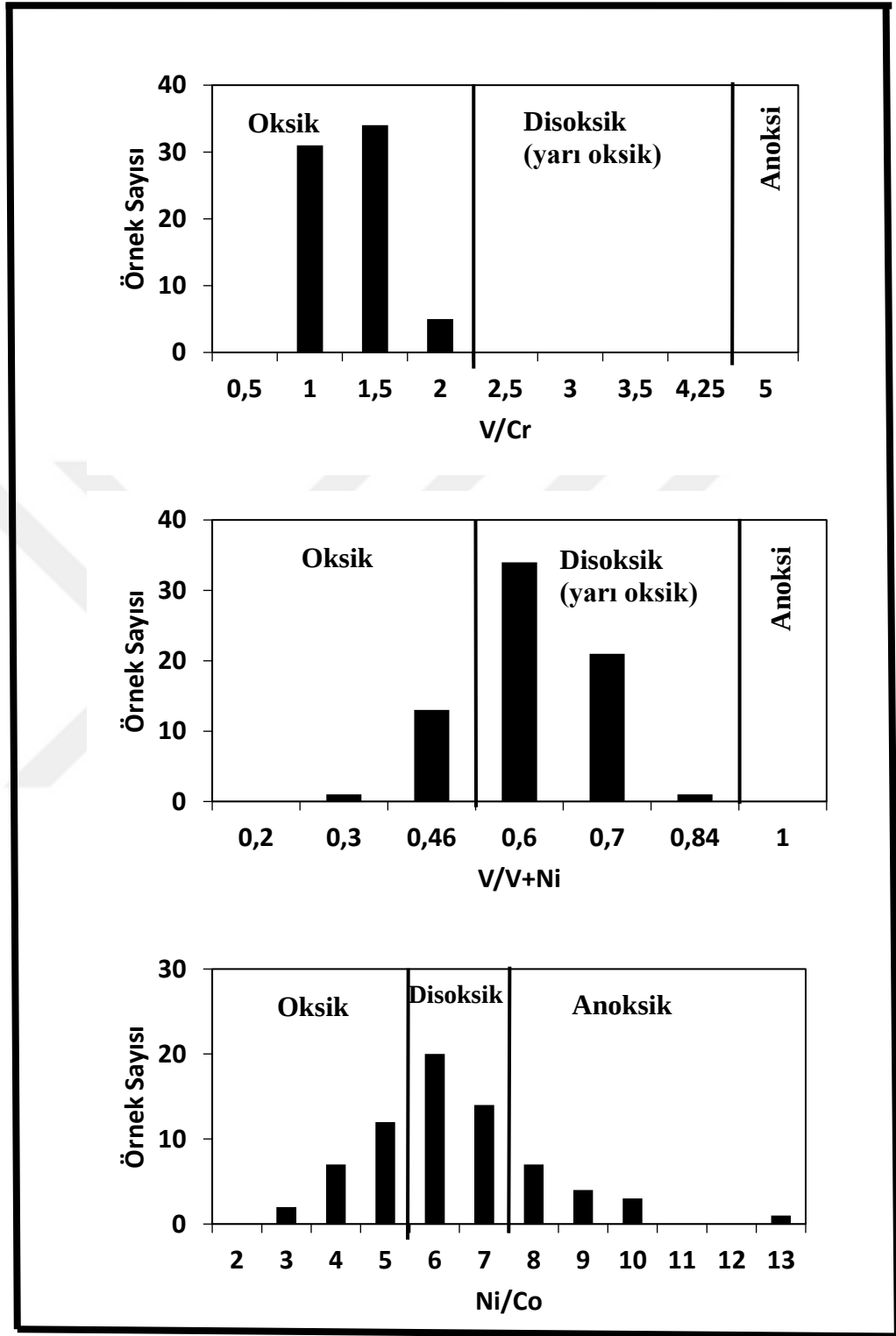
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	TS	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	V	U	Co	Cr	P/Ti
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
AP-31	31.83	10.97	5.74	15.79	0.12	2.25	1	41.9	8.3	45	57.5	90	1.4	22,1	123,2	0.49
AP-32	39.34	12.37	7.32	9.89	0.18	0.47	0.4	53.4	10.3	55	157	153	1.6	23	198,4	0.19
AP-33	44.31	14.52	7.56	5.31	0.12	0.2	0.2	54.4	12.2	61	162.5	158	1.6	23	212,1	0.14
AP-34	47.85	13.16	6.88	6.55	0.15	0.08	0.1	53.2	9	61	84.3	151	1.5	16,1	260	0.14
AP-35	51.77	13.24	5.59	5.73	0.1	0.2	0.2	48.2	11.8	63	229.4	143	1.4	28,5	273,7	0.13
AP-36	50.7	13.32	5.34	6.57	0.11	0.09	0.3	54.4	11.4	66	205.3	144	1.8	30,1	253,2	0.13
AP-37	36.31	12.1	6.62	3.06	0.04	2.26	1.6	46.9	12.1	51	97.8	176	3.2	21,4	177,9	0.11
AP-38	50.16	12.69	6.71	5.65	0.14	0.27	0.3	44.1	13.7	54	177.6	148	1.4	32,2	266,8	0.19
AP-39	35.94	8.63	5.27	17.17	0.12	1.08	1	40.8	7.3	39	107.7	112	1.2	17,8	123,2	0.30
AP-40	48.12	14.18	6.99	3.96	0.15	0.26	0.2	44	11.6	59	157.2	155	1.5	25,3	212,1	0.11
AP-41	44.37	12.66	6.97	7.17	0.11	0.64	0.6	46.6	9.5	52	160.3	160	1.7	19,8	157,4	0.22
AP-42	49.02	13.26	7.18	4.75	0.16	0.15	0.2	42.2	11.1	52	133.9	143	1.3	22,8	232,6	0.16
AP-43	50.11	13.43	6.75	4.28	0.15	0.16	0.3	42.7	11.1	56	137.4	136	1.3	26,6	246,3	0.13
AP-44	56.4	13.19	5.49	1.87	0.1	0.55	0.4	48.7	7.5	43	59.2	121	0.9	16,7	109,5	0.24
AP-45	51.99	12.34	5.93	3.67	0.06	2.47	0.8	42	7.6	44	61.9	97	1.2	17,3	109,5	0.29
AP-46	16.41	4.52	6.72	25.49	0.33	0.96	2.6	21.7	3.1	18	49.9	68	1.2	9,8	54,74	2.37
AP-47	54.3	11.26	4.13	6.24	0.05	0.95	0.8	39.7	6.9	38	52.8	110	1.2	13,3	95,79	0.23
AP-48	49.71	13.61	5.93	6.29	0.14	0.4	0.5	48.5	8.8	43	65.7	136	1.1	15,2	116,3	0.33
AP-49	56.59	10.96	5.09	4.3	0.19	0.33	0.6	41.7	7.4	43	55.7	118	1	14,5	109,5	0.66
AP-50	55.91	9.54	4.46	6.99	0.21	0.31	0.3	37.8	6.7	37	53.5	106	0.8	12,9	88,95	0.60
AP-51	57.79	12.95	5.74	1.07	0.17	0.18	0.3	47.2	8.4	43	85.8	129	1.1	16,4	143,7	0.23
AP-52	40.86	9.57	4.85	10.83	0.12	2.75	3.3	40.3	8.3	51	138.7	104	1.6	26	102,6	1.83
AP-53	43.56	10.4	6.14	6.28	0.11	3.68	4.9	46	9.1	77	279.6	98	1.8	29,2	116,3	1.33
AP-54	47.45	14.26	5.95	3.07	0.07	1.9	1.2	40.4	9.5	66	197.8	137	1.5	25	205,3	0.18
AP-55	9.86	2.76	4.44	25.93	0.19	0.72	1.3	12.9	2	17	63.4	48	0.7	9,6	47,89	2.06
AP-56	39.09	12.18	4.75	8.43	0.08	1.41	1.8	51	9	62	129.8	117	1.7	25,4	150,5	0.53
AP-57	49.34	15.75	5.79	3.34	0.06	1.18	0.8	63.1	11.7	54	78.5	180	1.8	23,6	164,2	0.17
AP-58	42.62	12.95	6.19	9.14	0.2	0.55	0.7	54.5	10.5	54	124.1	168	1.2	22,2	171,1	0.35
AP-59	44.05	12.21	8.71	7.06	0.35	0.31	0.2	46.2	9.8	52	106.2	154	1	21,6	150,5	0.36
AP-60	45.48	11.82	7.01	8.06	0.32	0.41	0.4	52.3	10.1	56	116.6	154	1.2	21	130	0.43
AP-61	40.5	12.23	7.38	9.2	0.19	0.54	0.6	48	9.2	49	80.3	151	1.4	20,3	157,4	0.30
AP-62	41.31	12.89	6.91	9.37	0.15	0.44	0.3	43.8	8.2	49	115.4	159	1.3	20,8	171,1	0.29
AP-63	38.81	12.17	5.98	12.36	0.16	0.41	0.5	47.3	8.5	46	107.8	146	1.5	19,6	157,4	0.28
AP-64	38.41	12.01	6.23	13.26	0.19	0.37	0.4	48.7	8.9	45	113	146	1.4	20	157,4	0.23

Çizelge 5.1 Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin bazı ana oksitleri, P/Ti oranı, toplam kükürt (TS) ve redoksa duyarlı iz elementleri (devam)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	TS	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	V	U	Co	Cr	P/Ti
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
AP-65	47.85	12.79	4.68	5.2	0.12	1.68	3	48.5	10.5	60	59.3	156	1.9	21,5	136,8	0.27
AP-66	44.27	11.91	4.33	8.77	0.09	1.68	1.7	52.1	10.5	57	69.4	143	1.6	21,8	136,8	0.30
AP-67	46.6	14.93	6.3	2.31	0.09	0.57	1	53	9.9	58	109.3	148	1.8	22,6	143,7	0.17
AP-68	47.91	15.92	6.93	2.93	0.1	0.91	0.6	57.6	10.1	66	85.8	171	1.5	22,2	184,7	0.18
AP-69	44.6	13.81	5.5	5.11	0.13	0.44	3.3	56.3	11.1	60	76.6	162	2.5	22,5	130	0.35
AP-70	38.38	12.23	5.63	7.3	0.13	0.43	2	49.8	7.6	51	68.5	147	1.7	19,4	150,5	0.26
AP-71	47.2	14.09	4.71	3.56	0.07	0.72	2	56.9	8.1	51	68.8	163	2.6	22,2	116,3	0.35
AP-72	34.84	10.27	4.35	9.64	0.12	0.9	2.7	43.9	7.6	46	47.8	121	2	16,7	136,8	0.25
AP-73	49.05	14.66	7.01	2.96	0.1	0.99	1.2	55.3	10.5	51	114.4	199	1.6	22,1	157,4	0.21
AP-74	42.5	13.73	7.33	6.64	0.15	0.61	0.6	57.1	11.1	46	89.1	248	2.2	23	198,4	0.29
AP-75	44.63	12.76	5.62	8.6	0.11	1.06	1	48.4	10.9	37	95.6	221	1.4	22,7	143,7	0.30
AP-76	45.94	13.16	4.1	3.57	0.06	0.84	1.9	45.3	9.8	47	55.9	147	2.1	22,8	150,5	0.14
AP-77	33.9	9.63	4.14	10.11	0.07	0.94	2.8	46.4	9	43	152.1	112	2.3	20,3	109,5	0.19
AP-78	50.3	16	6.67	1.85	0.08	1.27	0.9	59.9	12	71	121.6	182	2.1	25,6	171,1	0.20
AP-79	33.81	8.5	4.89	11.59	0.11	0.58	2.2	36.2	6.1	34	39.3	113	1.7	16,7	116,3	0.27
AP-80	46.05	13.64	5.52	3.21	0.06	0.87	1.6	52.1	9.8	64	85.6	151	1.7	30,4	130	0.15
AP-81	48	10.92	5.38	4.82	0.08	1.01	2.2	42.6	8.8	49	98.1	131	2	22,9	123,16	0.33
AP-82	47.38	14.47	4.46	4.14	0.06	0.66	2.4	53.6	11.1	54	95.7	146	2.6	22,3	130	0.36
AP-83	46.44	11.09	5.1	6.18	0.25	1.19	3.2	68.3	18.9	37	57.5	186	2.6	24,6	130	0.31
AP-84	47.75	13.8	6.1	3.09	0.15	0.66	1.6	63.9	19.1	52	85.7	169	2.2	27,4	143,68	0.36
AP-85	47.65	9.48	4.96	14.03	0.07	2.21	7.8	50.9	12.8	50	97.3	102	4.4	22,1	102,63	0.42
AP-86	6.6	2.4	2.83	26.6	0.1	0.27	0.5	9.8	2.1	5	15.5	42	0.6	6,8	34,21	1.09
AP-87	51.93	12.48	5.52	2.56	0.07	1.36	2.3	53.1	12.6	45	90.5	146	2.4	18,2	123,16	0.21
AP-88	43.59	12.92	6.8	8.03	0.18	0.73	1.5	56.2	16.9	44	80.7	148	2.5	21,9	116,31	0.34
AP-89	38.61	7.53	5.25	16.51	0.28	1.42	2.6	42.7	9.6	35	88	146	1.9	19,3	88,946	0.36
AP-90	41.5	9.42	4.94	12.9	0.15	2.37	7.5	57.7	16.1	37	106.2	128	4.5	19,7	82,104	0.51
AP-91	49.82	12.33	5.78	2.43	0.1	1.48	2.4	64.6	13.3	52	105.3	153	2	26,9	130	0.28
AP-92	41.5	9.42	4.94	12.9	0.15	2.37	7.5	57.7	16.1	37	106.2	128	4.5	19,7	82,104	0.51
AP-93	51.13	7.71	5.52	9.84	0.54	1.79	2.6	43.1	9.7	43	108	125	2.3	16,4	95,788	0.41
AP-94	43.57	11.78	5.3	3.12	0.05	1.52	2.3	48.9	10.9	54	90.7	200	2.9	22,1	205,26	0.31
AP-95	8.38	3.13	2.87	24.87	0.16	0.12	0.2	11.1	2.2	8	23.6	56	0.4	5,9	47,894	1.65
AP-96	49.2	15.44	6.46	1.7	0.11	0.81	0.9	66.4	13.3	56	136.4	163	2.3	23,1	198,42	0.38
AP-97	52.46	12.86	5.28	3.05	0.07	1.36	1.2	63.7	9.1	40	66.7	143	1.6	19	123,16	0.32
AP-98	37.88	11.56	6.3	6.54	0.11	2.37	7.3	61.5	10.5	69	134.6	138	5	30	143,68	0.46
AP-99	45.81	14.14	5.82	2.33	0.06	0.76	2.8	70.9	14	44	97.6	213	3.3	27,5	136,84	0.25
AP-100	46.27	13.85	7.29	2.92	0.02	0.18	1.8	71.7	13.8	58	113	186	3.6	10,4	143,68	0.82
Ortalama	43.47	11.84	5.76	7.71	0.13	0.97	1.68	48.74	10.08	48.74	102	142.12	1.88	20.96	144.85	0.42

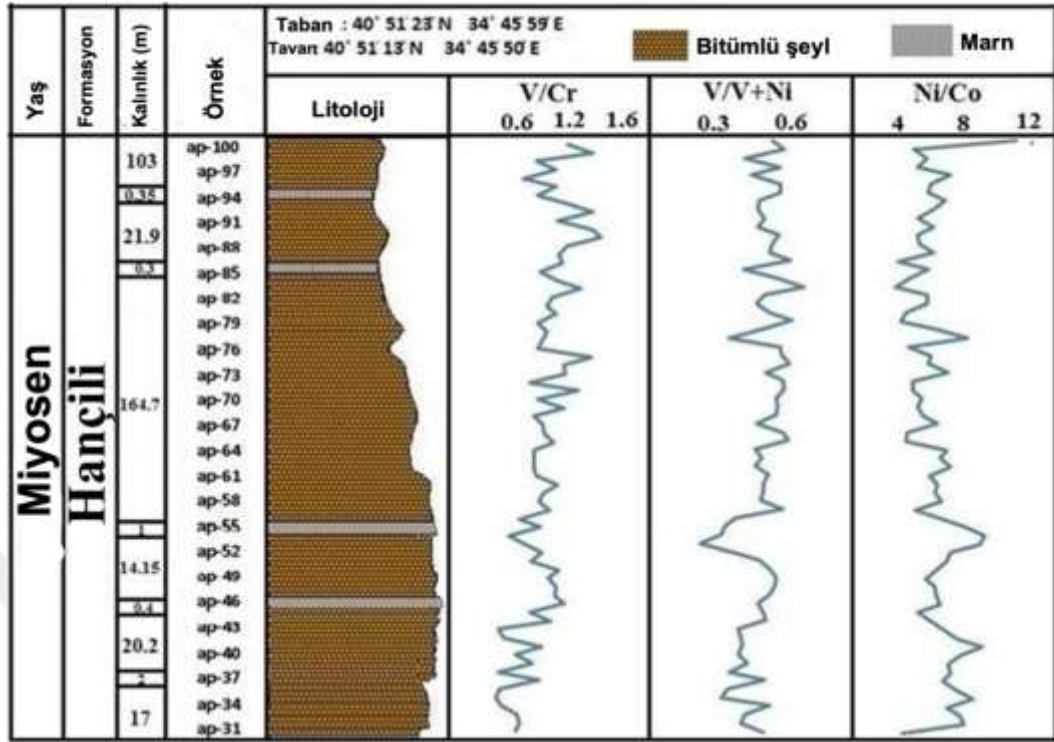
U, anoksik koşullar altında daha az çözünür uranöz florür kompleksi olarak tortularda yoğunlaşır (Barnes ve Cochran, 1990; Tribovillard vd. 2004). Oksitleyici sularda, uranyum, yüksek oranda çözünür uranil karbonat kompleksleri oluşturmak için uranil formundaki karbonat iyonlarıyla birleşir ve bu da tortuların uranyum içeriğinde bir azalmaya neden olur (Barnes ve Cochran, 1990). Th, redoksa duyarlı olan Th^{4+} olarak bulunur. Bu nedenle, çökeltilerdeki <2 , $2-7$ ve >7 Th/U oranları sırasıyla anoksik, oksik ve yüksek oranda oksik ortamları temsil eder. Örneklerin Th/U oranları $1,10-7,00$ (ortalama = 3.52; Çizelge 4.5) olup, bu durumda yine Hançili formasyonu bitümlü şeylllerinin çökelişi sırasında oksik koşulların hâkim olduğunu göstermektedir.

V/(V+Ni), V/Cr ve Ni/Co dahil olmak üzere jeokimyasal oranlar da paleoredoks koşullarını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Hatch ve Leventhal (1992) ve Jones ve Manning (1994), oksik, disoksik ve anoksik koşulları ayırt etmenin bir yolu olarak bu endeksler için eşikler önerdi (Şekil 5.13). V/Cr oranları çalışılan kesitin tamamının oksik koşullar altında çökeldiğini göstermesine rağmen, V/(V+Ni) ve Ni/Co oranları değişken redoks koşulları göstermektedir (Şekil 5.14). Bu tutarsızlık büyük olasılıkla bu elementin farklı jeokimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Cr ve Co'nun bolluk oranları detritik girdiğiyle ilişkilendirilmektedir ve iklim koşullarıyla eş zamanlı değişim gösterebilmektedir (Ross ve Bustin, 2006). V/(V+Ni) oranları, örneklerin %80'inin disoksik koşullar altında biriktiğini göstermektedir. Ni/Co oranları dikkate alındığında daha fazla dalgalanma gözüküp örneklerin çoğu oksik-disoksik koşullara işaret etmektedir. Genel olarak, redoksa duyarlı zenginleşme faktörleri ve oranlarına dayalı olarak, Hançili formasyonu bitümlü şeylllerinin depolanması sırasındaki redoks koşullarının, iklim ve su seviyesindeki dalgalanmalardan dolayı küçük ölçekli değişimlerle birlikte oksik-disoksik olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.13 Hançili Formasyonu bitümlü şeylleri için paleoredox temsilcileri V/Cr, V/(V+Ni) ve Ni/Co'nun histogramları

V/(V+Ni) için aralıklar Hatch ve Leventhal'dan (1992); V/Cr ve Ni/Co aralıkları Jones ve Manning'den (1994).

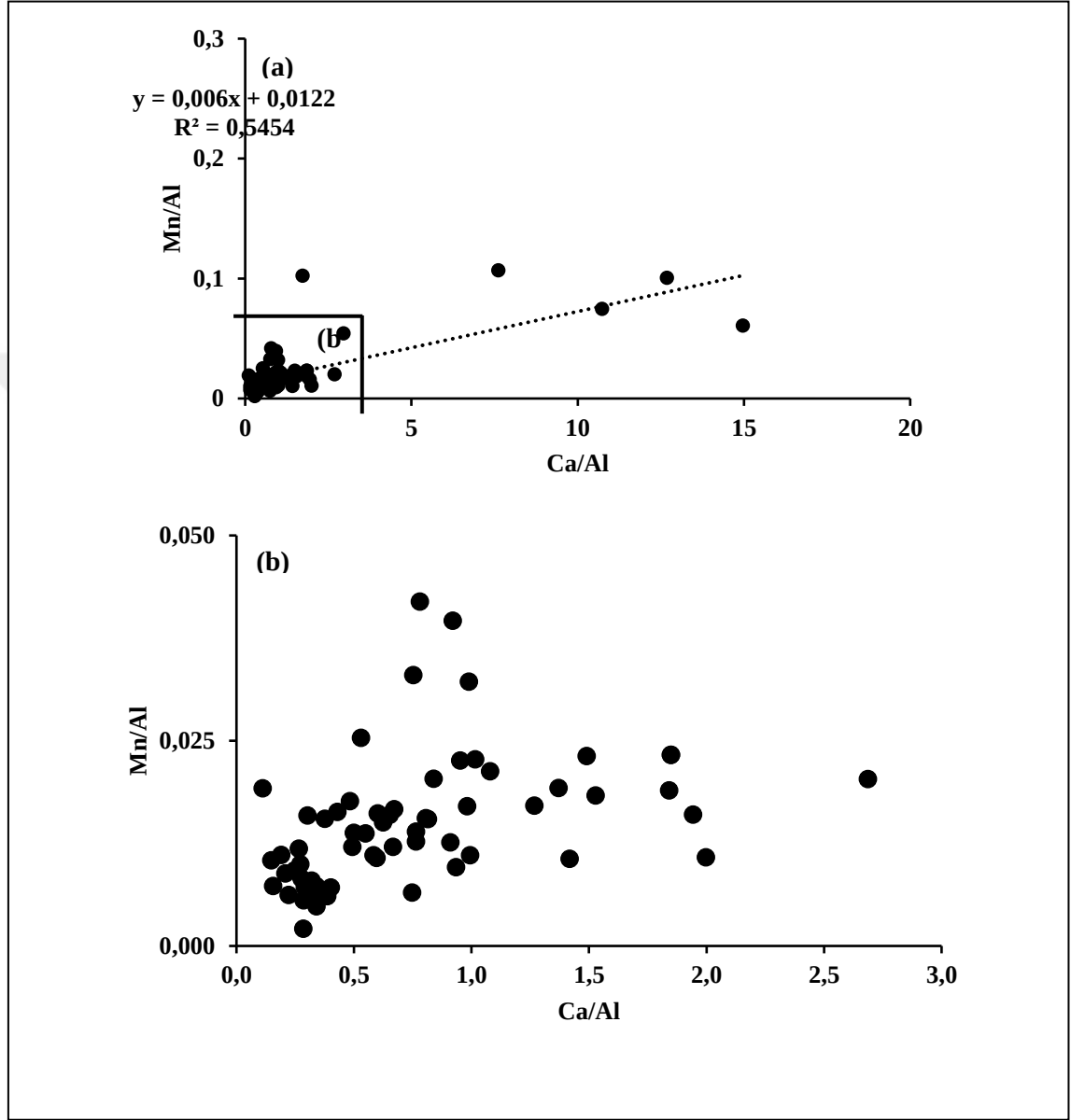


Şekil 5.14 Hançili formasyonu bitümlü şeyl ÖSK'sının incelenen bölümünde redoks duyarlı oranlarının dikey varyasyonları (Akkaya, 2016).

Oksik ortamlarda, Mn partiküllü Mn (IV) hidroksitler ve oksitler olarak çökelirken, anoksik ortamlarda indirgeyici çözünme yoluyla salınır ve yüksek oranda çözünür türler oluşturur. Bu nedenle, piknoklinden tortu-su arayüzüne partiküler Mn-oksihidroksitlerin yağmuru ve çözünmeyi takiben çözünmüş Mn (II)'nin yukarı doğru ilerlemesi ile Mn için bir geri dönüşüm yolu vardır. Mn'nin anoksik bir sistemden dışarıya akışı, piknoklin ve deniz tabanının kesiştiği noktada Mn içeren karbonatların oluşumuyla gerçekleşir (Okita ve Shanks, 1992).

Ortalama 1044 ppm Mn değerine sahip Hançili Formasyonu (Çizelge 4.3) bitümlü şeylleri, ortalama kabuk değerlerine (~96 ppm; Taylor, 1985), üst Pensilvanya şeylinin anoksik fasiyesine (~15-30 ppm; Algeo ve Maynard, 2004) ve hatta üst Pensilvanya şeyllerinin oksik fasiyesi (~320-430 ppm; Algeo ve Maynard, 2004) göre zenginleşmiş bir bolluğa sahip olup oksik-disoksik su koşullarına işaret ediyor. Ayrıca, Mn/Al ile Ca/Al

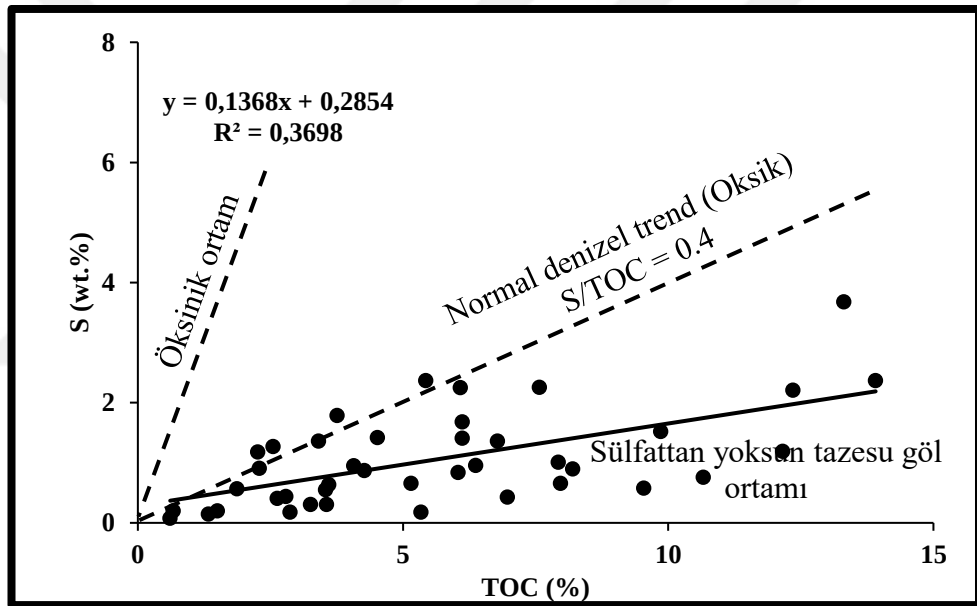
arasındaki gözlenen pozitif korelasyon, Mn'nin büyük bir bölümünün karbonat fazında bulunduğunu gösteriyor (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 a) Hançili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri için Mn-Ca grafiği. Pozitif korelasyon, Mn'nin esas olarak karbonat fazında bulunduğunu göstermektedir. b) Diyagramın orijine yakın veri noktalarının dağılımı

TOC-S-Fe ilişkileri, çeşitli havzalarda sediman birikimi sırasında redoks koşullarını yeniden oluşturmak için yaygın olarak kullanılmıştır. Normal deniz koşulları altında (oksik) biriken tortullar için, TOC-S çapraz grafiği 0,4 eğimli ve 0 kesişimli bir eğilim

gösterir (Berner ve Raiswell, 1983). Leventhal (1987), daha sonra anoksik-öksik koşullar altında biriken tortullar için yeni bir eğilim belirledi. Bu eğilim, önceki eğilime göre artan bir S konsantrasyonu ve pozitif bir Y kesişimi (%1 S) sergiler (öksinik). Hançili bitümlü şeyllerin TOC içeriği yüksek olup yüzde 0,61 ve 13,9 arasında değişmektedir (ortalama: 5,59). Toplam kükürt (TS) içeriği, yüzde 0,08 ile 3,68 (ortalama yüzde 0,97) arasında dar bir aralıkta yer almaktadır. Hançili Formasyonu'nun bitümlü şeyl örnekleri, öksik eğilimden daha az dik bir eğime sahip bir eğilim (Şekil 5.16) ve sıfıra yakın bir Y-kesişimi (%0.28 S) sergilemektedir, bu da Hançili Formasyonunun bitümlü şeyllerin ağırlıklı olarak tatlı su göl ortamında çökeldiğini gösterir (Mohialdeen ve Hakimi, 2016).



Şekil 5.16 Hançili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri için TOC(%)-S(wt/%) ilişkileri

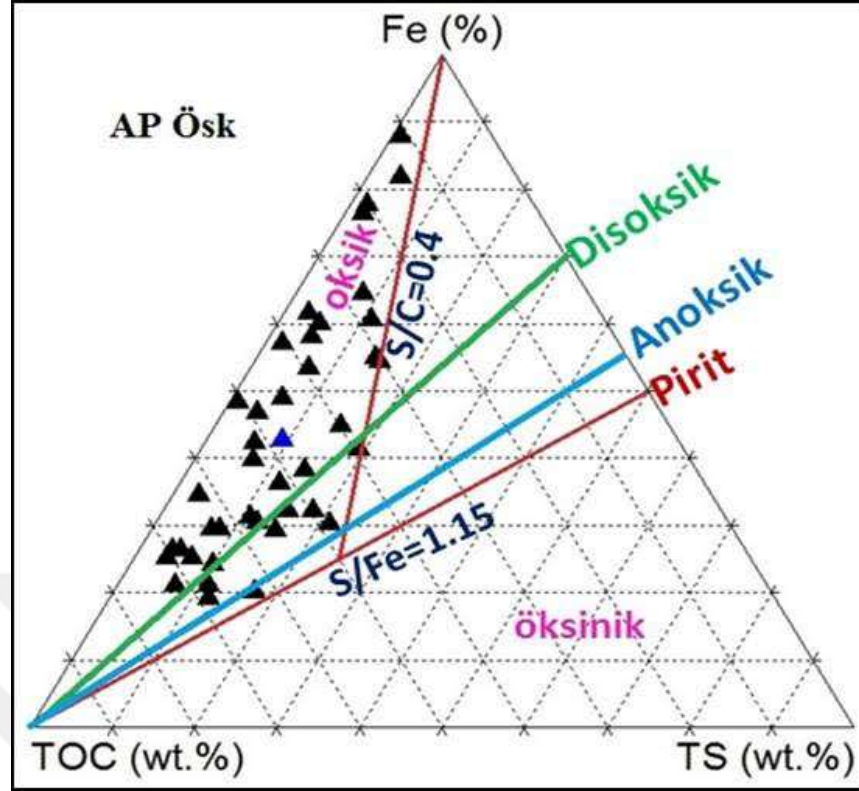
Düz çizgi, bu çalışmadan elde edilen veriler için doğrusal regresyon çizgisidir; kesikli çizgi, normal deniz sedimanları için tipik S/C oranını gösterir (Berner ve Raiswell, 1983'e göre).

Genel olarak Hançili Formasyonu şeylleri düşük kükürt içeriğine sahipse de, bazı örneklerde gözlemlenen yüksek sülfür oranının nedenini açıklayan olası hipotezlerden biri aşağıda açıklanmıştır:

1. Göle taşınan nehir akıntılarının azalması ve detritik demir oranının düşmesi su bünyesinde çözünür halde bulunan SO_4^{2-} iyon konsantrasyonunun artmasına sebep olabilir.

2. Ortamda çökelen organik maddenin yapısal özelliklerinden dolayı birleşik hale gelememiş olabilir (II-S). Tip II-S kerogenler daha düşük sıcaklıklarda petrol türeme potansiyelleriyle bilinirler. Sonraki bölümlerde tartışıldığı gibi S_1 değerleri herhangi bir petrolün türemiş olmadığını göstermektedir (Bölüm 4.6.1.3; Şekil 4.16). Bu koşul da yukarıdaki koşullar gibi sülfat'ın çözünür halde kalmasına ve konsantrasyonunun artması sebep olmuş olabilir.
3. Peryodik olarak etkisini gösteren sıcak ve kurak dönemlerde ise sülfat içeren evaporitik mineraller halinde çökerek gözlemlenen artışa sebep olmuş olabilir.

Arthur ve Sageman (1994), benzer bir temele dayanarak denizel organik madde bakımından zengin şeyllerdeki paleoredoks koşullarını yeniden oluşturmak için Fe-S-TOC üçlü diyagramlarını kullandı. Böyle bir grafikte, oksik-disoksik numuneler 0.4'lük bir S/C oranına karşılık gelen bir çizgi boyunca çizilirken, anoksik numuneler pirit çizgisi boyunca çizilir ($S/Fe = 1.15$). İncelenen örneklerin Fe-S-TOC üçlü diyagramı, diğer iz element jeokimyasal göstergelerle uyum içinde olup, örneklerin çoğunun oksik-disoksik koşullar altında depolandığını göstermektedir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 Haçili Formasyonu bitümlü şeyllere ait TOC(%)-Fe(%)-TS(%) üçlü diyagramı

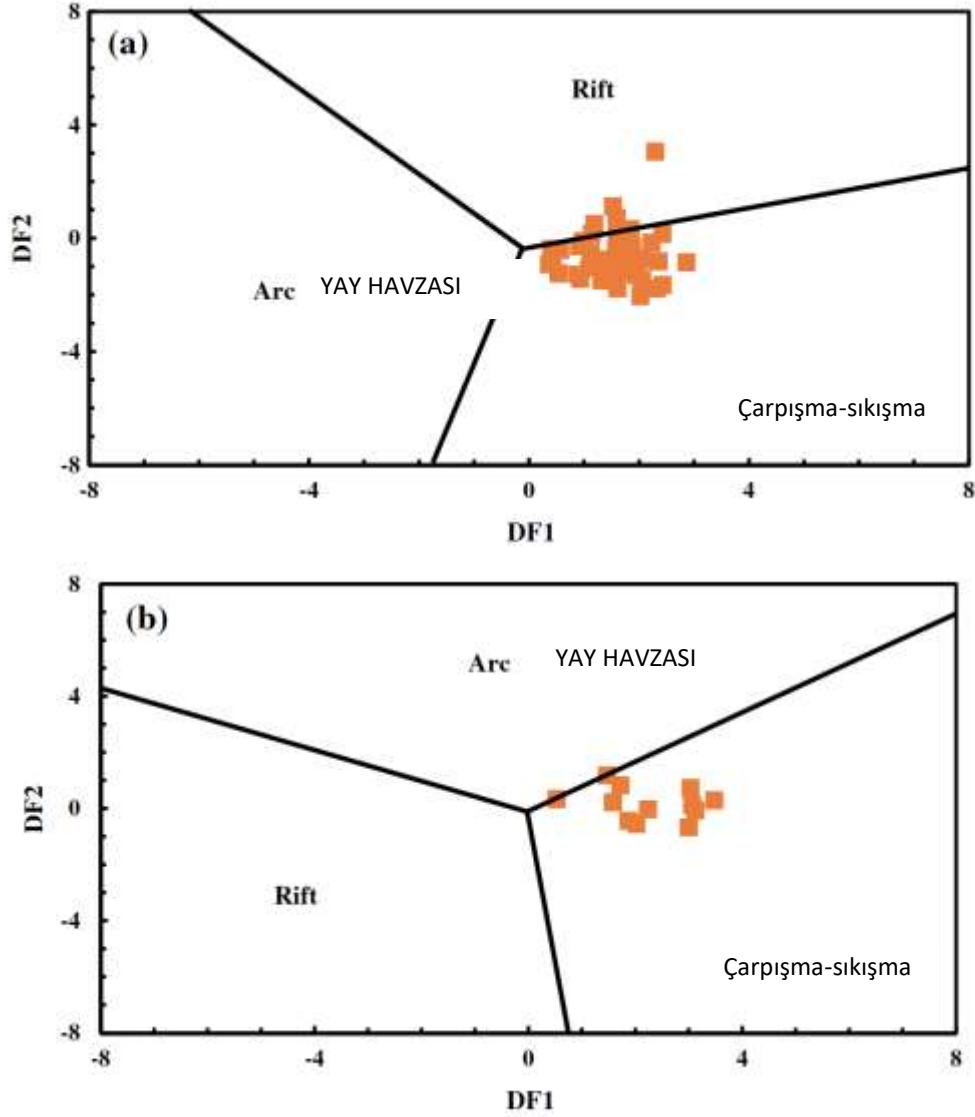
Normal denizel çizgi ($S/C=0.4$) ve pirit hattı gösterilmektedir (Arthur ve Sageman, 1994; Akkaya, 2016).

5.8 Tektonizma

Sedimanların kaynak alanındaki levha tektonik düzeninin, biriken tortul kayaçların kimyasal bileşimini kontrol eden kilit bir faktör olduğu genel olarak kabul edilir (Bhatia, 1985). Farklı tektonik ortamlardan gelen kırıntılı kayaçlar, farklı jeokimyasal bileşime sahiptir ve hâkim tektonizmaya özgü özellikler gösterir. Bu çalışmada, kaynak alanının tektonik düzenini deşifre etmek için ana oksitler kullanılmıştır.

Verma ve Armstrong-Altrin (2013) yay, kıtasal rift ve çarpışma ortamlarını ayırt etmek için yüksek silisli ve düşük silikalı sedimantar kayaçlar için ana oksitlerin doğal logaritma oran dönüşümüne dayanan iki çok boyutlu diyagram geliştirdiler. Kimyasal veriler ilk önce susuz bazda %100 üzerinden hesaplanmalı. Veri tabanını yüksek silika ($SiO_2 > 63\%$) ve düşük silika olarak alt bölümlere ayırarak tortul kaynağın etkileri de en aza indirildi. Haçili formasyonundan alınan birkaç adet bitümlü şeyl örneği rift alanını gösterse de

havzanın doğu kanadından alınan örneklerin %95'inden fazlası, bitümlü şeyl örneklerinin çarpışma (kıta-kıta) tektonizmasının hakim olduğu dönemde depolandığına işaret etmektedir (Şekil 5.18).



Şekil 5.18 Silisiklastik kayaçların sınıflandırılması için ana element diskriminasyon fonksiyon ikili diyagramları

a) Düşük silikalı örnekler: $DF1 = (0.608 \times \ln)TiO_2/SiO_2((+) - 1.854 \times \ln)Al_2O_3/SiO_2)) + (0.299 \times \ln)Fe_2O_3/SiO_2((+) - 0.550 \times \ln)MnO/SiO_2)) + (0.120 \times \ln)MgO/SiO_2)) + (0.194 \times \ln)CaO/SiO_2((+) - 1.510 \times \ln)Na_2O/SiO_2)) + (1.941 \times \ln)K_2O/SiO_2)) + (0.003 \times \ln)P_2O_5/SiO_2((-0.294, DF2 = -0.554 \times \ln)TiO_2/SiO_2((+) - 0.995 \times \ln)Al_2O_3/SiO_2)) + (1.765 \times \ln)Fe_2O_3/SiO_2((+) - 1.391 \times \ln)MnO/SiO_2((+) - 1.034 \times \ln)MgO/SiO_2)) + (0.225 \times \ln)CaO/SiO_2)) + (0.713 \times \ln)Na_2O/SiO_2)) + (0.330 \times \ln)K_2O/SiO_2)) + (0.637 \times \ln)P_2O_5/SiO_2((-3.631; b) Yüksek silikalı örnekler: $DF1 = -0.263 \times \ln)TiO_2/SiO_2)) + (0.604 \times \ln)Al_2O_3/SiO_2((+) - 1.725 \times \ln)Fe_2O_3/SiO_2)) + (0.660 \times \ln)MnO/SiO_2)) + (2.191 \times \ln)MgO/SiO_2)) + (0.144 \times \ln)CaO/SiO_2((+) - 1.304 \times \ln)Na_2O/SiO_2)) + (0.054 \times \ln)K_2O/SiO_2((+) - 0.330 \times \ln)P_2O_5/SiO_2)) + 1.588, DF2 = -1.196 \times \ln)TiO_2/SiO_2((+) + 1.064 \times \ln)Al_2O_3/SiO_2)) + (0.303 \times \ln)Fe_2O_3/SiO_2)) + (0.436 \times$$

$$\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)) + (0.838 \times \ln(\text{MgO}/\text{SiO}_2)) - 0.407 \times \ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)) + (1.021 \times \ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)) - 1.706 \times \ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)) - 0.126 \times \ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)) - 1.068.$$

Çıkarımı yapılan çarpışma tektonik ortamı, genel olarak kabul edilen tektonik tarihle (kıtalararası sıkışma rejimi; Tüysüz ve Dellaloğlu, 1992) tutarlıdır. Koçyiğit vd. (1995) ise kıtalararası sıkışmanın Neojen döneminde sürdüğünü öne sürmüştür. Bu araştırmacılar Neojen çökellerinin bindirme yüklemesi (thrust loading) tarafından üretilen havzalarda biriktiğini öne sürdüler. Yukarıda belirtildiği gibi, bu çalışmanın sonuçları Koçyiğit vd. (1995)'in görüşüyle tutarlıdır ve kıtalararası sıkışmanın Neojen döneminde sürdüğü hipotezini desteklemektedir (Şekil 5.18).

5.9 Hidrokarbon Türetme Potansiyeli

Potansiyel bir kaynak kayada organik madde miktarı, tipi ve olgunluk seviyesi belirlendikten sonra kayacın petrol türetmeye uygun olup olmadığı saptanabilir.

Bu tezde, bitümlü şeyllerin hidrokarbon türetme potansiyelleri; S₂ (mg HC/g kaya) parametresi (Peters ve Cassa 1994), HI-%TOC (Jackson vd. 1985), S₂-%TOC (Ghori 2000) ve Hidrokarbon Tip İndeksi (S₂/S₃ oranı) (Clementz 1979, Peters 1986) kullanılarak saptanmıştır.

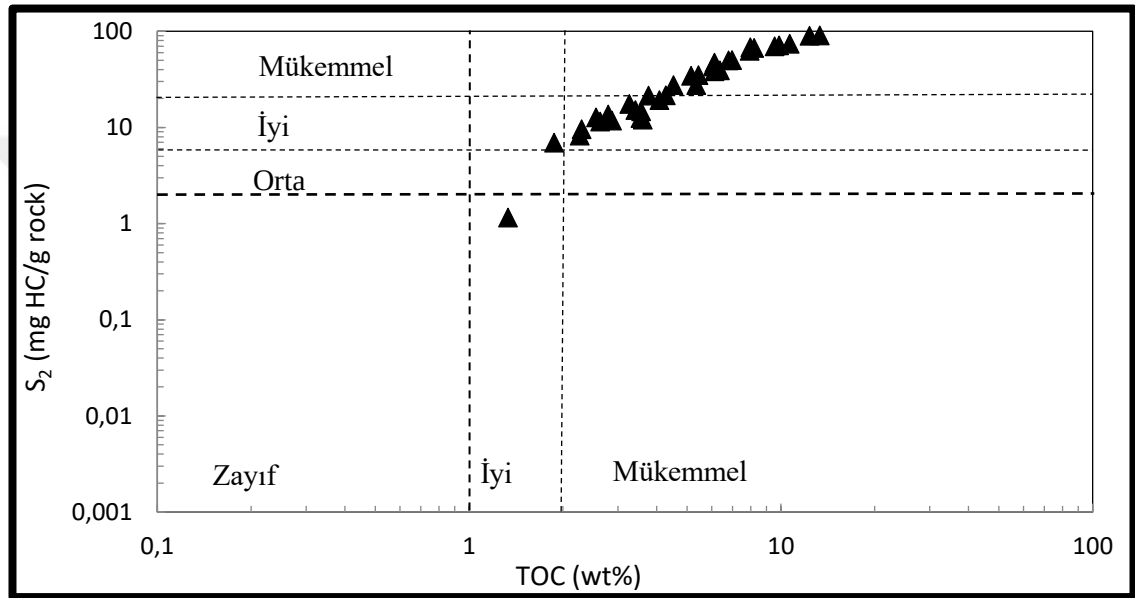
Serbest bitüm (S₁), öncelikle bakteri aktivitesinin bir sonucu olarak, 300 °C ye kadar düşük sıcaklıklarda sıg genç tortullarda meydana gelen C₁ ila C₃₃ arasında değişen hidrokarbonlardan oluşur. Rock-Eval pirolizi, olgunlaşmamış tortularda ekstrakte edilebilir organik maddeden daha düşük bir S₁ zirvesi üretir.

Kerojen, ağır hidrokarbonlar C₃₃-C₄₀ ile resinler ve asfaltenlerin ana parçalanması S₂ pikini (mg HC/g kaya) üretir. %TOC, artan sıcaklık nedeniyle derinlik arttıkça sürekli olarak S₂ hidrokarbonlarına dönüştürülür. Organik maddece zengin kayaçların gömülme derinliği arttıkça %TOC değerleri düşmektedir.

Olgunluk ilerledikçe, S₂ zirvesi düşer. C₃₃-C₄₀ bileşimli ağır hidrokarbonlar, resinler ve kaynak kayada oluşan ancak henüz uzaklaştırılmamış asfaltenler gibi S₂ hidrokarbonlar,

artan sıcaklık nedeniyle parçalanmaya devam eder ve C_1 – C_{33} aralığında serbest hidrokarbonlara, yani S_1 'e dönüşür.

Hançili formasyonu için S_2 değerleri, 0,29 ile 111,02 mg HC/g kaya (ortalama 35,52 mg HC/g kaya) arasında değişen, genellikle 10 mg HC/g kaya'dan fazladır ve çok iyi ile mükemmel kaynak potansiyeline işaret eder (Çizelge 4.9; Şekil 5.19). S_1 değerlerinin düşük olması da kerojenin daha olgunlaşmamış olduğunu ve kaynak kayadan da herhangi bir atımın gerçekleşmediğini bir kez daha vurgular niteliktedir.



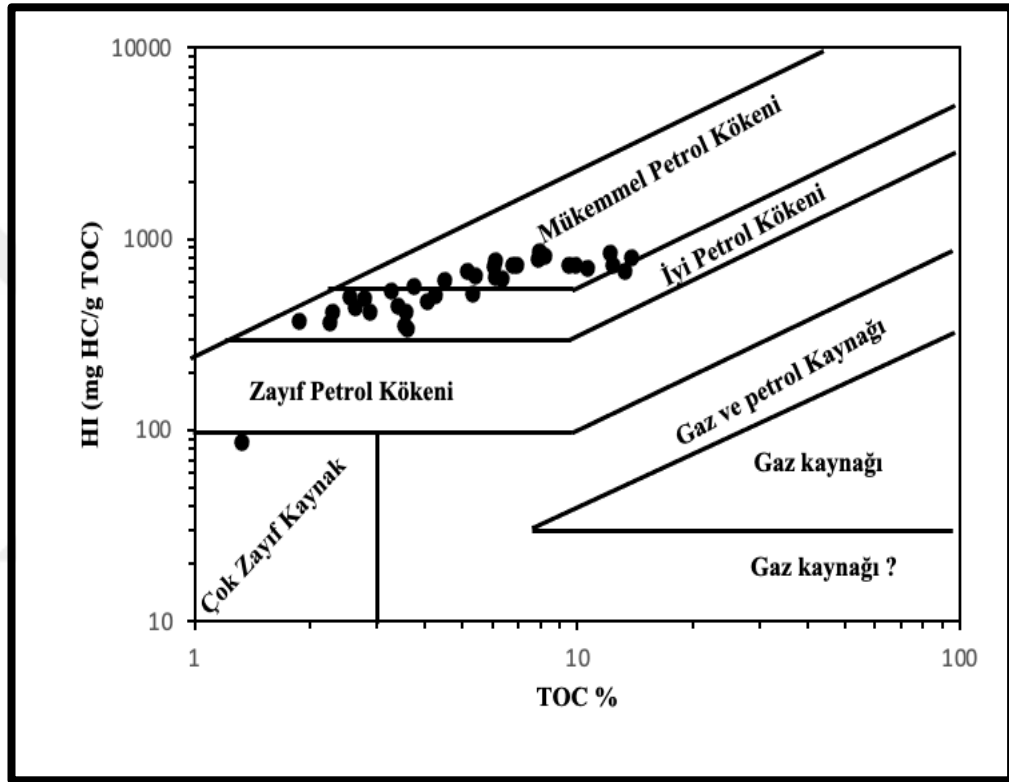
Şekil 5.19 Hançili formasyonu bitümlü şeylleri için S_2 'ye karşı TOC grafiği

Peters'e (1986) göre Hidrokarbon Tip İndeksi (S_2/S_3), yeterli süre boyunca yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığında kerojenden türeyebilecek hidrokarbon tipini (petrol/gaz) tahmin etmek için kullanılan bir orandır.

Analiz edilen Hançili formasyonu bitümlü şeylindeki Hidrokarbon Tip İndeksi ortalaması 73 (0,3 – 287) olup, bitümlü şeyl numunelerindeki organik maddenin büyük bir petrol üretme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.9). İncelenen örneklerden sadece dördü (AP-33, AP-34, AP-35 ve AP-42) odunsu materyalin baskınlığından dolayı zayıf kaynak kaya potansiyeline sahip olup az miktarda gaz türetebilecek kerojene sahipler. Yapılan bu yorum, organik petrografik analizlerle de desteklenmektedir.

Organik petrografik değerlendirmeler bu seviyelere yakın seviyelerden alınan örneklerde (AP-37 ve AP-41) bol miktarda vitrinit ve odunsu materyalin olduğunu göstermiştir.

Ayrıca, HI-%TOC diyagramında Hançili bitümlü kayaçlarının organik madde içeriğinin iyi-mükemmel petrol kökenine sahip olduğunu göstermektedir (Jackson vd. 1985) (Şekil 5.20).



Şekil 5.20 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait %TOC-HI grafiği

Rock-Eval piroliz analizinin sonuçlarına ve baskın organik madde tipine dayanarak yedi farklı organik fasiyes sınıfı geliştirilmiştir: A, AB, B, BC, C, CD ve D (Jones 1987).

Çalışma alanına ait örneklerin ortalama Hidrojen indeks (HI), Oksijen indeks ve %TOC değerleri sırasıyla 534, 20 ve 5,6'dır. Analizi yapılan örneklerin organik petrografik değerlendirmesinde örneklerdeki organik maddenin büyük bir kısmının amorf ve algal organik maddeden oluştuğu ve aralıklarla odunsu organik maddenin de çökelme havzasına girdiği belirlenmiştir. Tüm bu veriler dikkate alındığında Hançili

Formasyonuna ait bitümlü şeyl örneklerinin organik fasiyesinin AB olduğu tespit edilmiştir.

AB fasiyesi, A ve B fasiyesi arasında bir ara fasiyes oluşturur. Ana organik madde amorftur ve karasal ortamdan nispeten az organik madde içerir (Jones 1987). Kerojen tipi tanımına göre, Tip I ve II kerojen bu fasiyeste en yaygın olanlarıdır ve ağırlıklı olarak petrol ve bir miktar gaz oluşumuna neden olur. AB organik fasiyesi, denizel şeyl ve karbonatların yanı sıra göl ortamlarında da oluşur. Oksijen rejimi açısından, AB organik fasiyesinin çökmesi anoksik-dioksik koşullarda gerçekleşir ve distal bir eğilime sahiptir. Spor, polen ve mumsu organik madde gibi daha hafif partiküller daha derin su ortamlarında (az enerjili) birikirken, vitrinit ve inertinit gibi maseraller kıyıya yakın bölgelerde birikir (Ebukanson ve Kinghorn 1985). Bütün bu bulgular gerek organik jeokimyasal ve gerekse organik petrografik verilerle uyumludur.

5.10 Biyomarker Parametreleri (Köken)

5.10.1 İsoprenoidler

Bitkiler, tortulardaki organik maddenin çoğuna katkıda bulunsalar da bakteriler ve zooplanktonlar gibi organizmalardaki daha yüksek hidrokarbon dağılımlarını incelemek büyük öneme sahiptir. Genel olarak bakteriyel lipidlerin hidrokarbonlarının birkaç türde C₁₇ alkanları bol olmasına rağmen, tek sayılı karbon zinciri baskınlığı göstermezler. Deniz ve kara bitkilerinin hidrokarbonları çok az miktarda izoprenoid hidrokarbon içerirken, bakteri ve zooplankton lipidleri esas olarak pristan ve skualen içerir. Bakteriler tortulardaki organik maddeyi kısmen değiştirebilse de karasal bitkilerden türeyen hidrokarbonlardaki tek karbonlu zincir uzunluğu tercihini değiştirmezler. Kara bitkilerinin oluşturduğu C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ mumlar kıyıya yakın tortullarda ve bataklıklarda çökerken, planktonların (alg) oluşturduğu C₁₅, C₁₇ ve C₁₉ hidrokarbonları açık deniz tortullarında çöker. Bununla birlikte, önemli bir istisna, *Botryococcus braunii* gibi esas olarak göl ortamlarında (tatlı su-tuzlu su) büyüyen bazı alglerin, C₂₇ ve C₃₁ aralığında

alkenleri sentezleyebilmesidir; bunlar, gömülme sırasında kara bitkileri tarafından sentezlenenlere benzer şekilde C₂₇ ila C₃₁ alkanlara indirgenebilir (Hunt, 1995).

C₂₃, C₂₅, C₂₇ ve C₂₉ pikleri, Şekil 4.21-4.24'teki gaz kromatogramlarında baskındır, bu da yüksek karasal bitki örtüsü ve denizel olmayan algelere sahip bir göl ortamını düşündürür. Sonuç olarak, Hançili Formasyonu'nun bitümlü kayaçlarının çökelme ortamı, mevsimsel yağışlarla karasal ortamdan getirilen yüksek bitkilerden etkilenen bir tatlı su göl ortamını göstermektedir. Organik petrografik yöntemlerden elde edilen bulgular, karasal odunsu malzemenin yağış ortamına periyodik olarak girdiğini ve bakteriyel aktivitenin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tek ve çift karbon numaralı n-alkanların nispi bolluğu, petrolün termal olgunluğunun kaba bir göstergesi olarak kullanılabilir. Petrol ve bitüm numunelerinde tek-çift karbon baskınlığını hesaplamak için araştırmacılar tarafından çeşitli yöntemler önerilmiştir. Karbon tercih indeksi (CPI), 1961'de Bray ve Evans tarafından geliştirildi. İyileştirilmiş bir tek-çift baskınlık faktörü (OEP), 1970'te Scalan ve Smith tarafından formüle edildi. Bourbonniere ve Meyers (1996), karasal organik maddeye karşı sudaki organik maddenin bir göstergesi olarak başka bir oran geliştirdi (TAR). Hançili Formasyonundan elde edilen oranlar Çizelge 4.15'da verilmiştir. İncelenen 4 örnekte CPI, OEP ve TAR değerleri sırasıyla 1,98-2,96, 2,15-3,70 ve 2,72-6,44 arasında değişmekte olup karasal organik maddenin (kara bitkisi), bitümlü şeyl örneklerinde biriken OM'ye katkıda bulunduğunu ortaya çıkartmıştır. Tüm örneklerin olgunlaşmamış olduğu göz önüne alındığında, olgunluk düzeyindeki farklılıkların bu oranlar üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz. Dolayısıyla, oranlardaki farklılıklar, Hançili Formasyonu'nun çökelme ortamına çeşitli miktarlarda karasal (odunsu) organik madde girdiği gerçeğini yansıtmaktadır. Bu çıkarım, mikroskobik gözlemlerle de desteklenmektedir (Çizelge 4.13).

Pristan (Pr) ve fitan (Ph), sırasıyla klorofillerdeki fitol yan zincirinin oksidasyonu ve indirgenmesiyle üretilir. Pristan/Fitan oranı (Pr/Ph), çökelme ortamının redoks koşullarını belirlemek için kullanılır. Ancak, çeşitli türlerde organik madde girdisine

sahip olabilen olgun numuneler için çökelme ortamının yorumlanması, aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı genellikle tavsiye edilmez:

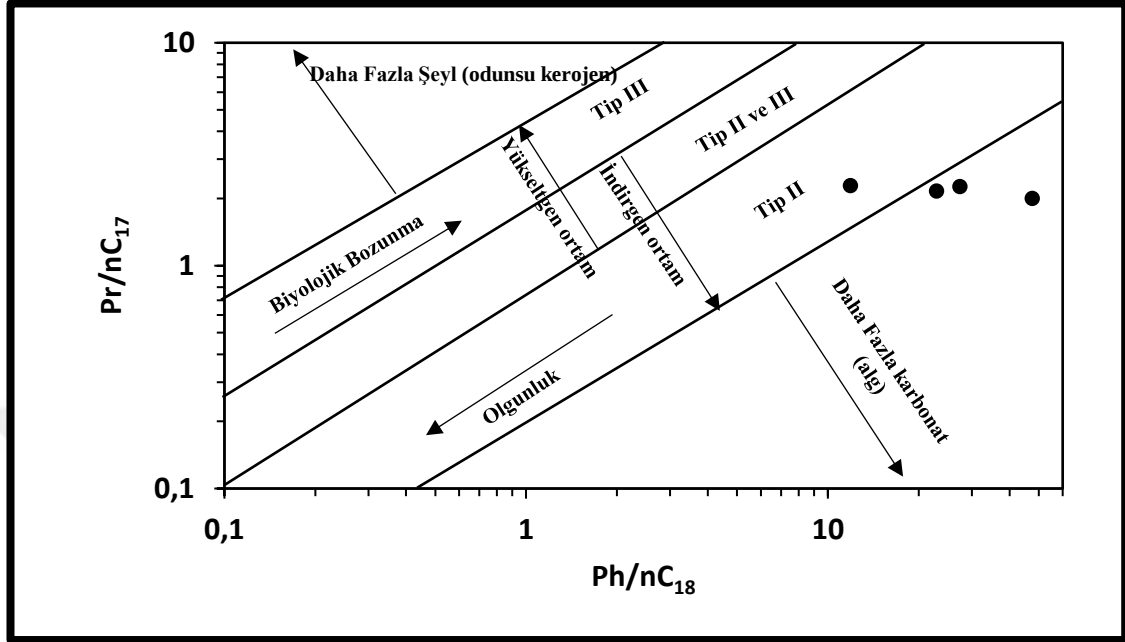
1. Kaynak girdilerindeki değişimler (klorofile ek olarak, zooplanktondaki doymamış izoprenoidler gibi birçok başka biyomolekül, Pristan ve fitan oluşumuna yol açabilir).
2. Farklı oluşum oranları (düşük olgunluktaki petroler ve kaynak kaya özütlerinde pristan ile karşılaştırıldığında fitan genellikle bol miktarda bulunur).
3. Kaynak kaya ekstraktlarının ve petrol numunelerinin olgunluğundaki farklılıklar: Petrolün Pr/Ph oranı genellikle artan termal olgunlukla artar.
4. Diğer izoprenoid hidrokarbonlarla birlikte elüsyon (üst üste binme) gibi analitik belirsizlikler.

Bütün bu değerlendirmelere göre, Pr/Ph değerleri 0,8 ile 3,0 arasındaysa yorumlanması önerilmez. Bununla birlikte, Pr/Ph>3 iken, oksik ile suboksik koşullar altında biriken karasal bitki girdisini belirtirken, Pr/Ph<0.8 ise evaporit ve karbonat birikimi ile bağlantılı tuzlu veya hipersalin koşullarını belirtir. Çankırı-Çorum havzasında Hançili formasyonundan alınan dört adet örnek üzerinde yapılan GC analizi sonuçları (Çizelge 4.15) örneklerin karasal tuzlu bir göl ortamında (Pr/Ph < 0.25) çökelmiş olduğunu göstermektedir. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı bu sonuç başka kimyasal oranlar ile desteklenmedikçe güvenilir değildir.

Artan termal olgunlukla birlikte, petrol ve bitüm numunelerinin API gravite, n-C₁₉/n-C₃₁ ve doymuş/aromatik oranları artma eğilimi gösterirken kükürt, nitrojen ve izoprenoid/n-alkan oranları azalır. Tissot ve Welte (1984), artan termal olgunluk ile pristan/n-C₁₇ ve fitan/n-C₁₈ oranlarında bir düşüş gözlemledi. Bunun başlıca nedeni, kerojenden daha fazla n-alkan türemesidir. Ancak bazı araştırmacılara göre organik madde girişi ve biyolojik bozunma gibi ikincil süreçler bu oranı etkileyebilir (Alexander et al., 1981).

Çankırı-Çorum havzasında Hançili formasyonundan alınan dört bitümlü şeyl örneğinin Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈ diyagramı, örneklerin indirgeyici bir ortamda depolandığını ve benzer

olgunluk seviyelerine sahip olduğunu ve ayrıca Tip I-II kerojenden oluştuğunu göstermektedir. (Çizelge 4.15, Şekil 5.21).

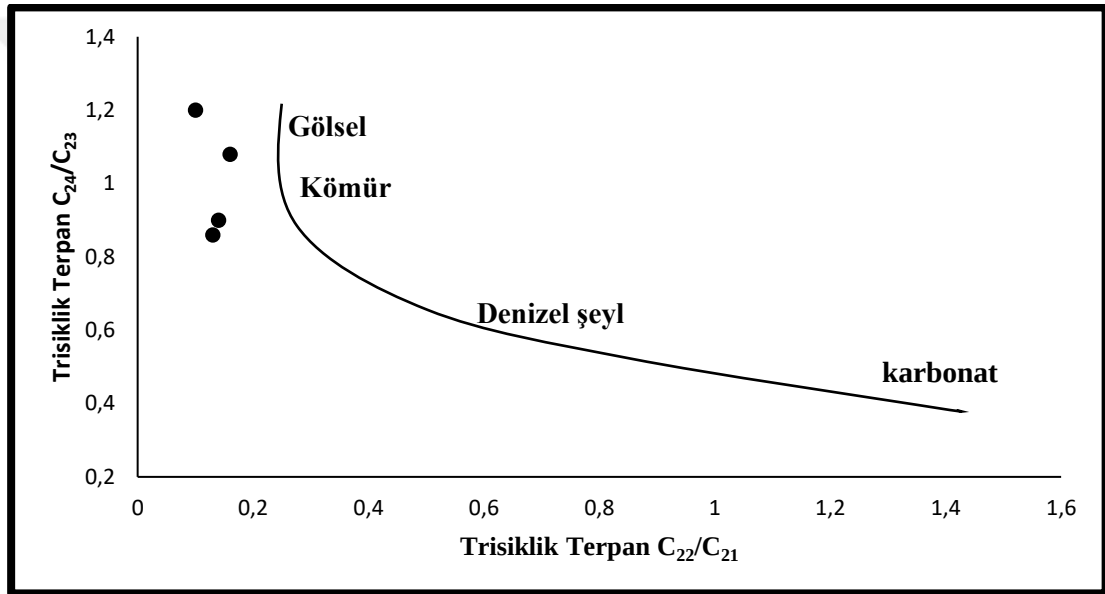


Şekil 5.21 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈ diyagramı

İzoprenoid/n-alkan ve Pr/Ph oranlarının sedimantasyon hızından ve organik fasiyesteki varyasyonlardan güçlü bir şekilde etkilendiği görülmektedir. Bu nedenle, yüksek miktarda fitan, bir anoksik ortamın varlığından ziyade, sudaki çözünmüş oksijenden kaynaklı oksitlenmeden OM'nin daha iyi korunmasına yol açan hızlı çökeltmeden kaynaklanmış gibi görülmektedir. Hızlı sedimantasyon OM'nin daha kısa bir zamanda daha derindeki anoksik bölgeye girmesine sebep olmuştur. Ek olarak, inorganik jeokimya bölümünde tartışıldığı gibi, Hançili formasyonu bitümlü şeyllerin çökmesi sırasındaki iklim koşulları oldukça değişkeni ve periyodik olarak sıcak ve kurak koşullar hakimdi (Şekil 5.9), bu da daha fazla kalsit minerallerinin birikmesine yol açmış olabilir. Tartışılan oranların ağırlıklı olarak denizel tortullar üzerinde çalışan araştırmacılar tarafından formüle edildiği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu oranlar göl ortamlarında farklı kaynaklardan gelen organik madde girdilerini ayırt etmede daha az güvenilir olabilir.

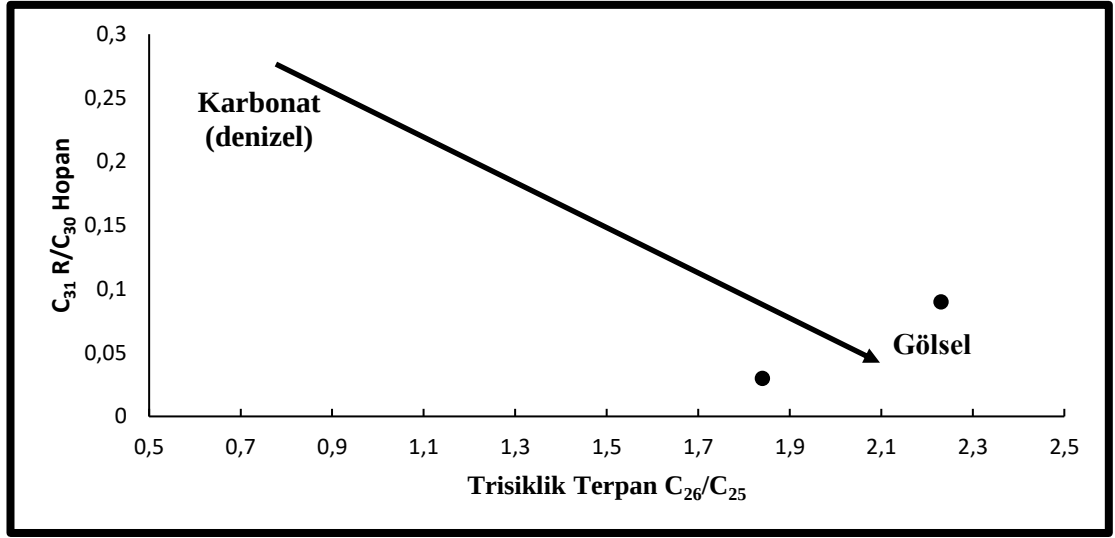
5.10.2 Terpanlar

Karbonat, göl, kömür ve denizel şeyl kökenli petrolü ayırt etmek için çeşitli trisiklik terpanların karbon sayısına göre oranları kullanılabilir. Gölsel kaynak kayalardan türemiş petrol, yüksek C_{24}/C_{23} ve düşük C_{22}/C_{21} trisiklik terpanları ile ayırt edilebilir (Peters vd. 2005). Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait alınan dört örnekte de yüksek C_{24}/C_{23} ve düşük C_{22}/C_{21} trisiklik terpan oranları daha önce tartışılan jeokimyasal sonuçlarla uyum içinde olup Hançili formasyonu bitümlü şeyllerinin gölsel ortamda çökeldiğini göstermektedir (Şekil 5.22).



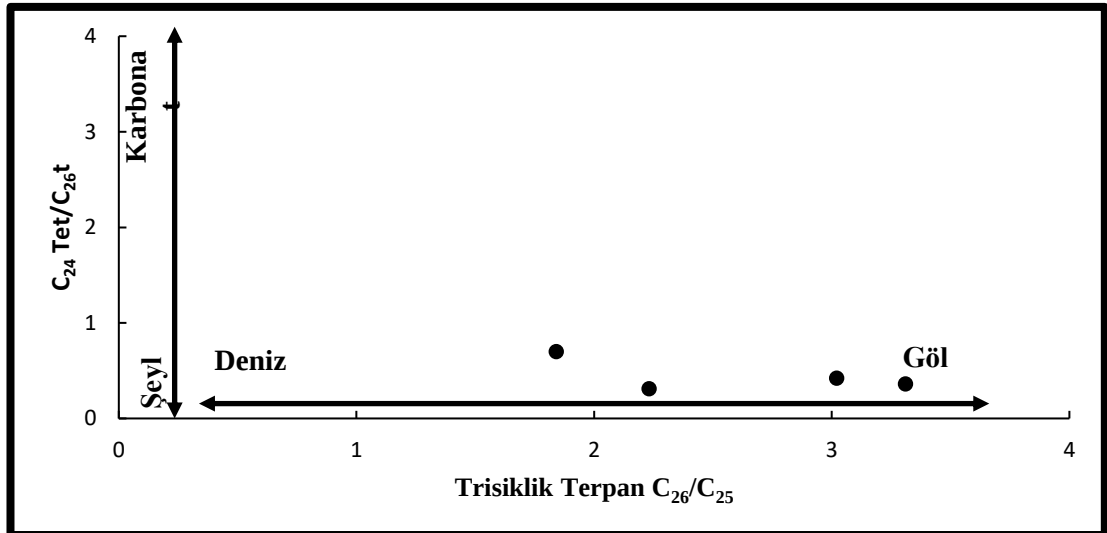
Şekil 5.22 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait Trisiklik Terpan (C_{24}/C_{23})-Trisiklik Terpan (C_{22}/C_{21}) diyagramı

Deniz kökenli kaynak kayalardan türeyen petrolerden farklı olarak, gölsel kaynak kayalarından türeyen petroler genellikle yüksek C_{26}/C_{25} trisiklik terpan ve düşük C_{31}/C_{30} hopan gösterir (Peters vd. 2005). Bu oranlar da örneklerin (AP-53 ve AP-65) bir göl ortamında oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.23). AP-46 ve AP-72 örneklerinde C_{31}/C_{30} hopane değerleri tayin edilemediği için ilgili diyagrama dahil edilmedi. Fakat bu örneklerde de gözlemlenen çok yüksek C_{26}/C_{25} trisiklik terpan oranı, örneklerdeki OM'nin göl kaynaklı olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 5.23 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait $C_{31} R/C_{30}$ hopan karşı Trisiklik Terpan C_{26}/C_{25} diyagramı

C_{24} tetrasiklik terpan/ C_{26} trisiklik oranı yaygın bir kaynak parametresidir. Petrolde bol miktardaki C_{24} tetrasiklik terpan, karbonat ve evaporit kaynak kayalarını işaret ediyor gibi görünmektedir (Clark ve Philp, 1989). İncelenen Hançili formasyonu bitümlü şeyl örneklerinde C_{24} tetrasiklik terpan/ C_{26} trisiklik oranı 0,31-0,7 arasında değişmekte olup incelenen örneklerdeki bitümün şeyl litolojisinin hâkim olduğu bir kaynak kayadan türediğini göstermektedir (Şekil 5.24).



Şekil 5.24 Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait $C_{24} Tet/C_{26t}$ karşı Trisiklik Terpan C_{26}/C_{25} diagramı

28,30-Bisnorhopan ve 25,28,30-trisnorhopan bolluğu petrol örneklerinde genellikle anoksik çökelim ortamına işaret etmektedir (Peters vd. 2005). Yapılan araştırmada bu biyomarkerlerin bolluğu teknik nedenlerden dolayı tayin edilememiştir. Dolayısıyla, mutlak bollukları elde olmadığı için bu tez çalışmasında kullanılmadılar.

Benzer bir şekilde, homohopan indeksi analiz edilen örnekler için hesaplanamamıştır. Bu oran çökelim ortamının redoks koşullarını araştırmak için kullanılır. C_{31} 22R homohopan/ C_{30} hopan, deniz ve göl kökenli kaynak kaya çökelme ortamını ayırt etmek için kullanılır. Deniz kökenli kaynak kayalardan elde edilen bitüm genellikle yüksek C_{31} 22R homohopan/ C_{30} hopan (>0.25) gösterir (Peters vd. 2005). Hançili formasyonu bitümlü şeyllere ait alınan dört örneğin ikisinde bu oranın tayin edilmesi mümkün olup, bu örnekler çok düşük C_{31} 22R homohopan/ C_{30} hopan oranı göstermektedirler (Çizelge 4.18; AP-53: 0,09 ve AP-65: 0,03), bu sonuçlarda gölsel kaynak kaya çökelme ortamını göstermektedir.

Analitik belirsizlikler nedeniyle, oleanan/ C_{30} hopan (oleanan indeksi) hesaplanamamıştır. Bu oran, Kretase veya daha genç yaştaki çökelme ortamlarına daha yüksek bitki girdisinin güçlü bir göstergesidir.

Gammaseran indeksi ($10 \times \text{Gam} / (\text{Gam} + C_{30} \text{ hopan})$), kaynak kaya birikimi sırasında su sütunu tabakalaşması için (genellikle tuzluluk kontrastından dolayı) oldukça spesifikdir. Yüksek gammaseran indeks değerleri (>5) genellikle düşük Pr/Ph oranları ile ilişkilidir, bu da daha yüksek tuzlulukları ve daha güçlü su tabakalaşmasını (anoksik ortam) gösterir (Sinninghe Damste vd. 1987). İncelenen örneklerde gammaseran indeksi değeri 1,05 ile 3,3 arasında değişmekte olup (Çizelge 4.18), bu da Hançili formasyonu bitümlü şeylinin çökmesi sırasında su kolonunun genelde (her ne kadar Sr ve Br gibi elementler periyodik yüksek tuzluluk seviyelerini gösterse de) düşük tuzluluk seviyeleri ile zayıf tabakalı (oksik-disoksik koşullar) olduğunu göstermektedir. Kaynağa bağlı biyomarker oranları (yüksek C_{24}/C_{23} ve C_{26}/C_{25} Trisiklik Terpan, ve çok düşük C_{31} 22R homohopan/ C_{30} hopan), Hançili formasyonu bitümlü şeylinin göl ortamında çökeldiğini göstermektedir. Ek olarak, düşük gammaseran indeksi değerleri, tabakalaşmamış, oksik-disoksik redoks koşullarına sahip bir depolanma alanını düşündürmektedir.

5.10.3 Steranlar

Ne yazık ki, bu çalışmadaki teknik zorluklardan dolayı, çalışılan numunelerin steran kromatogramlarında (m/z 217) birçok sayıda koelüsyon (piklerin üst üste binme durumu) mevcuttur. Koelüsyon, önemli steran parametrelerinin hesaplanamamasına neden olmuş ve steran oranlarını işlevsiz kılmıştır. Buna rağmen, C₂₇-C₂₉ steranların nispi bollukları, çeşitli çökeltme ortamlarında biriken kaynak kayaları ayırt etmeye yardımcı olabilir. İncelenen örneklerde, C₂₈ ile karşılaştırıldığında daha yüksek C₂₇ ve C₂₉ konsantrasyonu ve C₂₇'den daha yüksek C₂₉ konsantrasyonu, önceki verilere bağlı olan yorumlarla tam uyum içinde göl kökenli şeyl kaynak kayaya işaret etmektedir (Şekil 4.23-4.30; Çizelge 5.2 ve 5.3).

Çizelge 5.2 Farklı kökenli organik maddeden türeyen petrolün tipik jeokimyasal özellikleri (Peters ve Moldowan 1993). Gri bölümler Hançili bitümlü şeyllerinin özelliklerini temsil eder

KARAKTERİSTİK	DENİZEL	KARASAL (Yüksek bitki)	GÖLSEL (Algal)
C ₂₁ -C ₃₅ n-alkanlar (yüksek C ₂₇ , C ₂₈ ve C ₂₉)	Düşük	Yüksek	Yüksek
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	Yüksek C ₂₇
Steran/hopan	Yüksek	Düşük	Düşük
Bisiklik sesquiterpan	Düşük	Yüksek	Düşük
Trisiklik diterpan	Düşük	Yüksek	Düşük
Lupan, bisnorlupan	Düşük	Yüksek	Düşük
Oleanan	Düşük ya da yok	Yüksek	Düşük
Botryococcan	Yok	Yok	Yüksek (Nadir)

Çizelge 5.3 Karbonat ve Şeyl kaynak kayalardan türeyen petrolün jeokimyasal özellikleri (Peters ve Moldowan 1993). Gri bölümler Hançili bitümlü şeyllerinin özelliklerini temsil eder

KARAKTERİSTİK	ŞEYL	KARBONAT
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/ $17\alpha(H)$ -hopan	Yüksek	Düşük
Diasteran/steran	Yüksek	Düşük
C_{24} Tetra-/ C_{26} tirisiklik 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

5.11 Biyomarker Parametreleri (Isısal Olgunluk)

5.11.1 Terpanlar

5.11.1.1 Moretan/Hopan oranı

Moretan termodinamik olarak daha büyük derinliklerde hopandan daha az kararlı olduğundan, Moretan/hopan oranının artan termal olgunlukla azaldığına inanılmaktadır

(Peters ve Moldowan 1993). Moratan/hopan oranı olgunlaşmamış örneklerde 0,8 in olgun kaynak kayaçlarda ve bitümlerde de 0,15'in altına düşmektedir (Peters ve Moldowan 1993). Bu oran incelenen bitümlü şeyl örneklerinde 0,17 ile 0,35 arasında değişmektedir (Çizelge 4.18). Hançili formasyonu bitümlü şeyl örnekleri çeşitli olgunluk göstergeleri (T_{max} , SPI, üretim indeksi ve Rock Eval'in S_1 zirvesi) ile çalışılmış ve tüm bu olgunluk göstergelerine göre örneklerinin tamamının olgunlaşmamış olduğu saptanmıştır. Olgunlaşma derecesine ilaveten Moretan/hopan oranı, optik çalışmalarla kanıtlanmış olan kaynak OM girişindeki değişikliklerden etkilenmiş olabilir. Isaksen ve Bohacs (1995), karasal OM girdi miktarı ile Moretan/hopan oranı arasında pozitif bir korelasyon gözlemlemiştir.

5.11.1.2 $T_s/(T_s+T_m)$ oranı

$T_s/(T_s+T_m)$ oranı, OM kaynağına güçlü bir şekilde bağımlı olmasına rağmen, olgunlaşmamış ila aşırı olgun aralığında geçerli olan başka bir termal parametredir. OM'nin maruz kaldığı termal stres miktarı arttıkça $T_s/(T_s+T_m)$ oranı artar. Bazı sonuçlar, bu oranın, organik maddenin olgunluğuna ek olarak, çökelme ortamında kayaç litolojisine ve ortamın oksitesine bağlı olduğunu göstermektedir. Moldowan vd. (1994), karbonat kaynak kayalarından elde edilen bitümlerin şeyl kaynak kayalarına göre daha düşük $T_s/(T_s+T_m)$ oranları içerdiğini göstermiştir. Ayrıca suboksik koşullarda depolandığı düşünülen numunelerin $T_s/(T_s+T_m)$ oranları anoksik koşullarda depolanana göre daha düşüktür. İncelenen AP-46, AP-53, AP-65 ve AP-72 örnekleri sırasıyla 0,48, 0,42, 0,82 ve 0,86 $T_s/(T_s+T_m)$ oranlarına sahiptir (Çizelge 4.18). Olası analitik hataları görmezden gelirse AP-65 ve AP-72'nin $T_s/(T_s+T_m)$ oranındaki artışın daha yüksek sıcaklığa maruz kaldığından değil, ya çökelme ortamının daha yüksek asitliğinden (T_m üzerinde T_s sentezini destekleyen daha yoğun kil katalizli reaksiyonlar) ya da daha düşük E_h 'den (düşük çözünmüş oksijen) kaynaklandığı sanılmaktadır.

5.11.2 Steranlar

5.11.2.1 20S/20S+20R izomerizasyonu

20S/20S+20R, farklı olgunluk seviyelerindeki örnekler arasında ayırım yapmak için terpan parametrelerine göre daha güvenilir bir orandır. Canlı organizmalardaki steroid öncülerinde sadece C-20'deki R konfigürasyonu meydana gelir. Bu epimer kademeli olarak S steran konfigürasyonuna dönüştürülür ve bu nedenle çoğu bitüm ve petrol numunesinde R ve S konfigürasyonlarının bir karışımı tespit edilebilir. Teknik nedenlerle, genellikle C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ bileşiği için rapor edilir, OM kaynağı ve litolojiden oldukça etkilenen terpan olgunluk parametrelerinin aksine, incelenen Hançili formasyonu şeyl örneklerinde 20S/20S+20R oranı (AP-46: 0,06, AP-53: 0,06 ve AP-72: 0,04) değerleri herhangi bir farklılık göstermemekle beraber düşük bir olgunluk derecesine işaret etmektedir (Çizelge 4.18).

$\beta\beta\beta/(\beta\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ izomerizasyonu, diasteran/steran ve 20S/(20S + 20R) 13 β , 17 α (H)-diasteran oranları da petrol jeokimyasında olgunluk belirteci olarak kullanılır. Fakat daha önce de bahsedildiği üzere teknik zorluklardan dolayı bu izomerlere ait pik alanlar güvenilir bir şekilde hesaplanamadığı için bu tez kapsamında kullanılmadı.

5.12 Kararlı Karbon İzotop Parametresi

Organik petrografik çalışmaların ve kararlı karbon izotop analizinin sonuçlarına göre (Çizelge 4.9 ve 4.13), incelenen örneklerin organik fraksiyonu (yani AOM) lipid bakımından zengindir ve ağırlıklı olarak alg (göl) kökenlidir (-32.6 ile -27.1 ‰ arasında değişmektedir). Sucul ötrofikasyon için çok önemli olan diğer bir faktör, P/Ti oranı kullanılarak çıkarılabilen besin mevcudiyetidir (Algeo vd., 2011; Zeng vd., 2015). Bu oran, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ değerleriyle birlikte ötrofikasyon dönemlerini deşifre etmek için en iyi ipuçlarını verir. Fosfor (P), planktonlar için en önemli besin elementidir ve sucul ortamlarda paleoüretkenliği kontrol eder (Algeo vd. 2011; Zeng vd. 2015). Alüminosilikatların seyreltme etkisini en aza indirmek için bu elementin Ti-normalleştirilmiş değerini (Çizelg 5.1) kullanıldı. AP-37'nin $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ değerinin (-27,1)

daha yüksek odunsu bitki akışından etkilendiği görülüyor (örneğin, Meyers, 1994; Chen vd., 2015).

Özet olarak, incelenen şeyl örneklerindeki, daha fazla negatif $\delta^{13}\text{C}$ değerleri daha şiddetli mikrobiyal aktiviteyi gösterirken (AP-72) (örn. Bauersachs vd., 2014; Chen vd., 2015), daha ağır değerler (daha az negatif $\delta^{13}\text{C}$) muhtemelen birincil üretkenlik oranının maksimuma ulaştığı (^{12}C 'nin tükenmesine neden olabilecek bir olay) dönemlerin göstergesidir (Çizelge 4.9). Bu yorum, periyodik olarak daha yoğun mikrobiyal aktivite ve daha yüksek $\frac{P}{Ti}$ oranı (besin akışı için bir belirteç olarak kullanılır) gösteren optik ve inorganik jeokimyasal çalışmaların sonuçlarıyla tutarlıdır. Çökelme havzasındaki yüksek P/Ti oranları (Çizelge 5.1) alg patlamalarını (ötrofikasyonu) tetiklemiş olabilir. Piroliz ve kararlı karbon izotop analizi sonuçları (Çizelge 4.9) ve ayrıca P/Ti oranları dikkate alındığında, AP-42'nin çökeliminden sonra gölün ötrofik hale geldiği söylenebilir. $\delta^{13}\text{C}$ deki (diğer örneklerin $\delta^{13}\text{C}$ değeriyle karşılaştırıldığında) bir artış (pozitif kayma) ile birlikte P/Ti oranlarında en az iki keskin artış dönemi vardır (Çizelge 4.9 ve 5.1). Bu dönemlere ait örnekler (AP-46 ve AP-86) büyük olasılıkla yoğun ötrofikasyon sırasında (daha yüksek besin girdisi nedeniyle) birikmiştir. Bu örneklerin P/Ti değerleri 1'in üzerindedir ve yüksek paleoüretkenlik sırasında biriken Japonya Permiyen/Triyas havzasında ölçülmüş olan Ubara kesiti (sırasıyla çört ve siyah şeyl fasiyesi için ~0.34 ve 0.79) ile karşılaştırılabilir (Algeo vd. 2011; Zeng vd. 2015). Ayrıca, bu örneklerin birikmesi sırasında, çökelme ortamının daha izole hale geldiği ve buharlaşma hızının arttığı (daha yüksek CaO konsantrasyonları ve daha düşük SiO_2 ile kanıtlanmıştır), bunun da karbonatların ve diğer evaporitik minerallerin çökmesini tetiklediği anlaşılmaktadır. Genel olarak, izotopik analiz sonuçları, AOM'nin kökeni ve Hançili Formasyonu'nun bitümlü şeyllerinin birikmesinde ötrofikasyonun rolü hakkındaki düşüncemizi güçlü bir şekilde desteklemektedir.

6. SONUÇLAR

- Çankırı-Çorum Havzası'ndaki Hançili Formasyonu'nun bitümlü şeyli, Pearson (r) korelasyon katsayılarına göre büyük olasılıkla kuvars, kil mineralleri, K-feldspatlar, karbonatlar ve eser miktarda fosfat minerallerinden oluşmaktadır. Kil mineralleri Si, Al, K, Ti, Fe ve Cr içerirken karbonatlar Ca, Mn ve Mg içerir.
- İncelenen bitümlü şeyl örneklerindeki Σ NTE miktarı 19 ila 113 ppm (ortalama=85 ppm) arasında değişmektedir. Σ NTE'nin karasal elementlerle (örneğin Al ve Ti) pozitif korelasyonu, Hançili petrol şeylindeki NTE'lerin büyük ölçüde kırıntılı kil bileşeni ile bağlantılı olduğunu göstermektedir. Hançili Formasyonu örnekleri şeyl benzeri kondrit-normalize NTE paternleri içerir ve bu örneklerin NTE'lerinin benzer bir karasal kaynaktan üretilmiş olabileceğini ve Eu anomalisinin ana kayalardan miras alındığını gösterir.
- Paleoçevresel belirteçler C değeri, Rb/Sr, Sr/Cu ve Sr/Ba, Hancili Formasyonu bitümlü şeylinin değişken tuzluluk seviyesi ile ılık, nemli, gölsel bir ortamda biriktiğini göstermektedir. Bununla birlikte, incelenen örneklerden dördü, bu kayaların çökmesi sırasında periyodik kuraklık ve yüksek sıcaklıkları gösteren, yüksek Sr/Cu ve Sr/Ba oranlarının yanı sıra, özellikle düşük C-değerleri ve Rb/Sr oranlarına sahiptir. Bu numuneler ayrıca, göl havzasına karasal materyal akışında bir azalmayı (daha az şiddetli ayrışma ve/veya kırıntı akışı) gösteren nispeten yüksek oranda CaO (%25,7) içerir.
- İncelenen numunelerde yüksek kimyasal değişim indeksi değerleri (71,3-85,6), A-CN-K üçlü diyagramı ve ayrıca yüksek Th/U oranları (3,5) ile orta derecede kimyasal ayrışma belirlenmiştir. Numunelerin A-CN-K üçlü diyagramında dağılımı, numunelerin çoğunluğunun kararlı hal ayrışmasına maruz kaldığını ve potas metasomatizmasına uğramadığını gösterir.
- Jeokimyasal analizlerin sonuçlarına dayanarak (örneğin, bir TOC-S grafiği ve $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ değerleri), çalışılan bitümlü şeyllerin önceki sedimantolojik çıkarımlarla tutarlı olan bir tatlı su gölü ortamında biriktiğini gösterir.
- Redoks duyarlı elementler normal şeyle göre çok hafif yükselmiş (ör. Ni) ve hatta yetersizdir (Örn. U, Zn), bu da Hancili Formasyonu bitümlü şeyl örneklerinin oksik-disoksik koşullar altında çökeldiğini gösterir.

- İncelenen örneklerin çeşitli jeolojik ortamlardaki anoksik ve hatta oksik fasiyeslere göre daha yüksek Mn konsantrasyonu (1044 ppm), incelenen bölümün çöktürülmesi sırasında oksijen açısından zengin bir su kolonunun mevcut olduğunu gösterir.
- Redoks göstergelerindeki küçük ölçekli dikey farklılıklar, tüm segment boyunca iklim ve su seviyesi dalgalanmaları tarafından üretilmiş olsa da, örneklerin büyük çoğunluğu için tüm redoks göstergeleri arasında geniş bir anlaşma vardır.
- %TOC ve redoks-duyarlı oranlar arasındaki ilişkiler, organik madde oluşumunda redoks koşullarının önemi hakkında fikir verir. İki faktör arasında güçlü bir ilişkinin olmaması, redoks koşullarının bitümlü şeylerin birikmesinde önemli bir rol oynamadığını göstermektedir. Olumsuz redoks koşulları, organik petrografik gözlemler ve kararlı karbon izotop analizleri ile desteklendiği gibi, muhtemelen yüksek sedimantasyon hızı ve periyodik ötrofikasyon (örneğin alg patlaması) ile dengelenmiştir.
- Ağırlıkça yüzde 5,59'luk bir ortalama %TOC ile, Hançili Formasyonundan elde edilen bitümlü şeyl örneklerinin büyük kısmı olağanüstü bir üretken potansiyel sergiler (ağırlıkça yüzde 0,61-13,91 aralığı). HI ve S₂/S₃ değerleri (sırasıyla ortalama 534 mg HC/g TOC ve 73.25), izotopik analizlerle doğrulanan, esas olarak Tip I/II kerojenden (örn. algler) oluşan mükemmel bir petrol eğilimli OM'yi gösterir. Tmax değerleri, (ortalama 431,5 °C), aşırı düşük PI (ortalama 0,02) ve SCI değerleri, analiz edilen numunelerdeki organik maddenin olgunlaşmamış ve erken olgun olduğunu gösterir.
- Her ne kadar Pr/Ph ve izoprenoid/n-alkan gibi organik jeokimyasal göstergeler örneklerin indirgen ortamda depolandığına işaret etse de, yüksek miktarda fitan, bir alg patlamasından kaynaklı anoksik ortamın varlığını ve organik maddenin yüksek sedimantasyon hızından dolayı da oksitlenmeden korunmuş olduğunu göstermektedir. Ayrıca yukarıda tartışılan oranların ağırlıklı olarak denizel tortullar üzerinde çalışan araştırmacılar tarafından formüle edildiği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu oranlar göl ortamlarında farklı kaynaklardan gelen organik madde girdilerini ayırt etmede daha az güvenilir olabilir. Diğer bir yandan, CPI, OEP ve TAR değerleri toplam organik maddeye karasal organik maddenin katkısı bulunduğuna işaret etmektedir. Bu sonucu organik petrografik çalışmalarda desteklemektedir.

- OM kaynağına bağlı biyomarker oranları (yüksek C_{24}/C_{23} ve C_{26}/C_{25} trisiklik terpan, ve çok düşük C_{31} 22R homohopan/ C_{30} hopan, $C_{27}<C_{29}$ steran değeri, göreceli olarak yüksek olan C_{27} steran bolluğu), Hançili bitümlü şeylinin göl ortamında çökeldiğini göstermektedir. Bunlara ilave olarak, düşük gammaseran indeksi değerleri, tabakalaşmamış, oksik-disoksik redoks koşullarına sahip bir depolanma alanını düşündürmektedir.
- Organik karbon izotop analizi sonuçları organik petrografik analiz sonuçları ve inorganik jeokimyasal göstergelerle tutarlı bir şekilde örneklerin değişken seviyelerde mikrobiyal bozunmaya maruz kaldığını ve dönem dönem ötrofik şartların baskın hale geldiğini göstermektedir



KAYNAKLAR

- Achterberg, E.P., Van den Berg, C.M.G., Boussemart, M., Davison, W., 1997. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5233-5253.
- Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller, C.V., 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 237-252.
- Akkaya, P. 2016. Dodurga (Çorum) havzası bitümlü şeyllerinin paleoredoks koşullarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alexander, R., Kagi, R. and Woodhouse, G. W. (1981) Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65, 235–50.
- Alexander, J.L., Bailey, E.H., Pickering, K.T., 2000. Using rare earth elements as provenance indicators in mudrocks from a range of tectonic settings. *Journal of Conference Abstracts* 5 (2), 134.
- Algeo, T.J. and 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., Kuwahara, K., Sano, H., Bates, S., Lyons, T., Elswick, E., Hinnov, L., Ellwood, B., Moser, J., Maynard, J.B., 2011. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 308, 65-83.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace element behavior and redox facies in core shale of upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* 206, 289-318.
- Aliyev, S. and Sarı, A. 2007. Organic material and trace elements of bituminous rocks in the Ozankoy field, Ankara, Turkey. *Acta Geologica Sinica-English Edition*. 81 (4):658-667 (SCI).
- Altunsoy, M., Özçelik, O., Yalçın Erik N., 2004. Organic geochemical characteristics of the bituminous Eocene units in the Çorum–Suluova Basin, Central Anatolia, Turkey. *Petroleum Geoscience*, 10 (2): 163–171.
- Armstrong-Altrin, J.S., Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Rosalez-Hoz, L., Lee, Y.I., Balaram, V., Cruz-Martinez, A., Avila-Ramirez, G., 2013. Geochemistry of the Jurassic and upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, Eastern Mexico: implications of source–area weathering, provenance, and tectonic setting. *Comptes Rendus Geoscience* 345, 185–202.
- Armstrong-Altrin, J.S., Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Rosalez-Hoz, L., Lee, Y.I., Balaram, V., Cruz-Martinez, A., Avila-Ramirez, G., 2013. Geochemistry of the Jurassic and upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, Eastern

- Mexico: implications of source–area weathering, provenance, and tectonic setting. *Comptes Rendus Geoscience* 345, 185–202.
- Arnaboldi, M. and Meyers, P.A. 2003. Geochemical evidence for paleoclimatic variations during deposition of two Pliocene sapropels from the Vrica section, Calabria. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, Vol. 190; pp. 257–271.
- Arthur, M.A., Sageman, B.B., 1994. Marine black shales: a review of depositional mechanisms and significance of ancient deposits. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* 22, 499e551.
- Ayers, J.C., Watson, E.B., 1993. Rutile solubility and mobility in supercritical aqueous fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114, 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, northeast China. *Journal of Asian Earth Sciences* 97 (A), 89–101.
- Barnes, C.E., Cochran, J.K., 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth Planet. Sci. Lett.* 97, 94–101.
- Bauersachs, T., Schouten, S., Schwark, L., 2014. Characterization of the sedimentary organic matter preserved in Messel oil shale by bulk geochemistry and stable isotopes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 410, 390–400.
- 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, 855e862.
- Bhatia, M.R., 1985. Composition and classification of Paleozoic flysch mudrocks of eastern Australia: implications in provenance and tectonic setting interpretation. *Sedimentary Geology* 41, 249–268.
- Bhatia, M.R., Crook, K.A., 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 92, 181–193.
- Bjørlykke, K. 2015. Sedimentary Geochemistry. In: Bjørlykke, K. (ed.) *Petroleum Geoscience*. Springer, Berlin, 91–117.
- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Laplat, P., Oudin, J.L., Vandenbrouke, M., 1993. Screening techniques for source rock evaluation. In: Bordenave, M.L. (Ed.), *Applied Petroleum Geochemistry*, pp. 217–279.
- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Laplat, P., Oudin, J.L., Vandenbrouke, M., 2009. Screening techniques for source rock evaluation. In: Bordenave, M.L. (Ed.), *Applied Petroleum Geochemistry*, pp. 217–279.
- 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*, Vol. 41; pp. 352–359
- Boyle, A.R. Collier, A.T. Dgleg, J.M. Edmond, A.C. NG and R.F. Stallard (1974) On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 38, 1719–1728. ,

- Bray, E.E. and Evans, E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 22; pp. 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.
- Britt E. Erickson, George R. Helz, Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters:: Stability and lability of thiomolybdates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 64, Issue 7, 2000, Pages 1149-1158.
- 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.
- Calvert, S.E., and Pedersen, T.F. 1993. Geochemistry of recent oxic and an oxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.*, 113, 67–88.
- Cao, H., Guo, W., Shan, X., Ma, L., Sun, P., 2015. Paleolimnological environments and organic accumulation of the Nenjiang Formation in the southeastern Songliao Basin. *China, Oil Shale* 32 (1), 5–24.
- Cao, J., Wu, M., Chan, Y., Hu, K., Bian, L.Z., Wang, L.G., Zhang, Y., 2012. Trace and rare earth elements geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam basin, northwest China. *Chemie der Erde* 72, 245–252.
- 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, R., Sharma, S., Bank, T., Soeder, D., Eastman, H., 2015. Comparison of isotopic and geochemical characteristics of sediments from a gas- and liquids-prone wells in Marcellus shale from Appalachian Basin, West Virginia. *Appl. Geochem.* 60, 59-71.
- Chunqing J., Zhuoheng C., Denis L., Jeanne B., Kabanov P., 2017. Mineral carbon MinC (%) from Rock-Eval analysis as a reliable and cost-effective measurement of carbonate contents in shale source and reservoir rocks, *Marine and Petroleum Geology*, Volume 83, Pages 184-194.
- 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, Vol. 63; pp. 2227-2232.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104, 1–37.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2919–2940.
- Crusius, J., Thomson, J., 2003. Mobility of authigenic rhenium, silver, and selenium during postdepositional oxidation in marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 67, Issue 2, Pages 265-273.
- Cullers, R.L., 1995. The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the wet mountains region, Colorado, USA. *Chemical Geology* 123, 107–131.
- De Laune, R.D. 1986. The use of $\delta^{13}C$ signature of C-3 and C-4 plants in determining past depositional environments in rapidly accreting marshes of the Mississippi River deltaic plain, Louisiana, U.S.A. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, Vol. 59; 315-320.
- Degens, E.T. 1989. *Perspectives on biogeochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 423.
- Demaison, G.J., Moore, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *Org. Geochem.* 2, 9–31.
- Ebukanson, E. J. and Kinghorn, R. R. F. 1985. Kerogen Facies in the Major Jurassic Mudrock Formations of Southern England and the Implication on the Depositional Environments of the Precursors. *Journal of Petroleum Geology*, 8. 435-462
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of $\delta^{18}O$ content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4 (5), 213–224.
- Erickson, B.E., Helz, G.R., 2000. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1149–1158.
- Eskenazy, G.M., 1987. Rare earth elements in a sampled coal from the Pirin deposit, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 7 (3), 301–314.
- Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. 1985. La pyrolyse rock-eval et ses applications, Première Partie. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, Vol. 40; pp. 563-579.
- 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.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosoils, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23, 921–924.
- Felix, N.S., 1977. *Physico-chemical studies on bentonites with special reference to Fayoum Deposits (Ph.D. Thesis) Fac. of Sci., Cairo, Univ., Egypt.*

- Feng L., Xiuxiang L., Jianfa C., Rui W., Yangyang W., Zeya C., 2022. Palaeo-environmental evolution and organic matter enrichment of Eopalaeozoic shales, northwestern Tarim Basin, China: Integrated organic and inorganic geochemistry approach. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 601, 111-123.
- Floyd, P.A., Leveridge, B.E., 1987. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho Basin, South Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society of London* 144, 531–542.
- Fontugne, M.R. and Calvert, S.E. 1992. Late pleistocene variability of the carbon isotopic composition of organic matter in the eastern Mediterranean: monitor of changes in carbon source and atmospheric CO₂ concentrations. *Paleoceanography*, Vol. 7; pp. 1-20.
- Fu, X.G., Wang, J., Zeng, Y.H., Tan, F.W., He, J.L., 2011. Geochemistry and origin of rare earth elements (REEs) in the Shengli River oil shale, northern Tibet, China. *Chemie der Erde-Geochemistry* 71 (1), 21–30.
- Galimov, E. M. (1973) *Carbon Isotopes in Oil – Gas Geology* (translation from Russian). National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC.
- Garver, J.I., Royce, P.R., Smick, T.A., 1996. Chromium and nickel in shale of the Taconic Foreland: a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source. *Journal of Sedimentary Research* 66, 100–106.
- 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.
- Görür, N., and Tüysüz, O., 2001. Cretaceous to Miocene palaeogeographic evolution of Turkey: implications for hydrocarbon potential. *Journal of Petroleum Geology* 24, 119-146.
- Gregory, B.R.B., Peros, M., Reinhardt, E.G., Donnelly, J.P., 2015. Middle–late Holocene Caribbean aridity inferred from foraminifera and elemental data in sediment cores from two Cuban lagoons. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 426, 229–241.
- Güleç Erksin Begun D. R. & Geraads D., 2003. Geology and vertebrate paleontology of the middle miocene hominoid locality çandır (central anatolia turkey). *Cour. Araştırma Enstitüsü Senckenberg*, 240, s. 265.
- Hakyemez, Y., Barkurt, M.Y., Bilginer, E., Pehlivan, Ş., Can, B., Dağ, Z., Sözeri, B., 1986. Yapraklı-Ilgaz-Çankırı-Çandır dolayının jeolojisi. MTA Report, No: 7966.
- 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.
- Hayashi, K.I., Fujisawa, H., Holland, H.D., Ohmoto, H., 1997. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4115–4137.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.F.W., Patrick, R.A.D., Garner, C.D., Vaughan, D.J., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and

- its concentration in bituminous shale: EXAFS evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3631-3642.
- Hunt, J. M. 1995. *Petroleum geochemistry and geology*. W.H. Freeman and Company, New York. 743 p.
- Hutton, A.C., 1995. Organic petrography of oil shales. In: Snape, C. (Ed.), *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*. Kluwer, Dordrecht, pp. 17-33.
- Isaksen, G. H. and Bohacs, K. M. (1995) Geological controls on source rock geochemistry through relative sea level; Triassic, Barents Sea. In: *Petroleum Source Rocks*.
- Jackson, K.S, Hawkins, P.L. and Bennet, A.J.R. 1985. Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough. *APEA Jour.*, Vol. 20; pp. 143-158.
- Jacobs, L., Emerson, S., Skei, J., 1985. Partitioning and transport of metals across the O₂/H₂S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren fjord, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1433e1444.
- Jarvie, D. M. 1991. Factors affecting rock-eval derived kinetic parameters: *Chemical Geology*, 93, 79-99.
- Jin, Z.D., Zhang, E.L., 2002. Paleoclimate implications of Rb/Sr ratios from lake sediments. *Science and Technology Engineering* 2 (3), 20–22 (in Chinese with English abstract).
- Jones, B., 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, R.W. 1987. Organic facies, In: *Advances in petroleum geochemistry*. Brooks, J. And Welte, D. (eds), Academic Press, Vol. 2; pp. 1-91, London.
- Karadenizli, L., 1999. Sedimentology of Middle Eocene and Early Miocene Deposits in Çankırı-Çorum Basin. PhD Thesis, Ankara University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, p. 249.
- Karadenizli, L., 2011. Oligocene to Pliocene palaeogeographic evolution of the Çankırı-Çorum Basin, central Anatolia, Turkey. *Sedimentary Geology* 237, 1–29.
- Karadenizli, L., Saraç, G., Seyitoğlu, G., Antoine, P.O., Kazancı, N., 2004. Oligo-Miocene Mammalian Biostratigraphy and Depositional Evolution of the Western and Southern Parts of Çankırı-Çorum Basin, Central Anatolia. TUBITAK Project no: 101Y108: MTA report No: 10706.
- Kaymakçı, N., 2000. Tectono-stratigraphical evolution of the Çankırı Basin (central Anatolia Turkey). *Geol. Ultraiectina* 190, 1e247.
- Kaymakçı, N., Ozcelik, Y., White, S.H., Van Dijk, P.M., 2009. Tectono-stratigraphy of the Cankiri Basin: Late Cretaceous to early Miocene evolution of the Neo-Tethyan suture zone in Turkey. In: Van Hinsbergen, D.J.J., Edwards, M.A., Govers, R. (Eds.), *Collision and Collapse at the Africa–Arabia–Eurasia Subduction*. The Geological Society, London, Special Publications 311, pp. 67–106.
- Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1799e1806.

- Koca, D. ve Sarı, A. 2014. The Amount of Organic Matter, Kerogen Type, and Source Rock Potential of Bituminous Shales (Beydili, Nallıhan/Turkey). *Petroleum Science and Technology*. Vol 32, pp 2020–2030.
- Koçyiğit, A., Türkmenoğlu, A., Beyhan, Kaymakçı, N., Akyol, E., 1995. Post-collisional tectonics of Eskişehir–Ankara–Çankırı Segment of İzmir–Ankara–Erzincan suture zone: Ankara Orogenic Phase. *TPJ. Bulletin* 6 (1), 69–86.
- Kremling, K., 1983. The behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe and Mn in anoxic Baltic waters. *Mar. Chem.* 13, 87e108.
- Lerman, A.D.I., Gat, J. (Eds.), 1989. *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer-Verlag, Berlin.
- Leventhal, J.S., 1987. Carbon and sulfur relationships in Devonian shale from the Appalachian Basin as an indicator of environment of deposition. *AJS* 287, 33-49.
- Lewan, M.D., Maynard, J.B., 1982. Factors controlling the enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2547-2560.
- Liu, R., Liu, Z., Sun, P., Xu, Y., Liu, D., Yang, X., Zhang, C., 2015. Geochemistry of the Eocene Jijuntun Formation oil shale in the Fushun Basin, northeast China: Implications for source–area weathering, provenance and tectonic setting. *Chemie der Erde- Geochemistry* 75 (1), 105–116.
- Liu, R., Liu, Z.J., Guo, W., Chen, H.J., Hu, X.F., Zhou, R.J., 2010. Rare earth elements characteristics of Bagemaode oil shale, Inner Mongolia, China. *Geochimica* 39 (4), 364–370.
- Lo Monaco, S., López, L., Rojas, H., Garcia, D., Premovic, P., Briceño, H., 2002. Distribution of major and trace elements in the La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin. *Organic Geochemistry* 33, 1593-1608.
- Magyar, B., Moor, H.C., Sigg, L., 1993. Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with a seasonally anoxic hypolimnion. *Limnol. Oceanogr.* 38, 521-531.
- Marshall, J.E.A., 1991. Quantitative spore colour. *J. Geol. Soc.* 148, 223-233.
- Maynard, J.B. 1981. Carbon isotopes as indicators of dispersal patterns in Devonian-Mississippian shales of the Appalachian Basin. *Geology*, Vol. 9; 262-265.
- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Geological Society of America Special Papers* 284, 21–40.
- McLennan, S.M., Hemming, S.R., Taylor, S.R., Eriksson, K.A., 1995. Early Proterozoic crustal evolution: geochemical and Nd–Pb isotopic evidence from metasedimentary rocks, southwestern North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1153–1177.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.O., Oliveira, A.D., Carvalho, M.A., Sant’Anna, A.J., Souza, J.T., 2010. Palinof#acies. In: Souza, C.I. (Ed.), *Paleontologia*, vol. 2. Interci^encia, Rio de Janeiro, pp. 379e413.

- Meng, Q.T., Liu, Z.J., Bruch, A.A., et al., 2012. Palaeoclimatic evolution during the Eocene and its influence on oil shale mineralisation, Fushun Basin, China. *Journal of Asia Earth Sciences* 45, 95–105.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. *Chem. Geol.* 144, 289–302.
- Meyers, P. A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27, 213–50.
- Mohialdeen, I.M.J., Hakimi, M.H., 2016. Geochemical characterisation of Tithonian-Berriasian Chia Gara organic-rich rocks in northern Iraq with an emphasis on organic matter enrichment and the relationship to the bioproductivity and anoxia conditions. *J. Asian Earth Sci.* 116, 181–197.
- Moldowan, J. M., Dahl, J., Huizinga, B. J., et al. (1994) The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 265, 768–71.
- Morel F.M.M., Morel N.M.L., 1983. Trace Metals and plankton in the oceans: Facts and speculations. In *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, pp. 841–869.
- Morford, J.L. and Emerson, S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (11–12) 1735–1750.
- Morford, J.L., Russell, A.D. and Emerson, S. 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediments, Saanich Inlet, BC. *Mar. Geol.* 174, 355–369.
- Morse, J.W., Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3373–3378.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. and Kruege, M.A. 1995. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltene, Scotian basin, Canada, *Organic Geochemistry*, Vol. 22(1); pp. 85–104
- Nesbitt, H., Young, G., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299, 715–717.
- Nesbitt, H.W., Fedo, C.M., Young, G.M., 1997. Quartz and feldspar stability, steady and non-steady-state weathering, and petrogenesis of siliciclastic sands and muds. *Journal of Geology* 105, 173–191.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Journal of Geology* 48, 1523–1534.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 2004. Ancient climatic and tectonic settings inferred from paleosols developed on igneous rocks. In: Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Mueller, W.U., Catuneanu, O. (Eds.), *The Precambrian Earth: tempos and events*. Elsevier, Amsterdam, pp. 482–493.
- 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.
- Okay A.I. 2008. *Geology of Turkey: A Synopsis*. *Anschnitt*, 21: 19–42.

- Okita, P.M., Shanks, W.C., 1992. Origin of stratiform sediment-hosted manganese carbonate ore deposits: examples from Molango, Mexico, and Taojiang, China. *Chem. Geol.* 99, 139-163.
- Özçelik, Y., Savun, C., 1993. Geology of the Region between İskilip-Osmancık Çorum-Sungurlu and Petroleum Prospect. TPAO Report No: 3290 (in Turkish).
- Pacton, M., Gorin, G.E., Vasconcelos, C., 2011. Amorphous organic matter: experimental data on formation and the role of microbes. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 166, 253-267.
- Peters, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, Vol. 70, Number 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*, Vol. 60; pp. 93-120.
- 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., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. 2005. *The biomarker guide, second Edition, Volume II, biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history*. United Kingdom at the Cambridge University Press, 684 p.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide*. Cambridge University, New York.
- 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 FJ, Potter PE, Siever R (1972) *Sand and sandstone*. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Philp, R. P. (1985) *Fossil Fuel Biomarkers*. Elsevier, New York.
- Potter, P.E., Maynard, J.B., Pryor, W.A., 1980. *Sedimentology of Shale: Study Guide and Reference Source*: Berlin, Springer-Verlag, p. 1–83.
- Prasolov, E.M. 1990. *Isotope geochemistry and the origins of natural gases*. Nedra Press, Leningrad, 127 p.
- Pratt, L.M. and Threlked, C.N. 1984. Stratigraphic significance of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in mid-Cretaceous rocks of the Western Interior, U.S.A., in: Stott, D.F. and Glass, D.J. (Eds.), *The Mesozoic of Middle North America*. Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir, Vol. 9; pp. 305-312.
- Riebesell, U., Revill, A. T., Holdsworth, D. G. and Volkman, J. K. (2000) The effects of varying CO_2 concentration on lipid composition and carbon isotope fractionation in *Emiliana huxleyi*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4179–92.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian Mississippian black shales, central Appalachian Basin (USA). *Chem. Geol.* 206, 373-391.

- Ripley, E.M., Park, Y.R., Li, C., and Naldrett, A.J., 1999, Sulfur and oxygen isotopic evidence of country rock contamination in the Voisey's Bay Ni-Cu- Co deposit, Labrador, Canada: *Lithos*, v. 47, p. 53–68.
- Roser, B.P., Korsch, R.J., 1988. Provenance signatures of sandstone mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data. *Chemical Geology*, 67, 119-139.
- Ross, D.J., Bustin, R.M., 2006. Sediment geochemistry of the lower Jurassic Gordondale member. Northeast. Br. Columbia Bull. Can. Pet. Geol. 54 (4), 337e365.
- Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin. *Chemical Geology* 260, 1–19.
- Sackett, W.M. 1964. The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments. *Marine Geology*, Vol. 2; 173-185.
- Santisteban, J.I., Mediavilla, R., L'opez-Pamo, E., Dabrio, C.J., Zapata, M.B.R., García, J. G.M., Castaño, S., Martínez-Alfaro, P.E., 2004. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? *J. Paleolimnol.* 32, 287–299.
- Sarı, A., Döner, Z., Koca, D. and Aliyev, S.A. 2016. Source rock characteristics of Eocene bituminous shales and the effect of redox conditions on source rock potential, Nallıhan (Ankara) Central Anatolian Basin. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. Volume 38, No. 2, 227–235.
- Sarı, A., Koca, D. ve Aliyev, S. A. 2004. Çakırköy (Gökçesu-Bolu) civarı bitümlü kayaçlarının jeokimyasal değerlendirmesi. *S.Ü. Müh. Mim. Fak. Deg. c.19, no.2*.
- Sarı, A., Vosoughi Moradi, A., Akkaya, P., 2015. Evaluation of source rock potential, matrix effect and applicability of gas oil ratio potential factor in Paleocene-Eocene bituminous shales of Çamalan Formation, Nallıhan – Turkey. *Mar. Petrol. Geol.* 67, 180-186.
- Scalan, R. S. and Smith, J. E. (1970) An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 611–20.
- Savaşçı, D., Seyitoğlu, G., 2004. Çankırı havzasına ait Kumartası ve Hançili formasyonları içerisinde çökeltme ile eş yaşlı tektonik yapılar. *TJK Bülteni* 47, 60-73.
- Şengör, A.M.C., Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. *Tectonophysics* 75, 181–241.
- Seyitoğlu, G., Aktug, B., Karadenizli, L., Kaypak, B., Kazancı, N., 2009. A Late Pliocene-Quaternary pinched crustal wedge in NW Central Anatolia, Turkey: a neotectonic structure accommodating the internal deformation of the Anatolia Plate. *Geol. Bull. Turk.* 52 (1), 125-158.
- Shen, J., Chen, D., Chen, K., Ji, Y., Wang, P., Li, J., Cai, Q. & Meng, J. (2021). Shale types and sedimentary environments of the Upper Ordovician Wufeng Formation-

- Member 1 of the Lower Silurian Longmaxi Formation in western Hubei Province, China. *Open Geosciences*, 13(1), 1595-1615.
- Sholkovitz E. R., Shaw T. J., and Schneider D. L. (1992) The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3389-3402.
- Simoneit, B.R.T., 1978. The organic chemistry of marine sediments. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, pp. 233-312.
- Sinninghe Damste, J. S., de Leeuw, J. W., Dalen, A. C. K., et al. (1987) The occurrence and identification of series of organic sulfur compounds in oils and sediment extracts. 1. A study of Rozel Point oil (USA).
- Sofer, Z. (1984) Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68, 31–49.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York.
- Tanaka, K., Akagawa, F., Yamamoto, K., Tani, Y., Kawabe, I., Kawai, T., 2007. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. *Quaternary Science Reviews* 26 (9), 1362–1368.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, p. 312.
- Teichmüller, M., 1989 - The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. *Inter. J. of Coal Geo.* 12 p.1-87.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T. and Riboulleau, A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*. 232, 12-32.
- Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., Baudin, F., 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shale. *Chem. Geol.* 213, 385-401.
- Turgeon, S., and H.-J. Brumsack, 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*, v.234, p. 321-329.
- Tüysüz, O., Dellaloğlu, A.A., 1992. Çankırı havzasının tektonik birlikleri ve havzanın jeolojik evrimi. *Türkiye 9. Petrol Kongresi Bildirileri*, pp. 333–349.
- Tyson, R.V. 1995. *Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies*. Chapman & Hall, London, 615 p.
- Uğur H (1994). Çorum-Osmancık-Dodurga-Alpagut Linyit Sahasının Jeoloji Raporu. Ankara, Turkey: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı, Rapor No: 9708 (in Turkish).
- Van Krevelen, D. W. 1993. *Coal*. 3rd Edition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

- Varol, B., Araz, H., Karadenizli, L., Kazancı, N., Seyitoğlu, G., 2002. Sedimentology and paleogeography of Miocene evaporitic succession in the north of Çankırı-Çorum Basin, central Anatolia, Turkey. *Carbonates Evaporites* 17 (2), 197e209.
- Verma, S.P., Armstrong-Altrin, J.S., 2013. New multi-dimensional diagrams for tectonic discrimination of siliciclastic sediments and their application to Precambrian basins. *Chemical Geology* 355, 117–133.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. 1970. Geochemistry of Black Shale Deposits: A Summary Report. *Economic Geology*, 65, 253-272.
- Vorliceck, T. P., Helz, G. R., 2002. Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 66, Issue 21, Pages 3679-3692.
- Vosoughi Moradi, A., Sarı, A., and Akkaya, P., 2016(a). Geochemistry of the Miocene oil shale (Hançili Formation) in the Çankırı-Çorum Basin, Central Turkey: Implications for Paleoclimate conditions, source–area weathering, provenance and tectonic setting: *Sedimentary Geology*, v. 341, p. 289–303.
- Vosoughi Moradi, A., Sarı, A., Akkaya, P., 2016(b). Paleoredox reconstruction of bituminous shales from the Miocene Hançili Formation, Çankırı-Çorum Basin, Turkey: Evaluating the role of anoxia in accumulation of organic-rich shales. *Marine and Petroleum Geology* 78, 136-150.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shale and clays. *Phys. Chem. Earth* 8, 307-331.
- Wedepohl, K.H., 1991. The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected elements. Metals in natural raw materials. Natural resources. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Natural Environment*. VCH, Weinheim, Germany, pp. 3–17.
- Wehrli, B., Stumm, W., 1989. Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 69-77.
- Wesolowski, D.J., 1992. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: I. The solubility of gibbsite in the system Na–K–Cl–OH–Al (OH)₄ from 0 to 100 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1065–1091.
- Worash, G., 2002. Geochemistry provenance and tectonic setting of the Adigrat sandstone northern Ethiopia. *Journal of African Earth Sciences* 35, 185–198.
- Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., 1989. Geochemistry and provenance of sediments from the Pongola Supergroup, South Africa: evidence for a 3.0-Ga-old continental craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1537–1549.
- Zeng, S., Wang, J., Fu, X., Chen, W., Feng, X., Wang, D., Song, C., Wang, Z., 2015. Geochemical characteristics, redox conditions, and organic matter accumulation of marine oil shale from the Changliang Mountain area, northern Tibet, China. *Mar. Pet. Geol.* 64, 203e221.
- Zhao, Z.Y., Zhao, J.H., Wang, H.J., Liao, J.D., Liu, C.M., 2007. Distribution characteristics and applications of trace elements in Junggar Basin. *Natural Gas Exploration and Development* 30, 30–33 (in Chinese with English abstract).