

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜRNÜÇ (GÖYNÜK/BOLU) BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNİN REDOKSA
DUYARLI İZ ELEMENT İNCELEMELERİ

HİLAL ENGİN

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2013

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KÜRNÜÇ (GÖYNÜK/BOLU) BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNİN REDOKSA DUYARLI İZ ELEMENT İNCELEMELERİ

Hilal ENGİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SARI

Göynük (Bolu) ilçesinin kuzeybatısındaki Kızılçay Formasyonu Kabalar Üyesi şeyl ve marn türü organik maddece zengin kayaçlardan oluşmaktadır. Organik maddece zengin kayaçlar ise yüksek miktarlarda ana, iz ve nadir toprak element içerir. Çalışma alanından derlenen ve bahsi geçen bu kayaçlarda yapılan element analizleri sonucunda, kayaçların Ni, Co, Ca, Mn, Cr, Th, Pb, Zr, Sc, Ta, Cs, V, W, As, Sr, Ag, Se, Hf, Cu, Y, Si, Mg, Na, Ti gibi elementlerce zenginleştiği belirlenmiştir. V/(V+Ni), V/Cr, Ni/Co, U/Th ve V/Sc gibi redoksa duyarlı element oranları kullanılarak da organik kayaçların depolanma ortamlarındaki redoks koşulları hakkında bilgi elde edilmiştir. V/(V+Ni) oranları 0,44-0,67 ve U/Th oranları 0,46-6,00 aralığında hesaplanarak suboksik-anoksik bir ortam sunarken, Ni/Co 4,08-11,76 ve V/Sc 5,53-24,50 aralığı ile oksitken-anoksiğe kadar olan bir ortam sunmaktadır. Son olarak V/Cr oranı ise 0,85-2,15 aralığında olup oksik ortam verileri ile uyumludur. Sonuç olarak Kürnüç civarı organik maddece zengin kayaç örneklerinin oksik'ten anoksik'e kadar değişen redoks ortam koşullarında depolandığı belirlenmiştir.

Ocak 2013, 147 sayfa

Anahtar Kelimeler: Redoks koşullar, depolanma ortamı, organik karbon, iz element, Kürnüç

ABSTRACT

Master Thesis

REDOX SENSITIVE TRACE ELEMENT INVESTIGATIONS OF KÜRNÜÇ (GÖYNÜK/BOLU) OIL SHALES

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

Supervisor: Prof. Dr Ali SARI

Kabalar Member of Kızılçay formation in the northwestern Göynük occurs organic matter-rich rocks of marl and shale. Organic matter-rich rocks consist of high contents of major, trace and rare earth elements. The results of element analysis of organic matter rich rocks in study area showed that rocks are enriched by Ni, Co, Ca, Mn, Cr, Th, Pb, Zr, Sc, Ta, Cs, V, W, As, Sr, Ag, Se, Hf, Cu, Y, Si, Mg, Na, Ti. Some information about redox conditions of depositional environment of organic-rich rocks are obtained using redox sensitive element ratios such as $V/(V+Ni)$, V/Cr , Ni/Co , U/Th and V/Sc . While calculated values of $V/(V+Ni)$ (0,44-0,67) and U/Th (0,46-6,00) ratios indicate that the depositional environment is suboxic-anoxic, according to Ni/Co (4,08-11,76) and V/Sc (5,53-24,50) ratios, depositional environment range from oxic to anoxic. V/Cr ratio range from 0,85 to 2,15 and its compatible with oxic environment values. Consequently, Kürnüç vicinity organic matter-rich rocks are generally deposited in oxic to anoxic redox conditions.

January 2013, 147 page

Key Words: Redox conditions, depositional environment, organic carbon, trace element, Kürnüç

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans çalışmalarım boyunca yoğun ilgi ve desteklerini benden esirgemeyen, katkıları ve destekleriyle bu tezin şekillenmesini sağlayan Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri değerli hocalarım Prof. Dr. Ali SARI ve Prof. Dr. Şükrü KOÇ'a, tüm tez dönemim süresince ve öncesinde deneyimlerinden ve bilgilerinden faydalandığım Dr. Derya KOCA'ya, tüm aşamalarda yanımda olup, sınırsız sabırla her zaman bana destek ve yardımcı olan Uğur Erdem DOKUZ'a, değerli arkadaşlarım Okay ÇİMEN, İrem İLBAY, Sonay BOZKURT, Tuğcan YARICI, Zeynep DÖNER ve Ekin ÖZAKAR'a ve bana çalışmam için her türlü imkanı sunan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hilal ENGİN

Ankara, Ocak 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Coğrafi Konum.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	3
1.3 Önceki Çalışmalar.....	3
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	7
2.1 Arazi Çalışmaları	7
2.1.1 Kürnüç ölçülü stratigrafik kesiti (KU ÖSK)	7
2.2 Büro Çalışmaları	15
2.3 Laboratuvar Çalışmaları.....	16
2.3.1 Piroliz analizleri	16
2.3.2 ICP analizleri.....	17
3. ÇALIŞMA ALANININ GENEL JEOLJİSİ.....	19
3.1 Söğüt Metamorfitleri	22
3.2 Sarıcakaya Granitoyidi.....	23
3.3 Bayırköy Formasyonu	24
3.4 Bilecik Formasyonu	25
3.5 Soğukçam Formasyonu	26
3.6 Yenipazar Formasyonu	26
3.6.1 Değirmenözü üyesi	27
3.6.2 Taraklı üyesi	27
3.7 Kızılçay Formasyonu	28
3.7.1 Kabalar üyesi	29
3.8 Güvenç Formasyonu	30
3.9 Gemiciköy Formasyonu	30
3.10 Hançili Formasyonu	31
3.11 Alüvyon	31
4. ÇALIŞMA ALANININ YAPISAL JEOLJİSİ	32
5. ORGANİK MADDE	35
5.1 Organik Maddece Zengin Sedimanlar	35
5.2 Bitümlü Şeyller.....	37
5.3 Toplam Organik Karbon.....	41
5.4 Organik Maddece Zengin Kayaçların Depolanma Ortam Koşulları	43
6. MİNEROLOJİK İNCELEMELER	48
6.1 Killerin Yapısı ve Jeokimyası	49
6.1.1 Kaolinit grubu kil mineralleri	51
6.1.2 İllit grubu kil mineralleri	51
6.1.3 Simektit grubu kil mineralleri	52
6.1.4 Klorit grubu kil mineralleri	52

6.2 K�rn�����SK' sına Ait Organik Maddece Zengin Kaya���rneklerinin XRD ve Kil Analizi İncelemeleri	53
7. İNORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER.....	62
7.1 Element Zenginle�meleri.....	67
7.1.1 Majör element zenginle�meleri	70
7.1.2 İ� element zenginle�meleri	89
7.2 Element Zenginle�melerinin Kaynağı	100
8. DEPOLANMA ORTAMI REDOKS PARAMETRELERİ.....	102
8.1 Redoksa Duyarlı İ� Metaller	105
8.1.1 Renyum	106
8.1.2 Uranyum	107
8.1.3 Molibden	107
8.1.4 Vanadyum	108
8.1.5 Kadmiyum	108
8.1.6 Antinom ve Talyum	109
8.2 C-S ve C-S-Fe İlişkisi	109
8.3 Depolanma Ortamının Redoks Koşulları	114
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	121
KAYNAKLAR.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	146

KISALTMALAR DİZİNİ

TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
ÖSK	Ölçülü Stratigrafik Kesit
TOC	Toplam Organik Karbon
pH	H ⁺ iyonu değişimi
EH	Elektron değişimi
PAAS	Post-Archean Australian Shales
NASC	North American Shale Composite
UCC	Upper Continental Crust
XRD	X-Ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscopy

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Kürnüç bölgesine ait yer bulduru haritası (ölçeksiz)	2
Şekil 2.1 Kürnüç ölçülü stratigrafik kesiti(ölçeksiz).....	8
Şekil 2.2 Kürnüç Ösk’ nın taban seviyelerine ait kırmızımsı bordo, yeşil renkli kumtaşı	10
Şekil 2.3 Krem renkli marn ve koyu yeşil renkli marn ardalanması.....	10
Şekil 2.4 Kürnüç Ösk’ sına ait dolomitli bitümlü marn seviyesi	11
Şekil 2.5 Dolomitli bitümlü şeyl seviyesi	12
Şekil 2.6 Dolomitli marn seviyesi.....	12
Şekil 2.7 Dolomitli bitümlü şeyl seviyesi	13
Şekil 2.8 Dolomitli kıltaşı marn ardalanması.....	13
Şekil 2.9 Dolomitli bitümlü marn seviyesi	14
Şekil 2.10 Dolomitli bitümlü marn seviyesi	14
Şekil 2.11 Kırmızı-bordo, yeşil renkli çamurtaşı seviyesi	15
Şekil 2.12 Rock-Eval VI cihazı.....	16
Şekil 2.13 ICP-MS cihazı.....	17
Şekil 2.14 ICP-ES cihazı.....	18
Şekil 3.1 Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesiti (Gedik ve Aksay, 2002’den.değiştirilerek)(ölçeksiz).....	20
Şekil 3.2 Bölgenin jeoloji haritası (Gedik ve Aksay, 2002’den.değiştirilerek)	21
Şekil 4.1 Türkiye’ nin paleotektonik birimleri (Okay ve Tüysüz 1999).	33
Şekil 5.1 Karbon döngüsü (www.nasa.gov-değiştirilerek)	35
Şekil 5.2 Yeryüzündeki organik karbon döngüsü (Tissot ve Welte, 1984)	36
Şekil 5.3 Organik madde korunumu (Stow vd., 2001)	37
Şekil 5.4 Denizel kayaçların sınıflandırılması (Traucho-Alexandre vd., 2012)	38
Şekil 5.5 İncelenen örneklerin C _{org} zenginleşme değerlerinin diyagramları.....	41
Şekil 5.6 İncelenen örneklerin C _{org} dağılımları.....	42
Şekil 5.7 Denizel ortamlarda organik maddenin ve sedimanter malzemenin taşınma-depolanma süreçleri (Stow vd., 2001)	46
Şekil 5.8 Organik maddeyi kontrol eden faktörler sonucunda kaynak kaya kalitesi (Kätz, 2005).	47
Şekil 6.1 Kil mineralleri ve ilişkileri (Selley 2000)	51
Şekil 6.2 Bitümlü kayaçların depolanma ortamları (Almon vd., 2005).....	54
Şekil 6.3 Kürnüç ÖSK’ sına ait organik maddece zengin kayaçların %S-%Fe grafiği	56
Şekil 6.4 Kürnüç ÖSK’ sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen çubuksu markazit mineralleri	56
Şekil 6.5 Kürnüç ÖSK’ sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen pirit minerali	57
Şekil 6.6 Kürnüç ÖSK’ sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen rombik markazit minerali	57
Şekil 6.7 Kürnüç ÖSK’ sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen piritleşmiş bakteri kalıntıları.....	58
Şekil 6.8 Kürnüç ÖSK’ sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen özşekilsiz markazit minerali	58

Şekil 6.9 Kürnüç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen yarı özşekli pirit minerali.....	59
Şekil 7.1 Sedimanter kayaçların kimyasal kompozisyonunu kontrol eden başlıca süreçler (Koca, 2011)	63
Şekil 7.2 Kürnüç Ösk' sına ait tüm kaya Log (Fe ₂ O ₃ /K ₂ O)- Log (SiO ₂ /Al ₂ O ₃) grafiği (Lalmuankimi vd., 2011)	71
Şekil 7.3 Kürnüç Ösk' sına ait tüm kaya SiO ₂ -Al ₂ O ₃ .5-CaO.2 üçgen diyagramı (Turgeon ve Brumsack 2006).....	72
Şekil 7.4 Kürnüç Ösk' sına ait tüm kaya örneklerinin P/Al ve Ca/Al ile Mg/Al karşılaştırmalı grafikleri	73
Şekil 7.5 Kürnüç Ösk' sına ait örneklerin K ₂ O/Na ₂ O Grafiği	74
Şekil 7.6 Kürnüç Ösk' sına ait örneklerin ikili ana oksit grafiklerinin UCC, PAAS, NASC ve Ortalama şöyle göre durumları.....	76
Şekil 7.7 Kürnüç Ösk' sının ana oksit verilerinin PAAS, NASC VE UCC İle karşılaştırması.....	77
Şekil 7.8 Kürnüç Ösk' sına ait tüm kaya örneklerinin kluster grafiği	81
Şekil 7.9 Kürnüç Ösk' sına ait organik maddece zengin örneklerin kluster grafiği	81
Şekil 7.10 Kürnüç Ösk' sına ait Al ile normalize edilmiş ana element grafikleri	82
Şekil 7.11 Kil mineralleri ve K-feldispatlar için K ₂ O/Al ₂ O ₃ değerleri (Cox vd. 1995).....	83
Şekil 7.12 C _{org} ve Ti/Al grafiklerinin karşılaştırması.....	85
Şekil 7.13 Ti-C _{org} ikili grafiği	85
Şekil 7.14 Mn/Al'e karşılık Ca/Al diyagramı	86
Şekil 7.15 Mn/Al'e karşılık Ca/Al diyagramı (KU-34 hariç)	87
Şekil 7.16 Kürnüç Ösk'sına ait tüm kayaç örneklerinin Mg/Al-K/Al grafiği (Turgeon ve Brumsack 2006).....	88
Şekil 7.17 Kürnüç ÖSK' sına ait kayaçların ortalama şöyle göre ana element zenginleşmeleri.....	89
Şekil 7.18 Kürnüç ÖSK' sına ait kayaçların ortalama şöyle göre iz element zenginleşmeleri.....	92
Şekil 7.19 Kürnüç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların ortalama şöyle göre iz element zenginleşmeleri.....	92
Şekil 7.20 Kürnüç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların PAAS, NASC, UCC, C/T Gabbio, C/T Demerara Rise, Karadeniz Sapropelleri, Akdeniz Sapropelleri, Namibya Çamurları ve Peru Margin ortamlarına göre iz element zenginleşmeleri.....	93
Şekil 7.21 Kürnüç ÖSK' sına ait tüm kaya kluster grafiği	96
Şekil 7.22 Kürnüç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların kluster grafiği ...	97
Şekil 7.23 Çalışma alanı örneğine ait elementlerin detritik-detritik olmayan yüzde miktarları.....	101
Şekil 8.1 Oksik-anoksik, sülfidik olmayan-anoksik, zayıf sülfidik-sülfidik koşullar altında redoksa duyarlı/sülfid oluşturan elementler olan Mo, Cd, Zn, V, Fe, Mn ve P ve organik maddenin davranışları (März 2007).....	102
Şekil 8.2 Redoksa duyarlı elementleri disoksik, anoksik, öksinik fasiyeslerdeki davranışları (Algeo ve Maynard 2004).....	105
Şekil 8.3 Genel C _{org} -S-Fe ilişkisi (Dean ve Arthur 1989, Arthur ve Ssageman 1994) ..	111

Şekil 8.4 K�rn����SK' sına ait organik maddece zengin örneklerin TOC-Fe-S ���gen grafiği.....	112
Şekil 8.5 K�rn����SK' sına ait organik maddece zengin örneklerin C _{org} , TOT/S ve Fe ₂ O ₃ grafikleri.....	112
Şekil 8.6 K�rn����SK' sına ait organik maddece zengin örneklerin C _{org} -%S, Fe ₂ O ₃ - C _{org} , %S-%Fe ve %S- C _{org} grafikleri	113
Şekil 8.7 Pirit S-S _{org} arasındaki genel ilişki (Lyons vd. 2000).....	114
Şekil 8.8 K�rn����SK'sının (Tüm Kaya) redoks belirteci element oranları grafikleri	117
Şekil 8.9 K�rn����SK'sının (OM'ce Zengin Kaya) redoks belirteci element oranları	119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 Bitümlü şeyl bileşenleri	38
Çizelge 5.2 Green river bitümlü şeyllerinin ortalama kimyasal kompozisyonu (Yen, 1976).....	39
Çizelge 5.3 Şeyl ve bitümlü şeylerdeki ortalama element içerikleri.....	40
Çizelge 5.4 İncelenen örneklerin Corg verilerinin genel istatistik sonuçları	42
Çizelge 5.5 Çeşitli araştırmacılara göre kaynak kaya potansiyeli değerlendirmeleri	43
Çizelge 5.6 Kü rnü ç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların çeşitli araştırmacılara göre kaynak kaya potansiyeli değerlendirmeleri	43
Çizelge 6.1 Şeyllerdeki mineral içerikleri (Koca, 2011).....	48
Çizelge 6.2 Tabakalı silikatların sınıflaması (Moore ve Reynolds 1997; Z: ş arj/half-unit cell)	50
Çizelge 6.3 Kü rnü ç ÖSK' sı bitümlü kayaçlarının XRD tümkaya ve kil analiz sonuçları	55
Çizelge 7.1 Denizel/gölsel sistemlerde belirli iz metaller için sulu konsantrasyonları düzenleyen solid fazlar ve hakim inorganik türler (Morel 1983; Driscoli vd., 1994)	66
Çizelge 7.2 Bazı elementlerin genel jeokimyasal birliktelikleri (Goldschmidt 1954, Krauskopf 1955, Boyle 1974)	67
Çizelge 7.3 Kü rnü ç ÖSK' sına ait SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ve CaO tablosu.....	71
Çizelge 7.4 Kü rnü ç ÖSK' sına ait tüm kaya örneklerinin ana oksit tablosu.....	78
Çizelge 7.5 Kü rnü ç ÖSK' sına ait tüm kaya örneklerinin ana oksit korelasyon tablosu	79
Çizelge 7.6 Kü rnü ç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların ana oksit korelasyon tablosu.....	80
Çizelge 7.7 Kü rnü ç ÖSK' sına ait tüm kaya iz element korelasyon tablosu	98
Çizelge 7.8 Kü rnü ç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların iz element korelasyon tablosu	99
Çizelge 7.9 Kü rnü ç ÖSK' sına ait örneklerin detritik – detritik olmayan miktarları.....	101
Çizelge 8.1 Sedimanter depolanma ortamlarının redoks durumlarına ba ğ lı iz elementlerin jeokimyası (Nameroff vd., 2002)	106
Çizelge 8.2 Paleoredoks ortam iş aretçileri.....	116
Çizelge 8.3 Kü rnü ç ÖSK' sının tüm kaya örneklerinin paleoredoks parametrelerinin ortalama de ğ erleri.....	117
Çizelge 8.4 Kü rnü ç ÖSK' sının organik maddece zengin örneklerinin paleoredoks parametrelerinin ortalama de ğ erleri.....	119

1. GİRİŞ

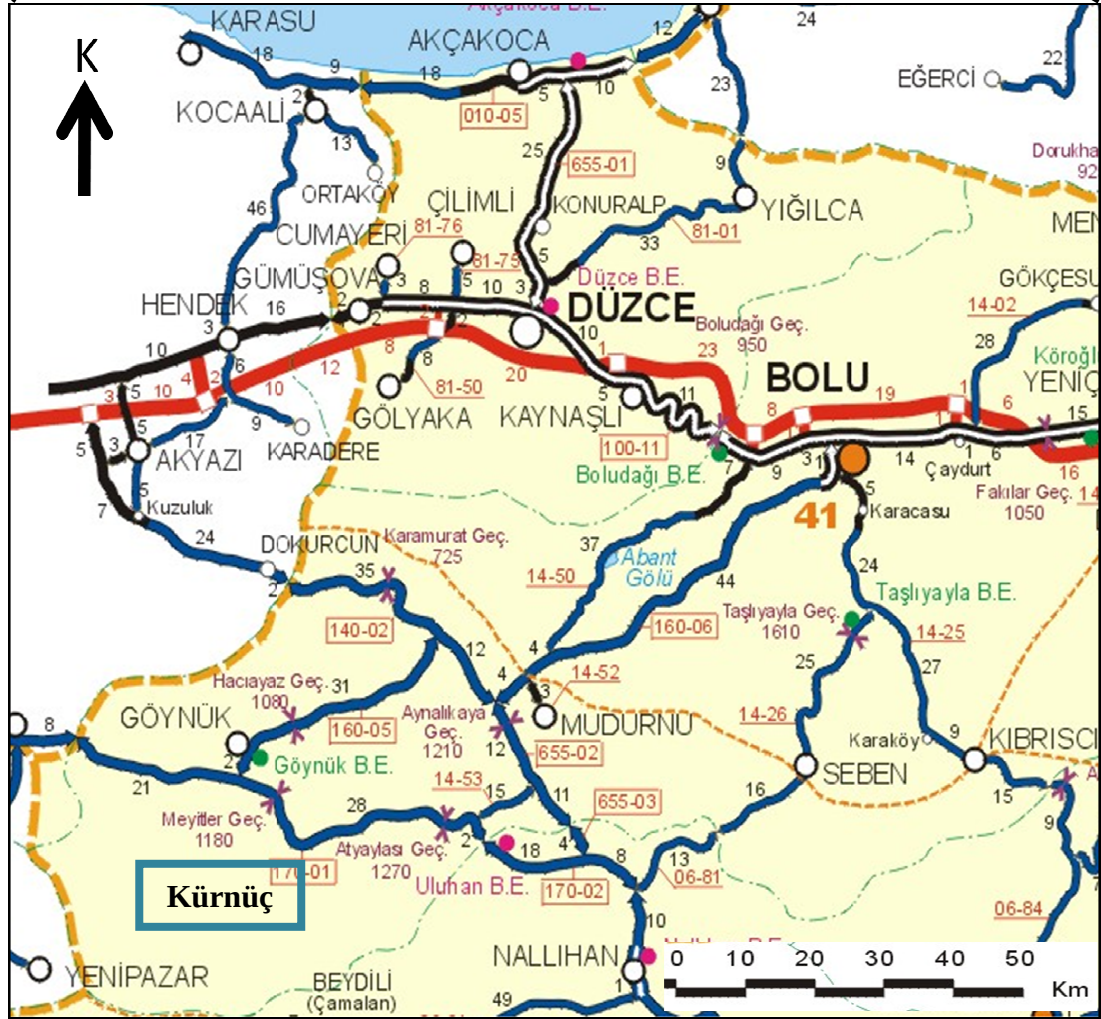
1.1 Coğrafi Konum

Çalışma alanı kuzeyde Bolu İli'nin Göynük ilçesi ile güneyde Eskişehir'in Sarıcakaya ilçesi arasında ve Ankara'nın Nallıhan ilçesinin batısında bulunur (Şekil 1.1). Göynük (Bolu) ilçesine 43 km, Bolu' ya 143 km uzaklıktadır.

Bolu ilinin Göynük ilçesine bağlı olan ve çalışma alanına ismini veren Kürnüç ile Kayabaşı, Himmetoğlu, Hasanlar, Dağhacılar ve Dağşeyhler köyleri çalışma alanında bulunan başlıca yerleşim alanları olup Adapazarı H25 d2 paftası içinde yer almaktadır.

Kuzeyde Köroğlu ve güneyde Sündiken Dağları tarafından çevrilmiş olan çalışma alanında yazların sıcak ve kurak, kışların soğuk ve kar yağışlı olduğu karasal iklim hüküm sürmektedir. Senelik yağış miktarı 535-1084 mm arasındadır ve yıllık yağışın üçte biri kış mevsiminde düşmektedir.

Bölgede bitki örtüsü genellikle kestane, kayın, kavak, defne, ıhlamur, dışbudak, karaağaç, gürgen, çam ve meşe türü ağaçlardan oluşmaktadır. Çalışma alanının rakımının 900 m, bitki örtüsünün de genellikle orman olması sebebiyle arazi çalışmaları sırasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılması söz konusudur.



Sekil 1.1 Kürnüş bölgesine ait yer bulduru haritası (ölçeksiz)

1.2 Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı Kürnüç (Göynük/Bolu) civarında yer alan organik maddece zengin kayaçların içerdikleri organik madde miktarı ile birlikte, kayaçlarda bulunan organik madde ile ilişkili olan redoksa duyarlı iz element zenginleşmelerinin belirlenmesi ve aralarındaki ilişkilerin araştırılması ile paleoortamsal şartların saptanmasıdır. Bu amaçla, çalışma alanından derlenen örneklerin V, Cr, Ni, Co, U, Th, Sc gibi redoksa duyarlı iz element içerikleri ve inorganik jeokimyasal analiz verileri birlikte değerlendirilmiştir.

1.3 Önceki Çalışmalar

Çalışma alanında çok sayıda genel jeolojik ve tektonik incelemeler yapılmış olmasına rağmen, bölgedeki bitümlü kayaçlar ayrıntılı olarak çalışılmamıştır. Çalışma alanı ve civarında yapılan çalışmalar şu şekildedir:

Abdüsselamoğlu (1956), Göynük–Mudurnu–Beydili bölgesinin jeolojisini incelemiş ve bölgenin 1/100000 ölçekli jeoloji haritasını yapmıştır. Bu bölgede bulunan Paleosen-Eosen yaşlı birimlerin bitümlü şeyl ve linyit içerdiğini belirleyerek, alttaki birimlerin üzerine uyumsuz olarak yerleştiğini belirlemiştir.

Kalafatçıoğlu ve Uysallı (1964), Beypazarı–Nallıhan–Seben civarının jeolojisini ve orojenik fazlara bağlı olarak bölgenin stratigrafisi ve paleocoğrafyasını çalışmışlardır.

Beseme (1967) Hatıldağ bitümlü kayaçlarının kalitesi ve rezervlerine yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda bu sahadaki bitümlü şeyllerin 100-150 m kalınlıkta, %1-14 petrol yüzdesine ve 150-1900 KCal/kg arasında değişen bir ısı güce sahip olduklarını belirlemişler, bu bitümlü şeyller için 1 milyar tonluk bir rezerv hesaplamışlardır.

Saner (1978), Orta Sakarya bölgesindeki Üst Kretase-Paleosen-Eosen çökelme ilişkilerini inceleyerek petrol aramalarındaki önemini yorumlamıştır.

Saner (1980), Mudurnu-Göynük havzasının paleocoğrafyasını çalışmış ve bu havzadaki fasiyesleri belirlemiştir.

Sarı (1985) Himmetoğlu (Göynük) kömürlerinin jeolojisini çalışmış ve ekonomik potansiyelini ortaya koymuştur.

Meriç ve Şengüler (1986), Göynük çevresindeki Üst Kretase-Paleosen stratigrafisini çalışmışlardır. Bu çalışmaya göre Pontid kuşağının batısında Üst Kretase yaşlı tortulların derin denizel bir fasiyese işaret ettiklerini yorumlamışlardır.

Taka (1988), Himmetoğlu (Göynük,Bolu) sahasının bitümlü şeyl olanaklarını değerlendirmiştir. Ayrıca Himmetoğlu sahasındaki bitümlü şeyllerin büyük bölümünün kömürlerin üzerinde, şeyl ve marnlarla birlikte bulunduğu belirtmiştir.

Gürer (1989), Bolu-Göynük linyit madeninin hidrojeolojik etüdü ile ilgili bir çalışma yapmıştır.

Şeker ve Keskin (1991), Nallıhan – Mudurnu – Seben – Beypazarı arasında kalan bölgenin jeolojisi ve petrol olanaklarını incelemişlerdir.

Şener ve Şengüler (1992), yaptıkları çalışmada Hatıldağ bitümlü kayaçlarının jeolojisini incelemiş ve ekonomik kullanım alanlarını değerlendirmiştir.

Şener (1993), çalışmasında Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin litostratigrafik ve tektonik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada Neojen yaşlı volkanosedimanter göl ortamlarında gelişen bitümlü şeyl örneği olarak Himmetoğlu sahası ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Şener ve Gündoğdu (1996) ise Himmetoğlu bitümlü şeyl sahasını jeokimyasal ve petrografik olarak incelemiştir. Yaptıkları çalışmada iz metaller ile organik karbon arasında belirlenen negatif korelasyon ile iz element tüketilmesini ortaya koymuştur.

Şener ve Şengüler (1998), çalışmalarında Hatıldağ (Göynük, Bolu) bitümlü şeylerini jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal açıdan inceleyerek, Hatıldağ bitümlü şeylerinin organik karbon ve iz element zenginleşmelerini ayrıntılı olarak ele almıştır.

Sarı ve Sonel (2000), Himmetoğlu/Bolu (Miyosen), Seyitömer/Kütahya (Miyosen), Ulukışla/Niğde (Miyosen) ve Kabalar/Bolu (Paleosen-Eosen) gölssel havzalarına ait bitümlü kayaç örneklerini ekonomik kullanılabilirlikleri yönünden incelemiştir.

Tekin ve Sarı (2000), Kabalar (Göynük) bitümlü şeylerindeki hidrokarbon damlalarının morfolojilerini değerlendirmiştir.

Gülbay ve Korkmaz (2005), yaptıkları çalışmada Kuzeybatı Anadolu'daki (Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik) Tersiyer yaşlı bitümlü şeylerin organik jeokimyasal özelliklerini ve buna bağlı olarak çökelme ortamlarını incelemiştir. Elde ettikleri Pr/Ph oranlarına göre Beypazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeylerinin anoksik, Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylerinin ise suboksik koşullara sahip bir ortamda çökeldiğini belirtmiştir.

Yeşiladalı vd. (2005), Himmetoğlu (Göynük, Bolu) havzasındaki kömür ve bitümlü şeylerinin paleoortam koşullarını değerlendirmişler ve hümik kömür ve karasal organik maddece zengin kesimin oksik bir gölde, sapropelik organik maddece zengin kesimin ise kapalı ve su derinliği değişken anoksik-disoksik bir göl ortamında çökeldiği sonucuna varmışlardır.

Sarı ve Aliyev (2005), yaptıkları çalışmada Paleosen yaşlı Kabalar (Göynük, Bolu) bitümlü şeylerinde organik jeokimyasal çalışmalar yaparak, Kabalar bitümlü şeylerinin hidrokarbon potansiyellerini değerlendirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Kabalar bitümlü şeylerinin mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Kaynak kaya ise muhtemelen petrol üretimine olanak sağlayacak olgunlukta olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca yapılan SEM çalışmalarıyla hem petrol damlacıkları hem de pirit framboitleri belirlenmiştir.

Sarı ve Aliyev (2006) çalışmalarında, Nallıhan civarı Paleosen-Eosen yaşlı şeyllerin organik jeokimyasal ve organik fasiyes incelemelerinde bulunmuşlardır. Nallıhan civarı bitümlü şeyller tip I-II kerojen tipine sahiptir ve olgunlukları diyajenez ile erken olgun olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu kayaçların organik fasiyesleri de A, AB ve B'dir.

Sarı vd. (2007) Gökçesu Basenindeki (Bolu/Türkiye) bitümlü şeylleri organik jeokimyasal ve organik petrografik açıdan değerlendirmişlerdir. Gökçesu bitümlü şeyllerinin Tip I ve II organik madde tipine ve zayıftan mükemmele kadar değişen kaynak kaya potansiyeline sahip olduklarını belirlemişlerdir.

Sarı ve Geze (2008), yaptıkları çalışma ile Miyosen yaşlı Himmetoğlu (Göynük/Bolu) organik kayaçlarını organik jeokimyasal açıdan değerlendirerek Himmetoğlu kömür ve bitümlü şeyllerinin, mükemmel kaynak kaya niteliğinde olduklarını tespit etmişlerdir.

Koralay ve Sarı (2008), yaptıkları çalışmada Ağsaklar (Göynük) civarındaki bitümlü kayaçları organik jeokimyasal olarak incelemişlerdir. Çalışma sonucunda bu bitümlü şeyllerin 3,88-11,18 wt% arasında organik madde miktarına ve çok iyi petrol kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

Aliyev vd. (2009) yaptıkları çalışmada kuzeybatı Türkiye'deki Paleosen-Eosen yaşlı kayaçları organik jeokimyasal ve biyojeokimyasal açıdan incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda kayaçların %10-40 arasında değişen değerlere sahip organik karbon içeriği bulunduğunu ve ayrıca Ni, As, Se, Au, W ve Mo gibi metallerce zenginleştiğini belirlemişlerdir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

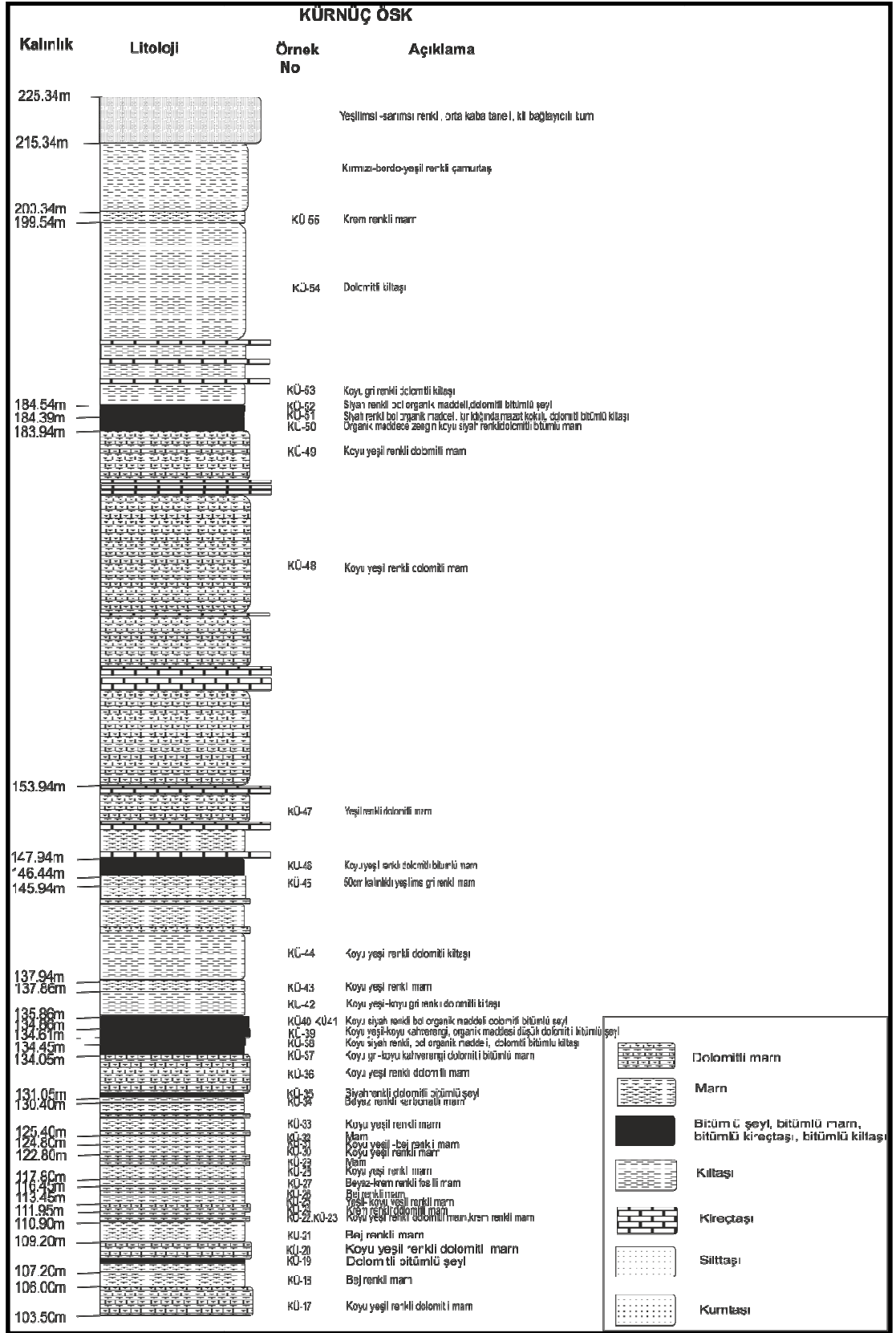
Çalışma süresince öncelikle literatür taraması yapılmış olup güncel yayın taraması çalışma süresince devam etmiştir. Arazi, büro ve laboratuvar olmak üzere üç kısımda yapılmış olan bu araştırmanın materyalini, arazi çalışmaları sırasında ölçülü stratigrafik kesit yapımı ile derlenen ve 10 tanesi organik maddece zengin kyaçlardan oluşan 55 adet örnek oluşturmaktadır.

2.1 Arazi Çalışmaları

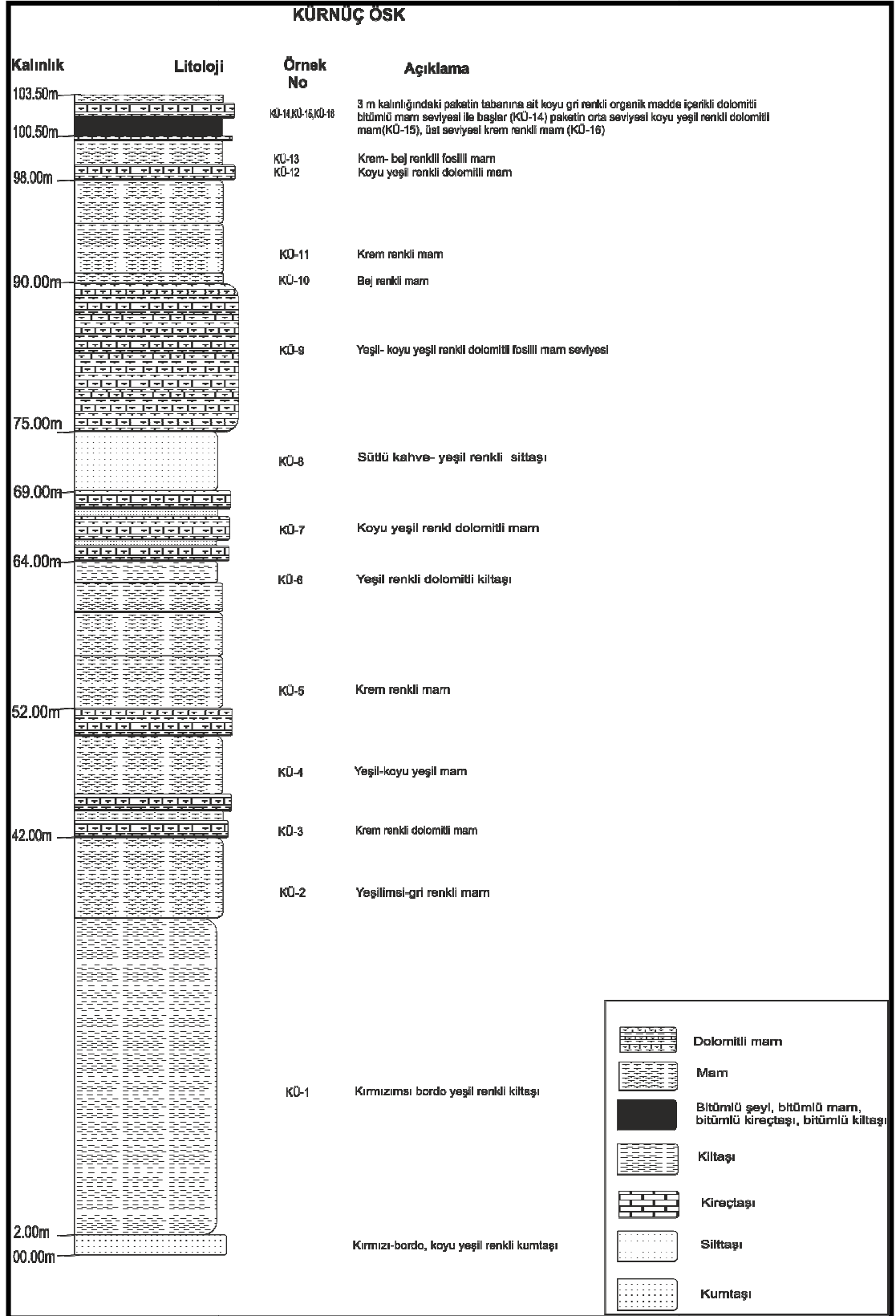
Tez kapsamında arazi çalışmaları 2010 yılının Temmuz ayında Bolu ilinin Göynük ilçesi güneyinde bulunan Kürnüç bölgesinde yapılmıştır. Çalışma alanında toplam 255,25 m kalınlıklı 55 örnekten oluşan bir adet ölçülü stratigrafik kesit yapılmıştır. Havza tabandan tavana kadar ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve birimler ÖSK yapımıyla eş zamanlı olarak fotoğraflanmıştır.

2.1.1 Kürnüç Ölçülü Stratigrafik Kesiti (KU ÖSK)

Kürnüş Ölçülü Stratigrafi Kesiti Himmetoğlu Köyü güneybatısından alınmıştır (koordinatlar: başlangıç= 03247-54504; bitiş = 02774-54680). Kesit 225,34 m kalınlıkta olup, 12 tanesi bitümlü kayaçlardan oluşan toplam 55 adet örnekten oluşmaktadır (Şekil 2.1). Kürnüş Ölçülü Stratigrafi Kesiti genel olarak dolomitli marn, dolomitli bitümlü marn, dolomitli bitümlü şeyl, kilaşı, dolomitli kilaşı, dolomitli bitümlü kilaşı, çamurtaşı, kumtaşı, silttaşı ve marn litolojilerinden oluşmaktadır. Kesitte 4 seviye halinde litolojik birimler bulunmaktadır (Şekil 2.1). Kesit tabanda kırmızımsı bordo, yeşil renkli kumtaşı ve kilaşları ile başlar ve ilk 100,50 m ‘ ye kadar organik maddece zengin bir seviyeye rastlanmaz (Şekil 2.2). Kırmızımsı bordo, yeşil renkli kumtaşı ve kilaşlarının üzerine ilk organik madde içeren seviyeye kadar marn, dolomitli marn ve dolomitli kilaşı ardalanmalı bir seviye gelir (Şekil 2.3).



Şekil 2.1 Kürnüç ölçülü stratigrafik kesiti (ölçeksiz)



Şekil 2.1 Kürnüç ölçülü stratigrafik kesiti (ölçeksiz) (devam)



Şekil 2.2 Kürnüş ÖSK' nın taban seviyelerine ait kırmızımsı bordo, yeşil renkli kumtaşı



Şekil 2.3 Krem renkli marn ve koyu yeşil renkli marn ardalanması

Bu birimlerin üzerinde 1 m kalınlığında dolomitli bitümlü marn seviyesi yer almaktadır (Şekil 2.4). Bu paketin üzerinde ise 31 m kalınlığında, içerisinde 2 adet dolomitli bitümlü şeyl içeren marn, dolomitli marn ardalanmasından oluşan bir paket bulunmaktadır (Şekil 2.5). Hemen üstünde ise yaklaşık 1,50 m kalınlığında bitümlü kayalardan oluşan bir seviye mevcuttur (Şekil 2.6-2.7).



Şekil 2.4 Kürnüç ÖSK'sına ait dolomitli bitümlü marn seviyesi



Şekil 2.5 Dolomitli bitümlü şeyl seviyesi

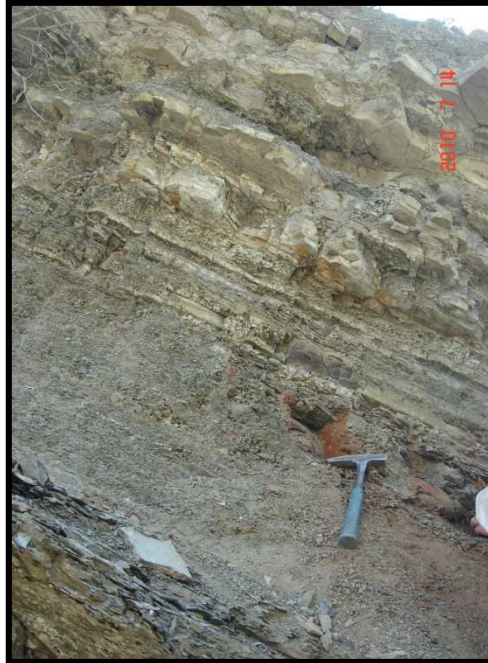


Şekil 2.6 Dolomitli marn seviyesi



Şekil 2.7 Dolomitli bitümlü şeyl seviyesi

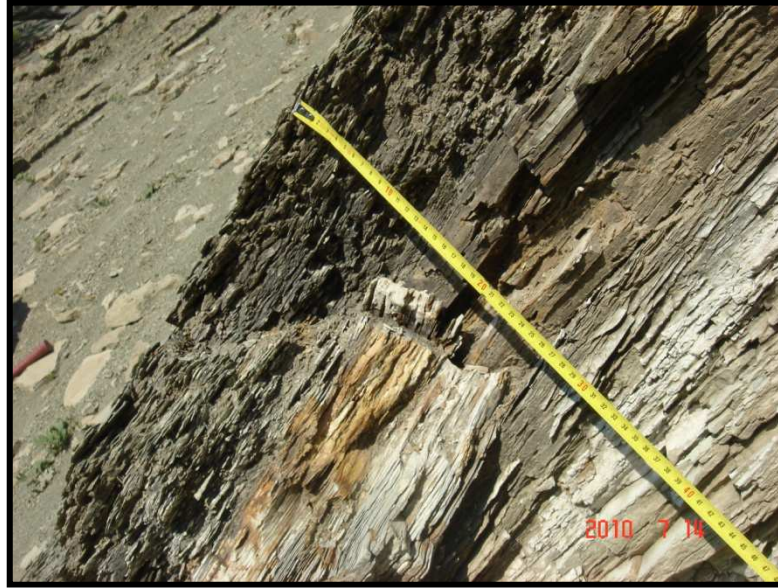
Bitümlü kayaçları, 11 m kalınlığında dolomitli kilit ve marn ardalanması takip etmektedir (Şekil 2.8). Bu ardalanma yine yaklaşık 1 m kalınlığındaki bir bitümlü dolomitli marn ile takip edilir (Şekil 2.9). Daha sonra ÖSK’da 4. bitümlü seviyeye kadar yaklaşık 36 m’lik bir marn hakimiyeti söz konusudur. Bu hakimiyete son veren bitümlü seviye yaklaşık 1 m kalınlığındadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.8 Dolomitli kilit ve marn ardalanması



Şekil 2.9 Dolomitli bitümlü marn seviyesi



Şekil 2.10 Dolomitli bitümlü marn seviyesi

Stratigrafik kesitte 185. m'den itibaren 14 m'lik bir dolomitli kilitaşı paketi gözlenmektedir ve kesit kırmızı-bordo, yeşil renkli çamurtaşı ile yeşilimsi-sarımsı renkli, orta kaba taneli, kil bağlayıcılı kumtaşları ile son bulmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Kırmızı-bordo, yeşil renkli çamurtaşı seviyesi

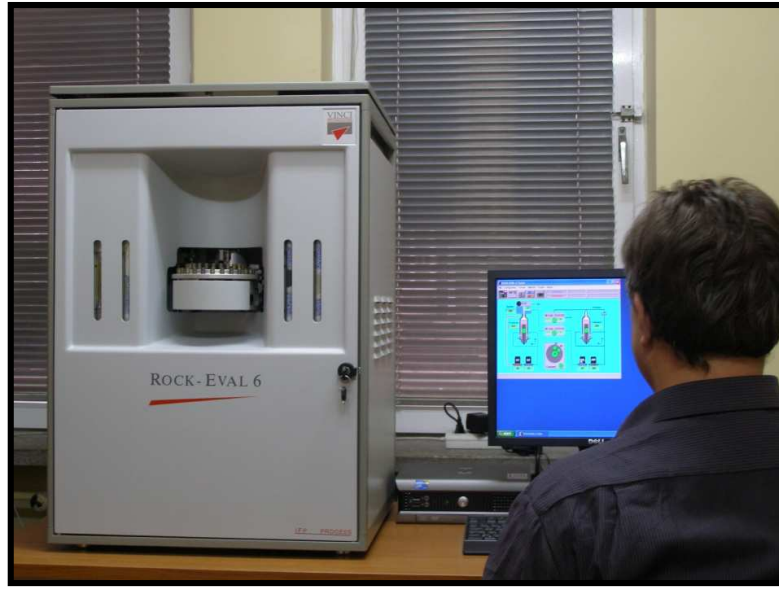
2.2 Büro Çalışmaları

Araziden derlenen örnekler inorganik jeokimyasal analizler yapılmak üzere Kanada'ya ACME Jeokimya Laboratuvarlarına gönderilmiş ve yapılan ICP-ES ve ICP-MS analizlerinde elde edilen verilerin sonuçlarının değerlendirmeleri çeşitli grafik ve tablolar yardımıyla yapılmıştır. Aynı zamanda kayaç örneklerinin organik karbon içeriklerinin belirlenmesi için TPAO Araştırma Grubu laboratuvarlarında piroliz analizi yaptırılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar çeşitli hesaplamalar yapılarak, tablo ve çizelgeler üzerinde gösterilmiş ve yorumlanmıştır.

2.3 Laboratuvar Çalışmaları

2.3.1 Piroliz Analizleri

Arazi çalışmalarında derlenen örneklerden organik maddece zengin olduğu düşünülen 10 örnek üzerinde, TPAO Araştırma Grubu Organik Jeokimya Laboratuvarlarında Rock-Eval VI cihazında, IFP 160000 (Institut Français du Pétrole) standardı kullanılarak piroliz analizi yapılmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Rock-Eval VI cihazı

Piroliz analizi, kayacın içeriğinde bulunan organik maddenin tipini belirlemede, kayacın rezidüel potansiyelini hesaplamada, toplam organik karbon miktarının ve ısısal evrim gelişiminin belirlenmesinde kullanılan bir analizdir. Bu analizde 100 mg ağırlığında kayaç 3 dakika, 300°C Helyum atmosferi altında ısıtılır ve daha sonra sıcaklık aşamalı olarak 25°C/dak'da 600°C'e artırılır. Aşamalı olarak artan sıcaklık ile yaklaşık 300°C'de kayaç içerisinde bulunan serbest hidrokarbonlar (petrol ve gaz) buharlaşır. Bu termo-buharlaşma 3 dakikalık aralıklar ile bir pik verir. Bu pik S_1 pikidir ve mgHC/g kayaç olarak ifade edilir. Sıcaklık 300 ile 600°C arasında iken, hem hidrojen ve oksijen içeren bileşikler, hem de ağır ekstrakt edilebilir bileşikler (resin ve asfaltanlar gibi)

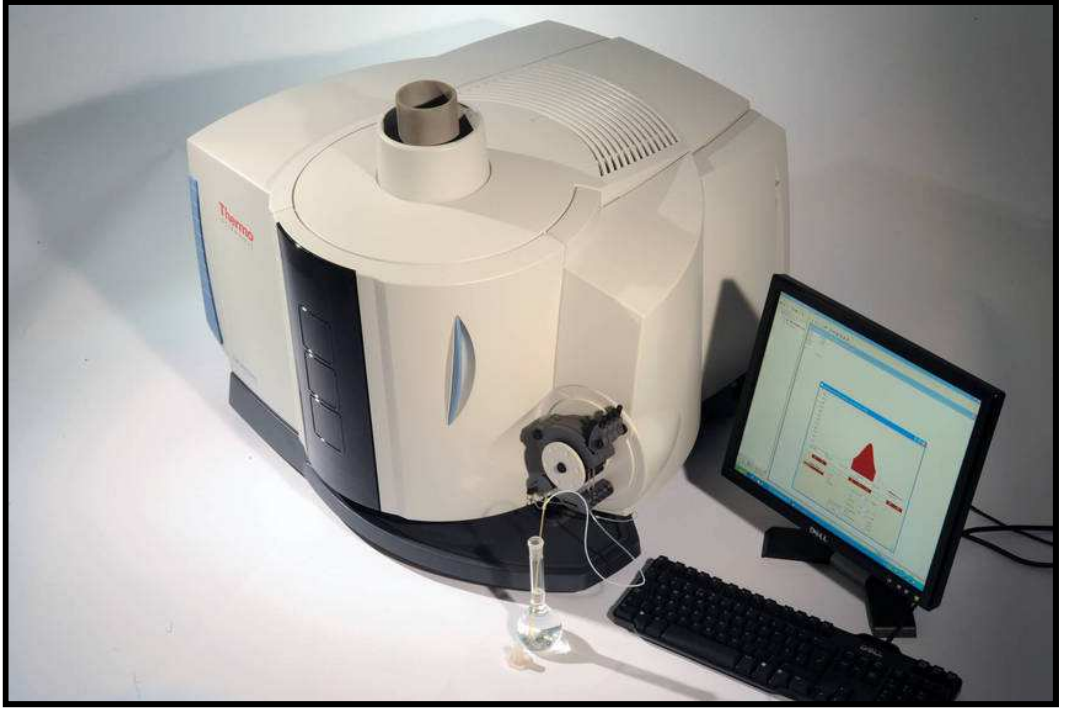
kayaçtan dışarı atılır. Bu şekilde S_2 pikleri açığa çıkar ve S_2 pikleri de $mgHC/gr$ şeklinde ifade edilir. S_2 pikinin maksimum olduğu nokta maksimum sıcaklık olarak isimlendirilip T_{max} °C şeklinde ifade edilir. Oksijen bileşikleri 300 ile 390°C arasında ayrışır ve S_3 piki CO_2 piki olarak açığa çıkar ve $mgCO_2/g$ kayaç olarak ifade edilir. S_2 piki (C_R) kaydından sonra kalan organik karbon 600°C hava (veya oksijen) atmosferi altında oksidasyon ile ölçülür. Elde edilen CO_2 S_4 pikidir ve kayaçta $mgCO_2/gr$ olarak ifade edilir. Toplam organik karbon (TOC % ağırlık olarak ifade edilir) S_1 , S_2 ve S_4 'den otomatik olarak hesaplanır.

2.3.2 ICP Analizleri

Çalışmada araziden alınan 55 adet örneğin ana ve iz element analizleri ACME Analytical Laboratories Ltd.'da ICP-ES ve ICP-MS teknikleri ile yaptırılmıştır (Şekil 2.13-2.14). Toplam ana oksitler, lityum metaborat/tetraborat füzyon ve nitrik parçalama seyreltilmesi şeklinde ICP-ES yöntemi ile iz elementler ise lityum metaborat/tetraborat füzyon ve nitrik parçalama seyreltilmesi şeklinde ICP-MS ile analiz ettirilmiştir.



Şekil 2.13 ICP-MS cihazı



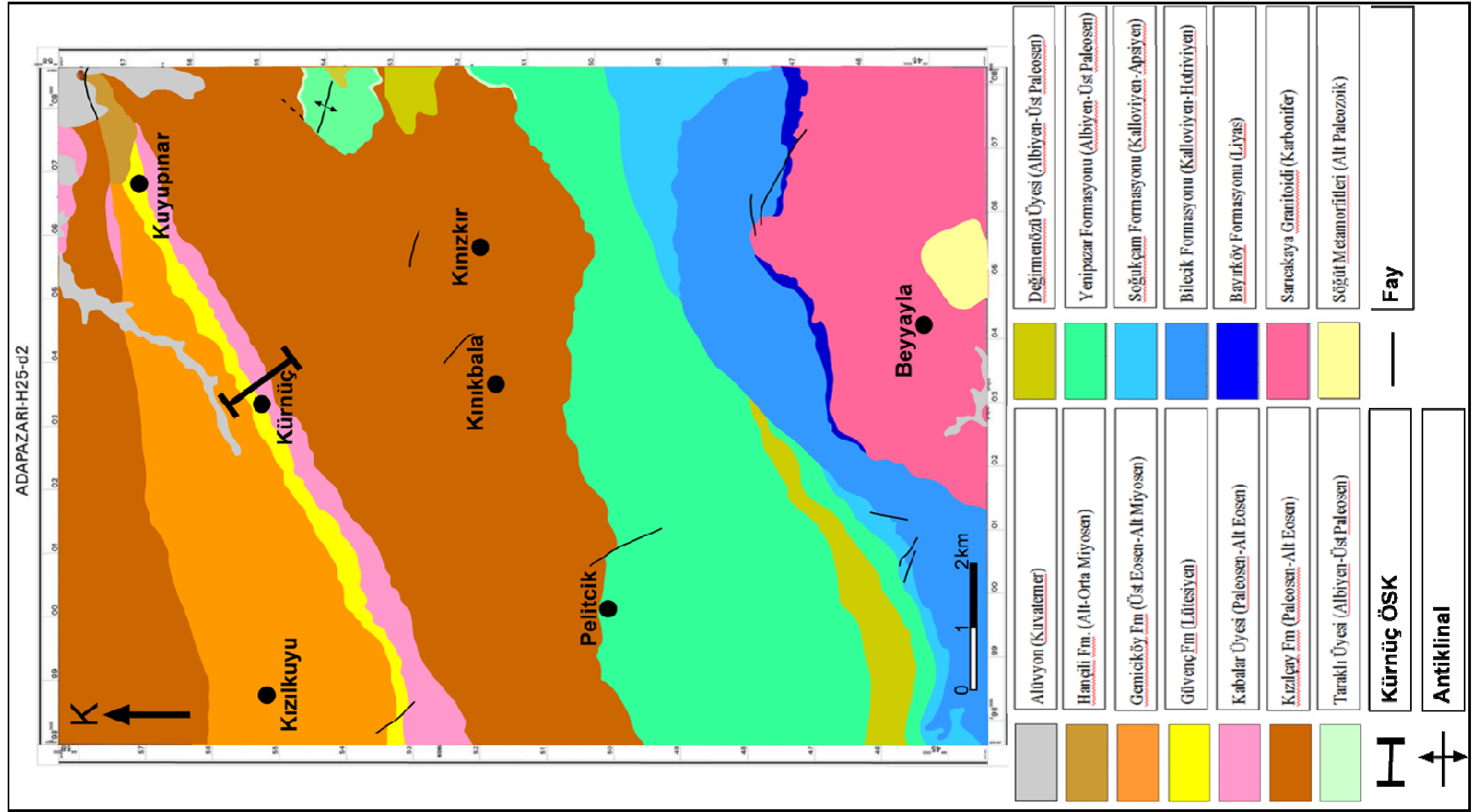
Şekil 2.14 ICP-ES cihazı

3. ÇALIŞMA ALANININ GENEL JEOLJİSİ

Çalışma alanında kuzeyde bulunan Sakarya zonu, Erken paleozoik yaşlı söğüt metamorfikleri, Karbonifer yaşlı Sarıcakaya granitoidinden oluşur. Bunun üzerinde uyumsuz olarak Kalloviyen-Hotriviye yaşlı Bilecik kireçtaşları, Kalloviyen-Apsiyen yaşlı Soğukçam formasyonu, Albiyen-Geç Paleosen yaşlı Selvipınar formasyonu, Paleosen-Erken Eosen yaşlı Kızılçay formasyonu, Orta Eosen yaşlı Güvenç formasyonu ve Geç Eosen?-Erken Miyosen yaşlı Gemiciköy formasyonu gelmektedir (Şekil 3.1-Şekil 3.2).

Üst Sistem	Sistem	Seri	Kat	Yaş	Formasyon	Üye	Litoloji	Açıklama
Senozoyik	Kuvaterner				Alüvyon			çakıl, kum ve çamur çökelleri
	Neojen	Miyosen	Orta		Haçlı Formasyonu			konglomera, linyit arayüzeyli bitümlü şeyl, kilaşı ve marn
			Erken		Gemiçiköy Formasyonu			konglomera ve kumtaşı
	Paleojen	Eosen	Geç		Güvenç Formasyonu			kumtaşı-şeyl-marn ardalanması
			Orta	Lütesiyen				
		Paleosen	Erken		Kızılçay Formasyonu	Kabalar Üyesi		killi kireçtaşı, bitümlü şeyl, marn, kilaşı ve kumtaşı
	Kretase	Geç		Mestrihtiyen	Yenipazar Formasyonu	Taraklı Üyesi		kumtaşı ağırlıklı marn, şeyl, çakıllı kumtaşı
				Kampaniyen				
				Santoniyen				
				Koniasiyen		Değirmenözü Üyesi		pelajik killi kireçtaşları, yer yer şeyl kumtaşı, tuf konglomeralar içerir
		Erken		Apsiyen	Soğukçam Formasyonu			mikritik kireçtaşı
				Hotriviyen	Bilecik Kireçtaşları			
Mesozoyik	Jura	Orta		Kallovien				yumrulu kireçtaşları ve resifal kireçtaşları
	Erken	Lias			Bayırköy Formasyonu			kumtaşı, şeyl, kilaşı ve marn ardalanması
Paleozoyik	Karbonifer				Sancakaya Granitoidi			granit ve granitoid kompleks
					Söğüt Metamorfittleri			gnays ve amfibolitler

Şekil 3.1 Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesiti (Gedik ve Aksay, 2002'den değiştirilerek)(ölçeksiz)



Şekil 3.2 Bölgenin jeoloji haritası (Gedik ve Aksay, 2002' dan değiştirilerek)

3.1 Söğüt Metamorfikleri

Birim ilk kez Demirkol (1977) tarafından Bilecik ilinin Söğüt ilçesinde yüzeylenmesi sebebiyle Söğüt metamorfikleri olarak adlandırılmıştır. Birim Yılmaz (1979)'ın çalışmasında da Söğüt metamorfikleri olarak adlandırılmıştır. Aynı birim daha sonra Şentürk ve Karaköse (1979, 1981) tarafından Söğüt metamorfikleri, Ayaroğlu (1979) tarafından Bozöyük metamorfikleri, Kibici (1982) tarafından Sarıçay formasyonu, Altınlı (1973 b) tarafından ayırtlanmamış temel karmaşığı, Yılmaz (1977) tarafından eski temel karmaşığı, Göncüoğlu vd. (1996) tarafından ise Orta Sakarya temel karmaşığı adı altında Söğüt, Tepeköy ve Soğukkuyu metamorfikleri olarak üç formasyon şeklinde adlandırılmıştır (Gedik ve Aksay 2002).

Birim en iyi İğdir köyü ile İğdir yaylası arasında, Tozman yaylasında ve Sarıçay derede gözlenmektedir.

Genel olarak gnays ve amfibolitden oluşan birimde amfibolit ve amfibollü gnayslar siyah renkli, ince tanelidir ve bünyelerinde bantlı ve mercek şekilli yapılar bulundurulur (Göncüoğlu vd. 1996). Birimi oluşturan bir diğer kaya türü mikaşistlerdir. Bu birim genellikle gri ve kahverenkli, bantlı ve yer yer de yapraklanmalıdır. Mikaşistler biyotit-şist ve biyotit-muskovit şistlerden oluşmaktadır (Göncüoğlu vd. 1996). Ayrıca bu mikaşistler içerisinde bloklar şeklinde metagabro ve metaultramafitler ile mercek şeklinde mermerlere de rastlanmaktadır (Gedik ve Aksay 2002).

Bilecik kireçtaşları ve Bayırköy Formasyonu birimin üzerini aşıl uyumsuz bir şekilde örtmektedir.

Birimin yaşı Alt Paleozoyiktir ve birim, muhtemelen volkanik yay kompleksini temsil etmektedir (Göncüoğlu vd. 1996).

3.2 Sarıcakaya Granitoyidi

Bu isim, Sarıcakaya ilçesi kuzeyinde yüzeyleyen gnays, amfibolit ve migmatit birimleri için ilk kez Göncüoğlu vd. (1996) tarafından kullanılmıştır. Aynı birim Demirkol (1977) tarafından Akçasu migmatitleri olarak, Gedik ve Aksay (2002) tarafından ise Sarıcakaya granitoidi olarak adlandırılmıştır.

Birimin en iyi gözlendiği yerler, Kapıkaya köyü ile Kapıkaya yaylası arası, Tozman köyü Değirmentaşı sırtı arası ve Sarıçay deredir.

Sarıcakaya granitoyidi Söğüt metamorfitlerini kesmektedir. Birim isminden de anlaşılacağı üzere granit ve granitoyid kompleksinden oluşmaktadır. Ayrıca az miktarda migmatit, diyorit, aplit ve pegmatit içerir (Demirkol 1977, Göncüoğlu vd. 1996). Birimi oluşturan kayaçlar kırmızı, pembe renkli, iri-ince tanelidir ve plajiyoklaz, kuvars, ortoklaz, hornblend, biyotit ve titanit birimlerinden oluşmaktadır (Gedik ve Aksay 2002).

Sarıcakaya granitoyidinde yer alan granitler, iri-ince taneli ve gri renklidir. Bileşimlerinde alkali feldispat, plajiyoklaz, kuvars, hornblend, biyotit ve muskovit bulunmaktadır. Aplitler ise beyaz renklidir olup, kuvars, plajiyoklaz ve biyotit içerir. Ayrıca bu birimde pembe renkli granatlar da bulundurmaktadır. Sarıcakaya granitoyidini oluşturan diğer bir kayaç türü olan pegmatitler pembe ve beyaz renklidir ve iri tanelerden oluşmaktadırlar. Bileşiminde feldispat, muskovit ve granat bulunmaktadır (Göncüoğlu vd. 1996). Biyotitli gnaysların kısmi ergimesi sonucu oluşan migmatitler kuvars, plajiyoklaz ve hornblendden oluşmaktadır (Göncüoğlu vd. 1996).

Liyas yaşlı Bayırköy Formasyonu Söğüt metamorfitlerini kesen Sarıcakaya granitoyidini aşıl uyumsuzlukla örtmektedir. Çoğulu vd. (1965) tarafından yapılan yaşlandırma çalışmaları sonucu Karbonifer yaşında olduğu düşünülen Sarıcakaya granitoyidi, kalkalkalen olması sebebiyle de volkanik yay ürünü olarak kabul edilebilmektedir (Göncüoğlu vd. 1996).

3.3 Bayırköy Formasyonu

Bilecik ilinin kuzeyinde bulunan Bayırköy civarında yüzeyleyen birim ilk kez Granit ve Tintant (1960) tarafından Bayırköy kumtaşları olarak isimlendirilmiştir (Besbelli 1991). Altınlı (1973 a) ise birimin Bilecik civarında yüzeyleyen kısmını Bayırköy formasyonu, Sarıcakaya civarında yüzeyleyen kısmını ise Kapıkaya formasyonu olarak tanımlamıştır. Birim Akyürek vd. (1982) ve Koçyiğit (1987) tarafından ise Ankara civarında yüzeyleyen Hasanoğlan formasyonu ile deneştirilmiştir (Gedik ve Aksay 2002).

Birimin en iyi gözlemlendiği yerler, Bayırköy civarı, Sarıcakaya-Yenipazar ilçeleri ve Örencikayla mahallesi kuzeyidir (Gedik ve Aksay 2002).

Hakim litolojisi kumtaşları (Besbelli 1991) olan birim yeşilimsi gri renkli kumtaşı, grimsi yeşil renkli şeyl, kıltaşı ve marn ardalanmasından oluşmaktadır ve bu türlerin birim içerisindeki hakimiyetleri yer yer değişmektedir. Kumtaşları kalın ve çapraz tabakalıdır. Taban seviyeleri köşeli-yarı köşeli metamorfik çakılları içeren arkoz-subarkoz karakterlidir. Kumtaşları orta seviyelerde kalın ve çapraz tabakalanmalı şekildedir. Ayrıca kumtaşlarına şeyllerle ardalanmalı olarak ince tabakalar şeklinde de rastlanabilir (Gedik ve Aksay 2002).

Bayırköy Formasyonu, Söğüt metamorfikleri ve Sarıcakaya granitoyidi üzerine aşıl uyumsuzlukla, Bilecik kireçtaşları ise birimin üzerine paralel bir uyumsuzlukla gelmektedir.

Birimin yaşı içerdiği *Involutina liassica* (JONES), *Agerina martana* (FARINACCI) gibi foraminifer ve Ammonites, Belemnites, Brachiopod, Gastropod ve Crinoid fosilleri göz önünde bulundurularak Liyas olarak belirlenmiştir (Atıner vd. 1991, Akyürek vd. 1996). Formasyon tabanda karasal olarak başlar ve üste doğru sığ denizel bir ortama geçer.

3.4 Bilecik Formasyonu

İlk olarak Granit ve Tintant tarafından (1960) tarafından adlandırılan birim, yine pek çok çalışmacı tarafından da aynı isimle kullanılmıştır (Altınlı 1973b, Saner 1978-1980, Demirkol 1977, Göncüoğlu vd. 1996, Gedik ve Aksay 2002). Birimin Bingöl vd. (1973) tarafından Biga yarımadasındaki Alancık formasyonunun ve Ünal vd. (1976) tarafından ise Ankara civarındaki Mollaresul formasyonunun eşdeğeri olduğu düşünülmüştür.

Birimin en iyi görüldüğü yer Sarıcakaya ilçesinin kuzeyidir.

Birim altta beyaz, beyazımsı gri renkli yer yer ammonit fosilli yumrulu kireçtaşlarıyla başlar. Bu yumrulu seviyeler aynı zamanda pelajik pellet ve oolitce zengindir (Altınar vd. 1991). Birim üste doğru beyaz-gri renkli resifal kireçtaşlarına geçer. Üstte ise lamine, intraklast ve mikritik-dismikritik bir özellik göstermektedir. Bilecik formasyonu altta Bayırköy formasyonu ile paralel uyumsuzdur (Gedik ve Aksay 2002). Orta Sakarya havzasının batısında Bilecik kireçtaşlarının çökelişi devam ederken aynı zamanda havzanın doğusunda da Soğukçam kireçtaşları çökmüştür (Besbelli 1991). Bu sebepten Bilecik kireçtaşları, Soğukçam formasyonunun bir kısmıyla tedrici geçişlidir. Denizin daha da ilerlemesiyle havza derin denizel özellik kazanmıştır ve Bilecik kireçtaşları üstte de Soğukçam formasyonu ile tedrici geçişler göstermektedir (Besbelli 1991).

Oldukça bol fosilli olan bu birimin yaşı Altınar vd. (1991) tarafından içeriğindeki *Paleomiliolina strumosum* (GUMBEL), *Ophalmidium* sp., *Globuligerina* gr., *Oxfordiana* (GRIGELIS), *Globochaete alpina* LOMBARD, *Protopeneroplis striata* WEYNSCHENK, *Protopeneroplis trochoangulata* SEPTFONTAINE, *Pseudocyclamina lituus* YOKOYAMA, *Trocholina elongata* (LAOPOLD), *Techolina alpina* (LAOPOLD), *Conicospirillina basiliensis* MOHLER, *Labyrinthina mirabilis* WEYNSCHENK, *Actinoporella podolica* (ALTH), *Salpingoporella annulata* CAROZZI, *Meandrospira faurei* (CHAROLAIS, BRÖNNIMANN ve ZANINETTI), *Haplophragmoides joukovskyi* CHAROLAIS, BRÖNNIMANN ve ZANINETTI,

Sowerbyceras tortisulcatum (d'ORBIGNY), *Tubiphytes morronensis* CRESCENTI fosillerine göre Kalloviyen-Hotriviye olarak belirlenmiştir.

3.5 Soğukçam Formasyonu

Soğukçam formasyonu beyaz-pembe renkli, çörtlü, belemnitli mikritik kireçtaşları ve beyaz renkli radyolaryalı mikritik kireçtaşı-yeşil şeyl ardalanmasından oluşur (Gedik ve Aksay 2002). Formasyon altta Bilecik kireçtaşları ile yanall ve dikey yönlü geçişlidir. Üstte ise Yenipazar formasyonu ile tedrici geçişlidir. Birimin yaşı içeriğindeki fosiller göz önünde bulundurularak Altınır vd. (1991) tarafından Kalloviyen-Apsiyen olarak belirlenmiştir.

3.6 Yenipazar Formasyonu

Birim Abdüselamoğlu (1956) tarafından Üst Kretase filişi, Saner (1977) tarafından Gölpazar grubunun filiş fasiyesi olarak isimlendirilmiştir. Birime ismi Yenipazar formasyonu şeklinde ilk olarak yine Saner (1980) tarafından Yenipazar ilçesi civarında yüzeylenmesi sebebiyle verilmiştir. Daha sonra bu isim kapsamı genişletilerek Gedik ve Aksay (2002) tarafından da kullanılmıştır. Kapsamı genişletilen Yenipazar formasyonu Eroskay (1965) tarafından tanımlanan Vezirhan formasyonu ile Gölpazar grubuna, Saner (1980) tarafından tanımlanan Gölpazarı grubuna, Altınır vd. (1991) tarafından tanımlanan Vezirhan ve Yenipazar formasyonlarına ve Göncüoğlu vd. (1996) tarafından tanımlanan Yenipazar formasyonuna karşılık gelmektedir (Gedik ve Aksay 2002).

Farklı yerlerde farklı özellikler göstermesi sebebiyle Yenipazar formasyonu için tip kesit yeri vermek çok mümkün değildir. Ancak Yenipazar ve Sarıcakaya ilçeleri arasındaki yol yarmalarında iyi görülmektedir.

Birim altta Soğukçam formasyonunun üzerine gelen kırıntılılarla başlar ve üstte Kızılçay formasyonuna kadar devam eder. Yenipazar formasyonu genel olarak grimsi yeşil renkli ve ince-orta tabakalı kumtaşı şeyl ardalanması ile volkanit, mikritik kireçtaşı

ve az miktarda konglomeradan oluşmaktadır. Yenipazar formasyonu altta Soğukçam kireçtaşları ile tedrici geçişli, üstte Kızılçay formasyonu ile tedrici geçişlidir.

Yenipazar formasyonun yaşı Albiyen-Mestrihtiyen olarak belirlenmiştir.

3.6.1 Değirmenözü üyesi

İlk olarak Saner (1980) tarafından adlandırılan birim, ismini Değirmenözü köyünden almaktadır. Bu birim aynı zamanda farklı araştırmacılar tarafından Vezirhan formasyonu (Eroskay 1965, Altınlı 1973b), Değirmenözü üyesi ve Dorukharmanı Üyesi (Göncüoğlu vd. 1996) olarak adlandırılmıştır.

Birimin tip kesit yerleri Değirmenözü köyü ile Yenipazar ve Sarıcakaya köyleri arasındaki yol yarmasıdır.

Beyaz-bej renkli globotruncanalı pelajik killi kireçtaşlarından oluşmaktadır ve yer yer şeyl, kumtaşı, tuf konglomeralar içerir. Birim üst seviyelerdeki kireçtaşlarıyla Soğukçam formasyonu ile benzerdir (Gedik ve Aksay 2002). Üye altta Yenipazar formasyonunun kumtaşı ve şeyl birimleriyle tedrici geçişlidir.

Birimin yaşı içerdiği *Globotruncana* gr. *linneiana*, *Globotruncana bulloides*, *Globotruncana* cf. *elevata*, *Dicarinella asmetrica*, *Dicarinella concovata*, *Rosita fornicata*, *Marginotruncana* sp., *Dicarinella* sp., *Hedbergella* sp, Heterohelicidae, Globigerinidae gibi fosiller yardımıyla Koniasiyen-Kampaniyen olarak belirlenmiştir (Gedik ve Aksay 2002).

3.6.2 Taraklı üyesi

Birimin Taraklı ilçesi civarında yüzeylemesi sebebiyle Saner (1977) tarafından bu isimle adlandırılmıştır. Birim farklı çalışmacılar tarafından ise Gölpazarı grubu (Eroskay, 1965) Taraklı üyesi olarak adlandırılmıştır (Göncüoğlu vd. 1996, Gedik ve Aksay 2002).

Taraklı üyesi yeşilimsi gri renkli, kalınlığı değişken olan kumtaşı ağırlıklı, marn, şeyl çakıllı kumtaşları ve içeriğinde Orbitoides fosilleri içeren kireçtaşlarından oluşmaktadır. Baskın olarak kumtaşlarından oluşan birim altta Yenipazar formasyonunun diğer üyeleri ile üstte ise Kızılçay formasyonu ile geçişlidir. Formasyonun üst seviyelerine doğru tane boyu ve tabaka kalınlığı artmaktadır (Besbelli 1991). Birimin kalınlığı yaklaşık 100-300 arasında değişmektedir.

Saner (1977) tarafından birimde saptanmış olan Pecten Aleetryonia, Exogyra, Cyclolites, Gastropod, Ekinit, Ammonit ve Orbitoides gruenbachensis PAPY, Orbitoides apiculatus SCHLUMBERGER ve Siderolites sp., gibi fosiller yardımıyla birimin yaşı Maastrichtiyen olarak belirlenmiştir.

3.7 Kızılçay Formasyonu

Birim ilk defa Eroskay (1965) tarafından Gölpazarının güneydoğusunda bulunan Kızılçay vadisinde yüzeylemesi sebebiyle Kızılçay formasyonu olarak adlandırılmıştır. Birimi Altınlı (1973b) ve Saner (1977-1980) grup olarak ele almıştır. Taka ve Şener ise birimi Ağsaklar formasyonu olarak isimlendirilmiştir. En son Göncüoğlu vd. (1996) ise birime Selvipınar formasyonunu da dahil ederek Eroskay (1965)'in adlamasını kullanmıştır. Birim Sarı ve Aliyev (2005) tarafından ise Ağsaklar, Kabalar ve Dağhacılar üyelerinden oluşan Kızılçay grubu olarak ele alınmıştır.

Birimin tip kesit yeri Göynük ilçesi kuzeydoğusundaki Hatıldağ ve Sarıcakaya ve Nallıhan arasındaki yol güzergahıdır.

Çalışma alanımızın esasını oluşturan Kızılçay formasyonu genel olarak kırmızı renkli kötü boylanmalı konglomera, kumtaşı ve çamurtaşı aralanmasından oluşmaktadır. Çapraz tabakalı olan birimde aynı zamanda ince kömür bantlarına ve yer yer de jipslere rastlamak mümkündür. Bu formasyonun bitümlü şeyllerden oluşan en üst bölümü Kabalar Üyesi olarak adlandırılmaktadır. Kızılçay formasyonu altta Yenipazar formasyonunun Taraklı üyesi ile tedrici geçişlidir ve üstte Kabalar üyesi tarafından tedrici geçişli olarak örtülür (Gedik ve Aksay 2002).

İçerdiği *Ostrea* cf., *sakaryensis* STCHEPİNSKY, *Ostrea raria mella* MELLEVIİLLA, *Potamides praeplicatus* COSSMAN, *Amgulina* cf., *forbesi* DESHAYES, *Typanotonus futanus* MANTELL, *Cyrena cunerformis* FERRUSAC, *Batillaria subacuta* d'ORBİGNY ve *Viviperus* aff. *Suessoniensis* DESHAYES fosilleri (Taka ve Şener, 1988) ile üstünde ve altında bulunan birimler göz önünde bulundurulduğunda birimin yaşı Paleosen-erken Eosen olarak belirlenmiştir.

3.7.1 Kabalar üyesi

Birim Göynük'ün güneydoğusunda bulunan Kabalar köyünde yüzeyletiğinden dolayı ilk defa Saner (1978) tarafından Kabalar formasyonu olarak isimlendirilmiştir. Aynı birim Göncüoğlu vd. (1996) ve Gedik ve Aksay (2002) tarafından üye olarak incelenmiştir. Ayrıca birim Göncüoğlu vd. (1996) tarafından Demirköy formasyonunun Beydili üyesiyle denştirilmiştir.

Birim en iyi Göynük'ün güneydoğusunda Himmetoğlu köyü civarında, Kabalar köyü güneyinde, Hatıldağ çevresinde ve Sarıcakaya'nın güneydoğusunda Beydili köyünde gözlenir.

Kabalar üyesi yeşilimsi beyaz renkli killi kireçtaşı, bitümlü şeyl, marn, kıltaşı ve yeşil renkli kumtaşından oluşmaktadır. Ayrıca yer yer kömür seviyeleri içerir. Birim altta Kızılçay formasyonu ile tedrici geçişli, üstte ise Güvenç formasyonu ile paralel uyumsuzdur (Gedik ve Aksay 2002).

Birimin yaşı fosilsiz olması sebebiyle stratigrafik olarak Erken Eosen olarak kabul edilmiştir.

3.8 Güvenç Formasyonu

Birim ismini Ankara'nın Kazan ilçesinin Güvenç köyünden almaktadır. Benzer birimler farklı çalışmacılar tarafından Ciciler formasyonu (Gedik ve Aksay 2002) ve Hacılar formasyonu (Göncüoğlu vd. 1996) olarak adlandırılmış olup, tip kesit yeri Kürnüç köyüdür.

Güvenç Formasyonu altta sarı renkli kumtaşı-kırmızı renkli çamurtaşı-silttaşı ardalanmasıyla başlar ve bu seviyenin üzerine geçişli olarak yeşil renkli kumtaşı-şeylmarn ardalanması gelmektedir. Birim altta Kabalar üyesi ile üstte ise Gemiciköy formasyonu ile paralel uyumsuzdur (Gedik ve Aksay 2002).

İçeriğinde bulunan *Nummulites aturicus* JOYL ve LEYMERİE, *Nummulites* sp., *Asilina* sp., *Alveolina* sp., *Discocyclus* sp., *Planorbolina* sp., *Valvulina* sp., Rotalidae, Bryozoa, bazı algler (Göncüoğlu vd. 1996) ile *Orbitolites complanatus* LAMARK, *Nummulites* cf. *millecaput* BOUBEE ve *Assilina exponens* (Gedik ve Aksay 2002) fosillerine göre birim orta-geç Lütesiyen yaşındadır.

3.9 Gemiciköy Formasyonu

Birim Gemiciköy köyünde yüzeylemesi sebebiyle ilk defa Eroskay (1965) tarafından Gemiciköy formasyonu olarak adlandırılmıştır.

Formasyon açık kırmızı renkli konglomera ve kumtaşından oluşmaktadır. Taneleri kötü boyplanmalı ve yuvarlak-yarı yuvarlaktır. Altta Güvenç formasyonu ile uyumsuz olan birim üstte Hançili formasyonu ile açısal uyumsuzdur.

Birimin yaşı stratigrafik konumuna göre geç Eosen?-erken Miyosen olarak belirlenmiştir (Gedik ve Aksay 2002).

3.10 Hançili Formasyonu

Birim Çankırı ilinin Hançili Köyünde yüzeylemesi sebebiyle Akyürek vd. (1996) tarafından Hançili formasyonu olarak isimlendirilmiştir. Aynı birim Taka ve Şener (1988) tarafından Himmetoğlu formasyonu olarak adlandırılmış olup, tip kesit yeri Göynük ilçesinin güneydoğusundaki Himmetoğlu köyüdür.

Hançili formasyonu altta kırmızı renkli konglomeralarla başlayıp, üste doğru kumtaşı, linyit arayüzeyli bitümlü şeyl, kıltaşı ve marnlara geçiş göstermektedir. Birim kendinden yaşlı birimlerin üstüne aşıl uyumsuzlukla gelmektedir (Gedik ve Aksay 2002).

İçerdiği Mikrodyroys sp., Eliomys sp., sp., sp., Euyarion sp., Mirabella sp., Eucricricetodon sp., Desmanodon sp., fosillere göre birimin yaşı Erken Miyosen olarak (Türkecan vd. 1991), linyitlerin palinolojik olarak incelenmesi sonucunda ise birimin yaşı orta Miyosen olarak belirlenmiştir (Gedik ve Aksay 2002).

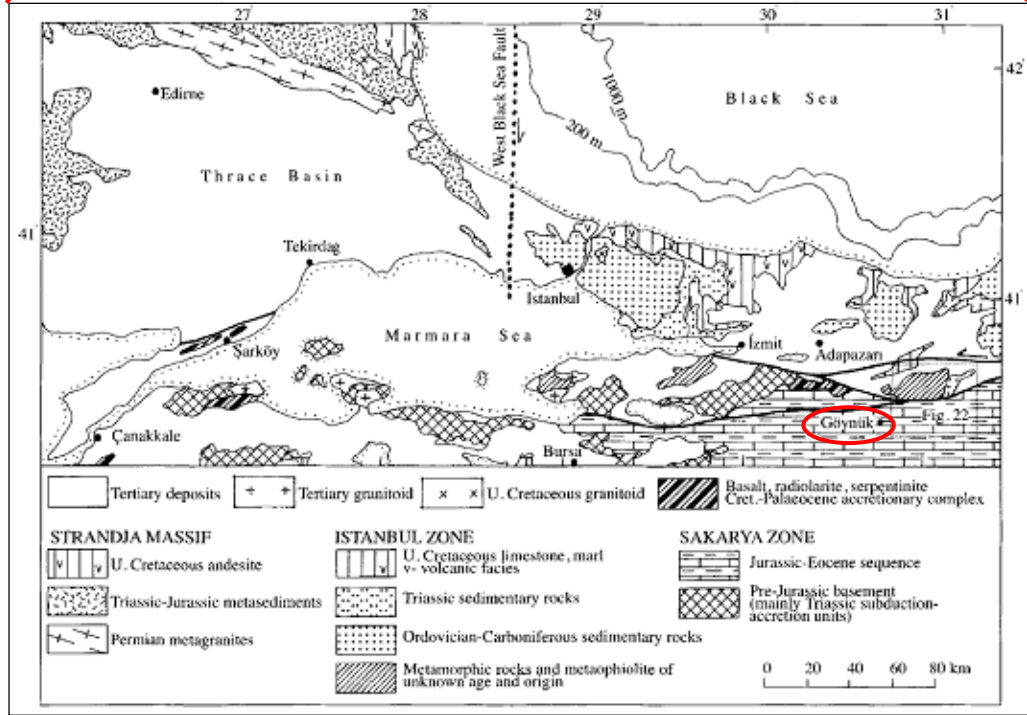
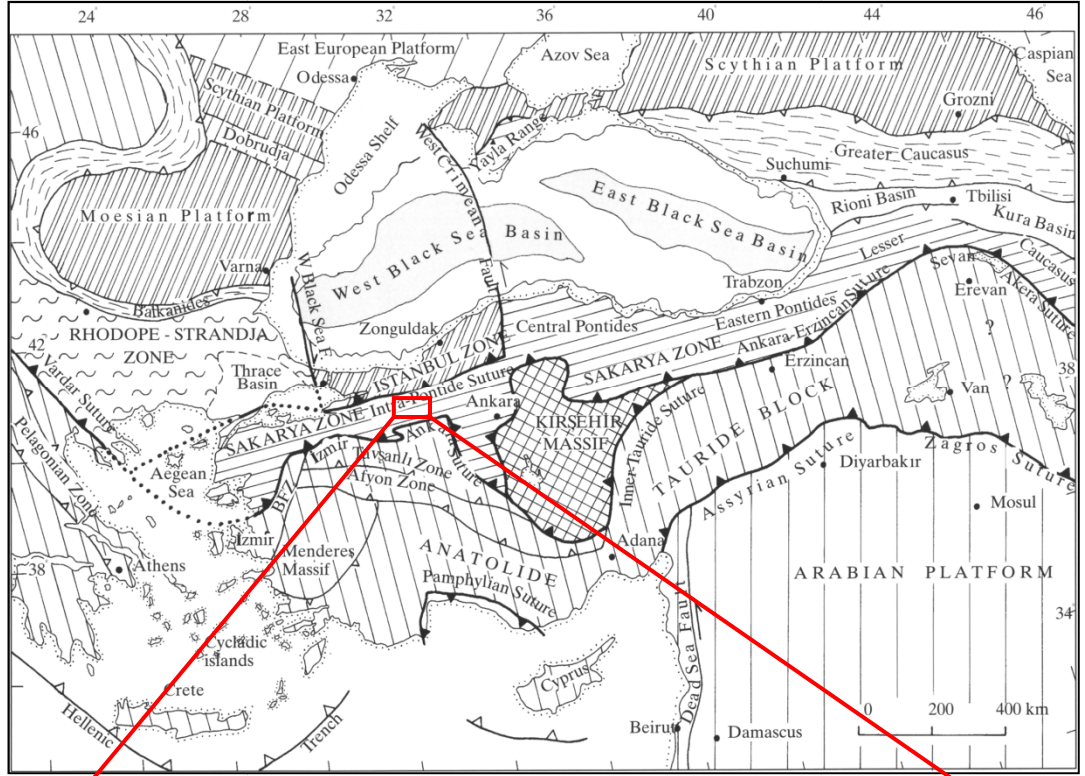
3.11 Alüvyon

Çalışma alanında tüm birimlerin üzerine akarsu yataklarında biriken çakıl, kum ve çamur çökelleri gelmektedir.

4. ÇALIŞMA ALANININ YAPISAL JEOLJİSİ

Türkiye’de Istranca, İstanbul ve Sakarya zonları, Anatolit-Torit bloğu, Kırşehir masifi ve Arap platformu olarak 6 ana birliktelik bulunur (Şengör ve Yılmaz 1981, Şengör vd. 1982, Okay 1989a, Okay vd. 1994). Bunlardan Istranca, İstanbul ve Sakarya zonları Pontidler olarak adlandırılır ve Türkiye’nin kuzey bloğunu oluşturur. Pontidler Erken Eosen’ de kıta-kıta çarpışmasıyla İstanbul ve Sakarya Zonları’nın kenetlenmesi sonucu oluşmuştur. Çalışma alanımızın bulunduğu Kü rnü ç (Göynük/BOLU), Anatolid-Torid bloğunun kuzeyinde ve İstanbul-Istranca zonlarının güneyinde bulunan Pontidler’in Sakarya zonunda yer almaktadır (Şekil 4.1). Sakarya zonu ise kuzeyde Ankara-Erzincan sütün zonu ile güneyde İzmir-Ankara-Erzincan kuşağıyla sınırlandırılmıştır (Şengör ve Yılmaz 1981). İstanbul ve Sakarya zonları arasındaki çarpışma Sakarya zonunun stratigrafisini erken Eosen’e dayalı olarak sınırlandırmıştır (Okay ve Tüysüz 1999).

Sakarya zonunun en önemli özelliği Alp-Himalaya kuşağının geri kalan üyelerinde nadir gözlenen, şiddetli deformasyona uğramış ve kısmen metamorfik temelin üzerine gelen alt Jura-Eosen istifinden oluşan Triyas’ın dalma-batma komplekslerinin yaygın şekilde gözlenmesidir (Tekeli 1981, Okay ve Tüysüz 1999). Triyas yaşlı bu seri radyolaritler gibi kırıntılı kayaçlar, bazaltlar gibi volkanitler ve karbonatlardan meydana gelmiştir. Sakarya zonunun Göynük civarına denk gelen alanında, üst Mestrihtiyen marn ve pelajik mikritlerinden alt-orta Paleosen (Daniyen-Montiyen) pelajik mikrofauna içeren çamurtaşı kumtaşı türbitidlerine, sürekli bir derin deniz geçişi mevcuttur. Türbitidler regresif bir gelişim gösterirler ve erken Eosen devam ederken bölge karasal bir alan halini alır (Saner 1978, Okay ve Tüysüz 1999). Bahsi geçen bu kayaçlar çalışma alanında da gözlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 4.1 Türkiye' nin paleotektonik birimleri (Okay ve Tüysüz 1999)

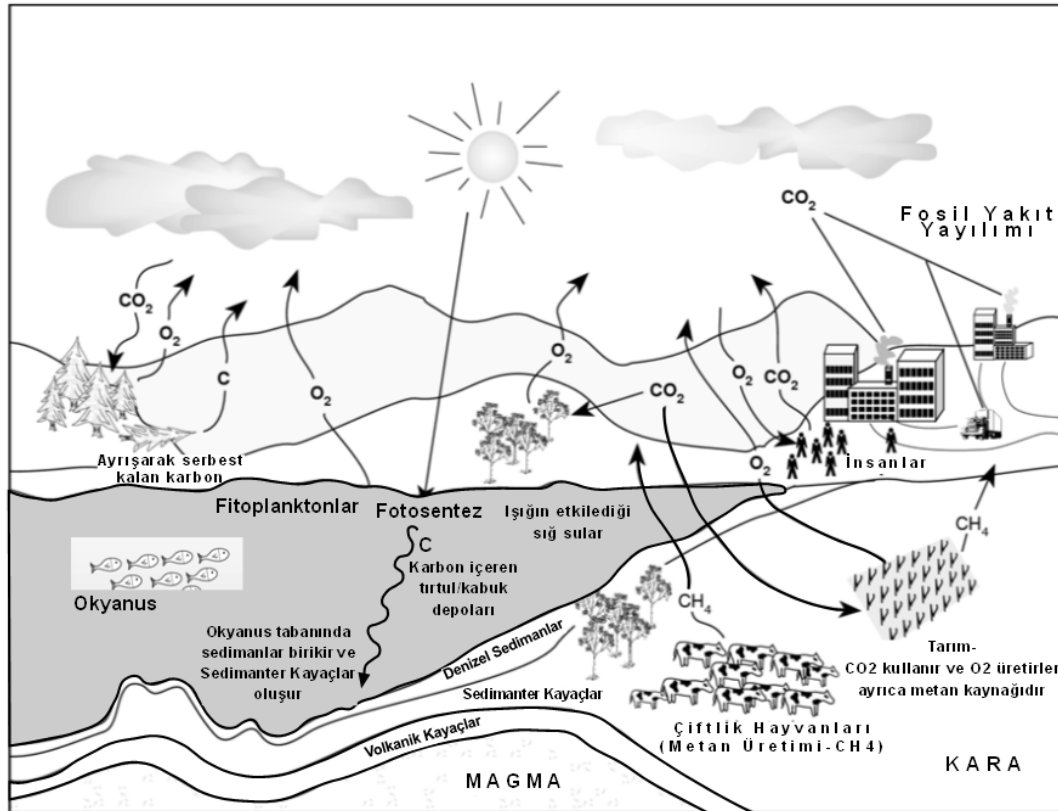
Çalışma alanında otokton, paraotokton ve allokton birimler bulunmaktadır. Bu birimlerden Söğüt metamorfitle ve Sarıcakaya granitoyidi, Gökçekaya metamorfitle ile tektonik ilişkilidir. Paleozoik ve Triyas yaşlı olan bu birimler, Liyas öncesi bir araya gelmişlerdir. Taraklı-Göynük-Nallıhan hattının güneyinde kalan bölgede Hotriviyen sonrası-Apsiyen öncesi dönemde tektonik aktivite artmış, Bilecik kireçtaşları altlarında kalan birimlerle birlikte havza içine (kuzeye) doğru itilmiştir (Gedik ve Aksay 2002). Senomaniyen-Turoniyen döneminde tektonik aktiviteler tekrar artmış, bu dönemde Paleozoik-Triyas yaşlı birimler ile Bilecik kireçtaşları havzaya sokularak, granit ve Bilecik kireçtaşı blokları bırakmışlardır. Değirmenözü üyesinin zaman zaman Bilecik kireçtaşlarından türeme konglomeralar içermesi, tektonik aktivitenin sınırlı olarak bu dönemde de devam ettiğini gösterir. Mestrihtiyen'in hemen öncesinde tektonik aktiviteler tekrar artmıştır (Gedik ve Aksay 2002). Bu dönemde, kuzeye itilmiş olan Soğukçam formasyonu üzerine Yenipazar formasyonunun Mestrihtiyen yaşlı Taraklı üyesi uyumsuzlukla çökelmiştir.

Paleosen öncesi dönemde, İzmir-Ankara zonu birimleri, Torid-Anatolid zonu birimleriyle birlikte kuzeye doğru hareket ederek, Sakarya zonu birimleri altına dalmışlardır (Gedik ve Aksay 2002). Bu dalma süreci Paleosen döneminde de devam ederek, Sakarya zonunun Taraklı-Göynük-Nallıhan hattının güneyinde kalan kesiminin su seviyesi üstüne çıkmasına neden olmuştur. Erken Eosen başında bölge tektonik olarak rahatlama dönemine girmiş, Sakarya zonunun dalma süreçleri ile su yüzüne çıkan kısımları tekrar sualtı seviyesine inmiştir. Orta Eosen'in hemen öncesinde ise bölgede kıta-kıta çarpışması sonucu bu kez güneye itilmeler başlamış ve Pliyosen başına kadar devam etmiştir. Bu durum, İzmir-Ankara zonu içinde daha yaşlı birimler daha genç birimler üzerine itilmesine neden olmuştur (Gedik ve Aksay 2002). Günümüzde ise Sakarya zonui İzmir-Ankara zonu, İzmir-Ankara zonu ise Torid-Anatolid zonu üzerinde tektonik olarak yer almaktadır.

5. ORGANİK MADDE

5.1 Organik Maddece Zengin Sedimanlar

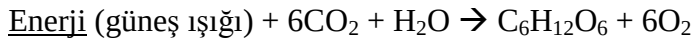
Karbon dünyada en bol bulunan 4. elementtir ve gezegenimizin her yerinde; atmosferde (CO_2 olarak gaz halde), sularda, toprakta, sedimanlarda ve kayalarda (CaCO_3 olarak kireçtaşı, elmas ya da grafitte) bulunmaktadır. Bunun yanında karbon; atmosfer, hidrosfer, biyosfer ve jeosferde karbon döngüsü adı verilen bir döngüye sahiptir (Şekil 5.1). Yeryüzündeki karbonun çoğu, sedimanlar içinde organik karbon olarak (yaklaşık %18) veya karbonatlarla birlikte (yaklaşık % 82) bulunur. Organizmalar tarafından üretilen organik karbonun çoğu ise CO_2 'e okside olur ve karbon döngüsüne katılır (Tissot ve Welte 1978). Depolanma ortamında çökelen organik madde yaşayan organizmalardan da türeyebilmektedir.



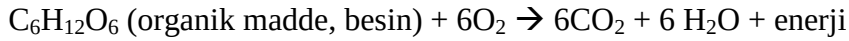
Şekil 5.1 Karbon döngüsü (www.nasa.gov-değiştirilerek)

Küresel ölçekteki karbon döngüsü jeolojik ve biyolojik olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 5.2, Tissot ve Welte 1978). Biyolojik döngü yeşil bitkiler ve bakteriler tarafından atmosferdeki karbondioksitten organik madde fotosentezi ile başlamaktadır. Yeşil bitkilerin CO₂'i kullanarak fotosentez sonucunda açığa çıkardıkları karbonhidrat (besin), canlıların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gerekli olan enerjiyi açığa çıkarmak amacıyla kullanılmaktadır. Canlılar tarafından besinin kullanımı sonucunda ise yine CO₂ açığa çıkmaktadır.

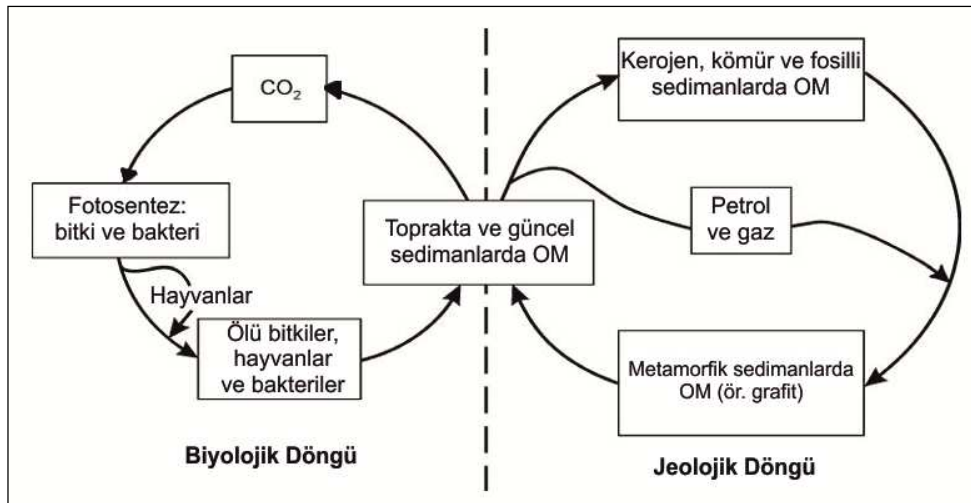
Fotosentez:



Solunum:

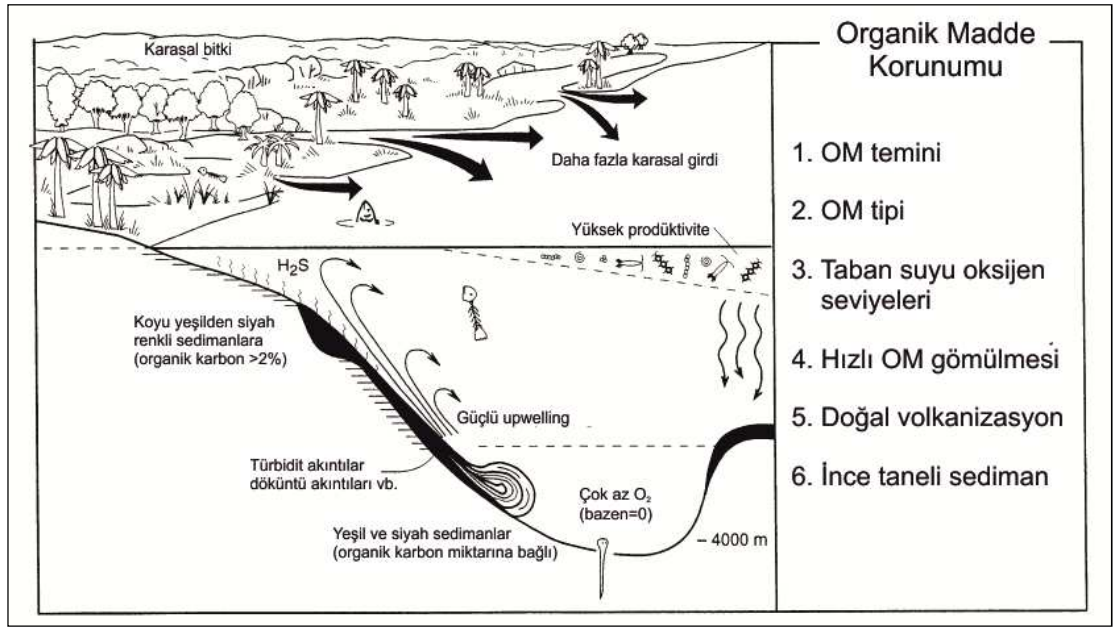


Jeolojik döngüde ise organik madde, öncelikle toprağa ve sediman içine katılacaktır. Sedimanın içine katılan organik madde eğer jeolojik döngüsünü tamamlayabilirse gömülmeyle birlikte petrol ve gaz için önemli olan diyajenez ve katajenez süreçleri ile birlikte organik maddenin karbondioksit'e tekrar oksitlenmesine izin veren metamorfik karbon oluşumları (örnek: grafit) söz konusu olabilecektir.



Şekil 5.2 Yeryüzündeki organik karbon döngüsü (Tissot ve Welte 1984)

Birincil denizel üretkenlik ve karasal girdi ile deniz ortamında bulunan organik maddenin % 90'ından fazlası oksidasyon ve bakteri etkisiyle tahrip edilir, ancak geri kalan kısmı korunabilir (Huc 1995, Stow vd. 2001). Sedimanlardaki organik madde içeriğinde ve korunumunda, organik maddenin temini, tipi, taban suyunun oksijen miktarı ile birlikte organik maddenin hızlı gömülmesi, doğal volkanizasyon ve ince sediman boyu gibi değişkenler önemlidir (Şekil 5.3, Stow vd. 2001).



Şekil 5.3 Organik madde korunumu (Stow vd. 2001)

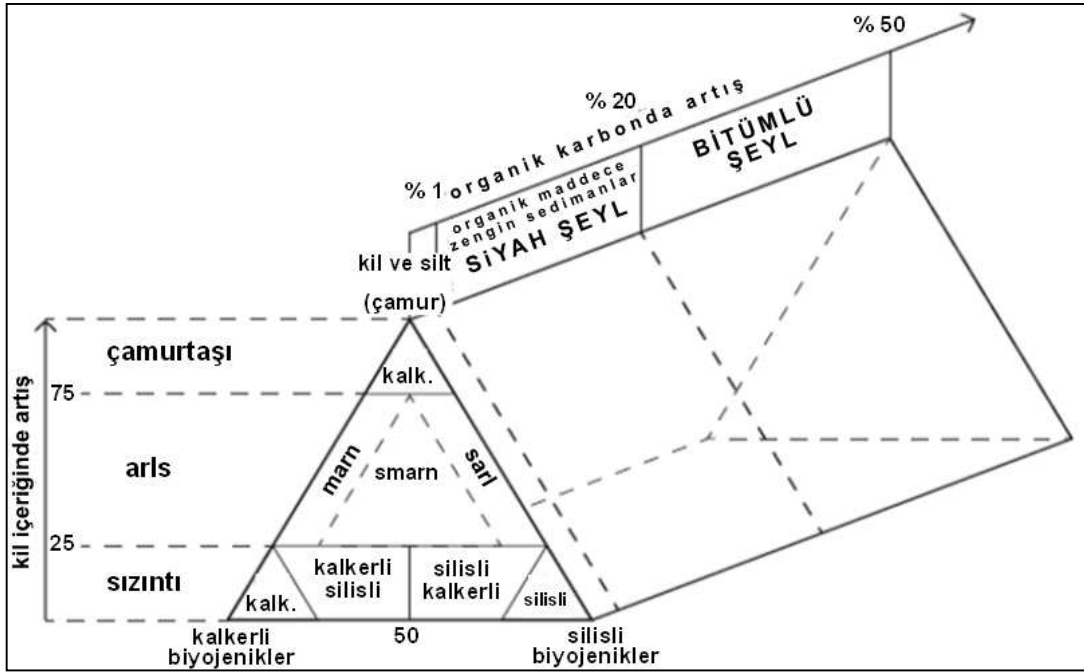
5.2 Bitümlü Şeyller

Bitümlü şeyller çok farklı köken ve karakterde olan ve yüksek organik madde içeriğine sahip ince taneli sedimanter kayalardır (Şekil 5.4, Traucho-Alexandre vd. 2012). Bünyelerindeki organik madde miktarına bağlı olarak renkleri griden siyaha kadar değişim gösterebilmektedir. Bu kayaların mineral içerikleri şu şekilde özetlenebilir (Çizelge 5.1-5.2);

- Detritik mineral taneleri; kuvars, feldispat, mika ve killeri gibi,
- Kimyasal ve biyolojik olarak çökelen mineraller; kalsit, dolomit, biyojenik silika ve apatit gibi,

- Otijenik ve diyajenetik mineraller; kil, feldispat, barit ve pirit gibi,
- Spor ve algler; *Dinoflagelatta*, *Tasmanaceae*, *Botryococcaceae*, *Diatomaceae*, *Foraminifera*, *Radiolaria* gibi.

Ayrıca eğer kayaçlar hafif bir günlenmeye maruz kalırsa, kayaçlarda günlenme sonucu meydana gelecek kırık ve çatlaklar karbonatlar, sülfatlar, demirin sulu oksitleri ve diğer ikincil mineraller tarafından doldurulacaktır.



Şekil 5.4 Denizel kayaçların sınıflandırılması (Traucho-Alexandre vd. 2012)

Çizelge 5.1 Künlüç bitümlü şeyllerinin bileşenleri

Bitümlü Şeyl		
<i>İnorganik Matriks</i>	Organik Matriks	
	Bitüm (CS ₂ çözünebilen)	Kerojen (CS ₂ çözünemeyen) (U, Fe, V, Ni, Mo içeren)
▪ Kuvars ▪ Feldispat ▪ Killer (esas olarak illit ve klorit) ▪ Karbonatlar (kalsit ve dolomit) ▪ Pirit ve diğer mineraller		

Çizelge 5.2 Green River bitümlü şeyllerinin ortalama kimyasal kompozisyonu
(Yen 1976)

FeS ₂	% 0,86			
NaAlSi ₂ O ₆ .H ₂ O (analsim)	% 4,3			
SiO ₂ (kuvars)	% 8,6			
KAl ₄ Si ₇ AlO ₂₀ (OH) ₄ (illit) montmorillonit muskovit	%12,9		Mineral Madde	
KAlSi ₃ O ₈ (K-feldispat)		% 86,2		
NaAlSi ₃ O ₈ -CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (plajiolklas)	% 16,4			Bitümlü Şeyl
O	% 22,2			
Ca	% 9,5			
Mg	% 5,8			
C	% 5,6			
		CaMg(CO ₃) ₂ (dolomit ve kalsit)		
		% 43,1		
S, N, O	% 1,28			
		Bitüm % 2,76	Organik Madde	
H	% 1,42			
		Kerojen % 11,04	% 13,8	
C	% 11,1			

Literatürde incelenen bitümlü şeyllerin bazılarının kıtasal kabuk ortalamasına göre 100 kat fazla ve farklı oranlarda element içeriğine sahip oldukları bilinmektedir (Çizelge 5.3). Şeyller içerisindeki sinjenetik olan metal depolanmaları, depolanma esnasında havzanın paleotektonik koşulları, depolama ortamında bulunan canlı yaşamı (flora ve fauna) ve havzanın gelişim seviyeleri ile doğrudan ilişkilidir.

Yeryüzünde alterasyon ve günlenme süreçlerine maruz kalan bazı iz elementler, depolanma ortamına farklı ajanlarca (rüzgar, akarsular, buzullar vs.) taşınan sedimanlar içerisinde ortama getirilirler. Taşınma boyunca kimyasal olarak daha az duraylı mineraller parçalanır. Serbest kalan elementler ise çözülmüş maddeler veya kolloidler şeklinde taşınır. Taşınarak depolanma ortamına getirilen elementler bölgesel olarak, killerin veya organik maddenin üzerine adsorblanarak ya da doğrudan organik maddenin yapısına girerek organometalik kompleksler şeklinde kimyasal olarak yoğunlaşabilirler.

Çizelge 5.3 Şeyl ve bitümlü şeylerdeki ortalama element içerikleri

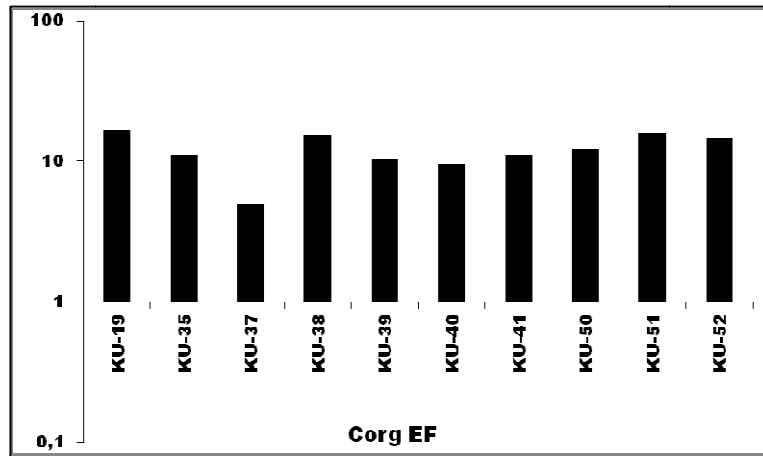
Element	Bitümlü Ortalaması (Vine ve Tourtelot, 1970)	Şeyl Ortalaması	
		Green (1959)	Turekian ve Wedepohl (1961)
Al	7.0	7.8	8.0
Fe	2.0	4.3	4.72
Mg	0.7	1.9	1.5
Ca	1.5	5.2	2.21
Na	0.7	0.65	0.96
K	2.0	2.8	2.66
C _{org}	3.2	0.65	...
C _{min}	0.33	1.62	...
Ti	0.2	0.44	0.46
Mn	0.015	0.67	0.085
Ag	<.0001	0.00009	0.000007
B	0.005	0.012	0.1
Ba	0.03	0.08	0.058
Be	0.0001	0.0007	0.0003
Co	0.001	0.0012	0.0019
Cr	0.01	0.016	0.009
Cu	0.007	0.0038	0.0045
Ga	0.002	0.004	0.0019
La	0.003	0.004	0.0092
Mo	0.001	0.000074	0.00026
Ni	0.005	0.0021	0.0068
Pb	0.002	0.002	0.002
Sc	0.001	0.001	0.0013
Sr	0.02	0.0299	0.03
V	0.015	0.013	0.013
Y	0.003	0.0033	0.0026
Zn	<0.03	0.008	0.0095
Zr	0.007	0.02	0.016

Bitümlü şeyllerin içerdikleri element miktarı ve dağılımları çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar; deniz suyunun bileşimi, çeşitli etmenlerle detritik materyal şeklinde okyanuslara taşınan karasal kayaçların bileşimi/litolojik fasiyes ve kayaçların depolanma ortamı, depolanma ortamında yaşayan doğal organizma tipleri ve paleotektonik koşullardır.

5.3. Toplam Organik Karbon (TOC)

Toplam organik karbon, kayaç içerisinde bulunan organik karbonun toplam miktarıdır. Başka bir deyişle yapılan analizler sonucunda elde edilen organik madde miktarının yüzde ağırlık şeklinde ifadesidir. Kayaçtaki toplam organik karbon miktarı, organik maddenin oksijen atmosferi altında Leco'da 1500°C, Carmhograph'da 1100°C ve Rock-Eval' da 600°C'de yakılması ile ölçülmektedir. Aynı zamanda toplam organik karbon miktarı kayacın kaynak kaya potansiyelini de ifade etmektedir. Kayacın sahip olduğu petrol ya da gaz potansiyeli hakkındaki bilgi ise ancak kerojen tipinin belirlenmesi sonucunda ortaya konulabilir.

Çalışma alanı kayaçlarında Rock-Eval IV cihazı kullanılarak TOC miktarları belirlenmiştir. Aynı zamanda bu kayaçların TOC içerikleri ve şeyllerdeki karbon ortalaması baz alınarak (Wedepohl, 1971) incelendiğinde inceleme alanı kayaçlarının ortalama şeyle göre 10 kata kadar zengin oldukları tespit edilmiştir (Şekil 5.5).

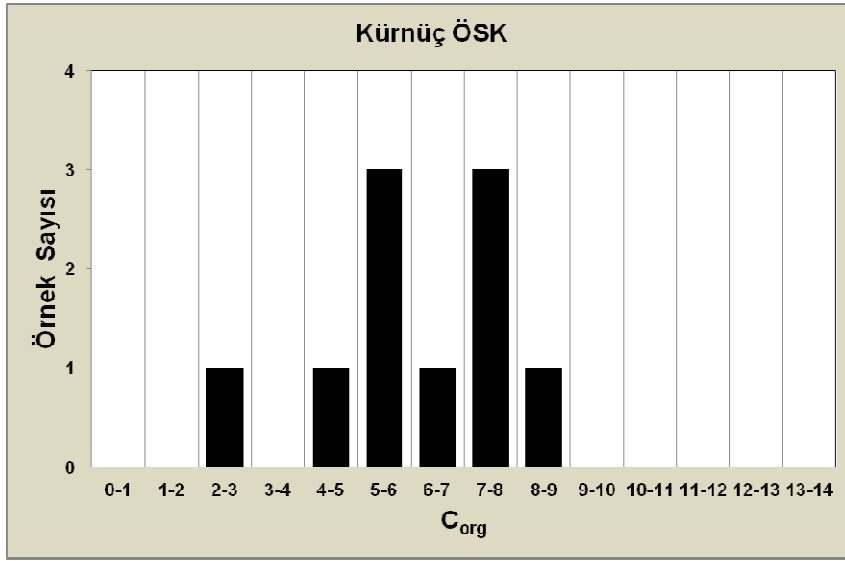


Şekil 5.5 İncelenen örneklerin C_{org} zenginleşme değerlerinin diyagramları

İncelenen örneklerin, TOC değerlerinin % 5-6 ve 7-8 arasında yoğunlaştığı, daha fazla örneğin bu değerlere sahip olduğu grafikte görülmektedir (Şekil 5.6-Çizelge 5.4)

Çizelge 5.4 İncelenen örneklerin C_{org} verilerinin genel istatistik sonuçları

	Ortalama	Minimum	Maksimum	Örnek Sayısı
C _{org} -Kürnüç	6,13	2,52	8,38	10



Şekil 5.6 İncelenen örneklerin C_{org} dağılımları

Çizelge 5.5’ de çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalara göre hazırlanan kaynak kaya potansiyeli değerlendirmeleri verilmiştir (Jarvie 1991, Tissot ve Welte 1984, Peters ve Cassa, 1994). Kürnüç ÖSK’sından derlenen örneklerin toplam organik karbon (TOC) içerikleri 2,52-8,38 (ortalama % 6,13) arasında olup, Çizelge 5.5’de verilen araştırmacıların değerlendirmeleri ile karşılaştırıldığında yeterli, zengin veya mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.5 Çeşitli araştırmacılara göre kaynak kaya potansiyeli değerlendirmeleri

Jarvie (1991)		Tissot ve Welte (1984)		Peters ve Cassa (1994)	
Corg (%)	Kaynak Kaya Kalitesi	Corg (%)	Kaynak Kaya Kalitesi	Corg (%)	Petrol Potansiyeli
0 – 0.5	Yetersiz	0.1 – 0.5	Zayıf	0 – 0.5	Zayıf
0.5 – 1	Orta	0.5 – 1	Orta	0.5 – 1	Orta
>1	Yeterli	1 – 2	İyi	1 – 2	İyi
		2 – 10	Zengin	2 – 4	Çok iyi
				>4	Mükemmel

Çizelge 5.6 Kürnüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayaçların çeşitli araştırmacılara göre kaynak kaya potansiyeli değerlendirmeleri

	Kürnüç ÖSK TOC (wt%)	Jarvie (1991)	Tissot ve Welte (1984)	Peters ve Cassa (1994)
KU-19	8,38	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-35	5,61	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-37	2,52	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-38	7,77	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-39	5,21	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-40	4,78	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-41	5,61	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-50	6,15	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-51	7,91	Yeterli	Zengin	Mükemmel
KU-52	7,36	Yeterli	Zengin	Mükemmel

5.4 Organik Maddece Zengin Kayaçların Depolanma Ortam Koşulları

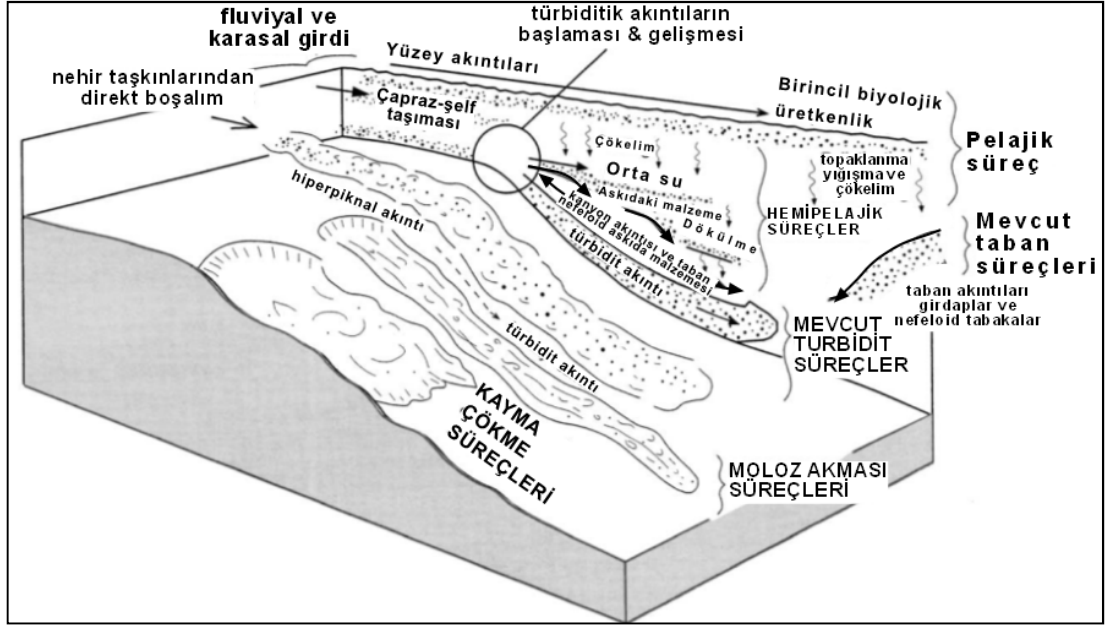
Organik maddece zengin kayaçların dağılımını ve karakterini belirleyen üç faktör mevcuttur. Bu faktörler, organik üretkenlik (Ibach 1982, Calvert 1987, Pedersen ve Calvert 1990, Kätz 2005) organik maddenin korunumu ve sedimantasyon oranıdır (Kätz

2005, Pedersen ve Calvert 1990, Tanck 1997). Aynı zamanda ortamın redoks karakteri de kayaçlardaki organik madde içeriğini etkilemektedir. Örneğin anoksik ortamlar kayaçların organik maddece zenginleşmesinde önemli rol oynamaktadır (Demaison ve Moore 1980, Erbacher vd. 2001, Kätz 2005) (Şekil 5.13). Pedersen ve Calvert (1990), Parrish (1993), Hay (1995) ve Kätz (2005) gibi araştırmacılar ise depolanma ortamındaki artan üretkenliği, organik maddece zengin sedimanların oluşumunu kontrol eden en önemli mekanizma olarak değerlendirmişlerdir. Denizel sedimanlardaki organik maddenin korunumunu hangi değişkenlerin kontrol ettiği biyokimyada çok karmaşık ve tartışmalı olan konulardan biridir (Berner 1980, Henrichs ve Reeburgh 1987, Emerson ve Hedges 1988, Calvert ve Pedersen 1992, Henrichs 1992, Canfield 1994, Hedges ve Keil 1995, Hedges vd. 1999). Bazı çalışmacıların organik maddenin korunumu için önerdikleri faktörler; birincil üretkenlik (Calvert ve Pedersen 1992), su derinliği (Smith 1978, Suess,1980), organik maddenin kaynağı (Hedges vd. 1988, Schubert ve Stein 1996) ve reaksiyon geçmişi (Berner ve Westrich 1985), sediman taşınım süreçleri (Lückge vd, 1996; Pedersen vd, 1992), taban suyu oksijen konsantrasyonu (Richards ve Redfield 1954, Demaison ve Moore 1980, Betts ve Holland 1991), oksijen mevcudiyeti (Reimers vd. 1992, Cai ve Reimers 1995, Hulthe vd. 1998), kometabolizasyon (Canfield 1994), mikrobial dinamikler (Lee 1992, Smith vd. 1992), bakteriyel faaliyetler (Aller 1982), redoks değişimleri (Aller 1994, Aller vd. 1996) ve sorbsiyondur (Keil vd. 1994a, Mayer 1994a-b, Ransom vd. 1998).

Kimi araştırmacılar indirgen koşullar altında organik maddenin korunumunun arttığını söylerken (Demaison ve Moore 1980), bazıları yüksek birincil üretkenliğin (Pedersen ve Calvert 1990, Caplan ve Bustin 1998), bazıları ise iki durumun da olmasının gerekliliğinin üzerinde durmuştur (Tyson ve Pearson 1991, Ingall vd. 1993, Arthur ve Sageman 1994, Murphy vd. 2000b). İndirgen koşullarda organik maddenin korunumunun arttığı olgusundan yola çıkan araştırmacılar oksijenin azaldığı anoksik koşullarda organik maddenin korunumunun arttığını kanıtlamışlardır (Hollander vd. 1991, Gélinaş vd. 2001). Ayrıca yapılan çalışmalarda organik maddenin kil minerallerinin üzerine adsorbsiyonu yoluyla da organik maddenin korunumunun mümkün olabileceği yorumu yapılmıştır (Salman vd. 2000, Kennedy vd. 2002). Çeşitli çalışmacılar tarafından sedimantasyon hızı veya gömülme oranıyla organik maddenin

korunumunun ilişkisine iki yaklaşımda bulunulmuştur. Bunlardan ilki artan sedimantasyon oranına dayanan organik maddenin korunumunda meydana gelen artıştır (Coleman vd. 1979, İbach 1982, Kätz 2005). İkincisi ise yavaş sedimantasyon oranına bağlı olarak yoğunlaşmış bir stratigrafik sekansda artan organik maddedir (Creany and Passey 1993, Kätz 2005). İbach (1982) artan sedimantasyon oranıyla ilksel olarak organik maddenin arttığını fakat sedimantasyon oranının artmaya devam etmesiyle organik madde oranının azalmasının söz konusu olduğunu belirtmiş ve bu durumu organik maddenin seyrelmesi olarak adlandırmıştır. Tyson (2001) sedimantasyon oranının 5 cm/yıl' ın altında olduğu durumda oksik ortamda bile organik maddenin korunabileceğini belirtmiştir. Ayrıca oksik ve suboksik koşullar altında artan sedimantasyon oranı kaynak kalitesini de arttıracaktır (Demaison vd. 1984, Kätz 2005). Tüm bunlara ek olarak yüksek birincil üretkenlik ve klastik girdilerdeki değişimler organik madde birikiminde önemli rol oynarlar (Pedersen ve Calvert 1990, Murphy vd. 2000b, Sageman vd. 2003). Sonuç olarak organik madde birikimini tek bir kontrol mekanizması ile açıklamak çok sağlıklı olmayacaktır. Her türlü sedimanter depolanmada organik maddece zengin sedimanların birikimi çeşitli faktörlerin etkisiyle gelişecektir.

Stow vd. (2001), çalışmalarında denizel ortamlarda depolanan bitümlü şeyllerin pelajik, hemipelajik, hemitürbiditik, türbiditik ve hiperpiknal akıntılar gibi süreçlerin biri ya da bunların farklı kombinasyonları sonucu oluştuğunu belirtmişlerdir (Şekil 5.7). Denizel ortamlarda meydana gelen depolanmaların organik madde içeriklerinin belirlenmesinde önemli olan iki parametre, biyojenik üretkenlik ve organik maddenin korunumudur. Üretkenlik artışı, taban sedimanlarına yüksek miktarda organik madde içeriği sağlanmaktadır (Calvert ve Pedersen 1993). Yüzey üretkenliğinin artması sonucu su kolonunda mevcut bulunan oksijen ihtiyacı disoksik/anoksik koşullarda mevcut olan oksijen miktarını aşmaktadır. Bu anlamda düşük O₂ koşulları, su tabanına organik karbon akış artışı ile sonuçlanacaktır. Korunum modellerinde ise, güçlü yoğunluk arayüzeyinin (pinoklin) su kolonunda çözünmüş O₂ sirkülasyonunu engellemesi sonucunda organik madde korunumunu sağlayan etkenin depolanma ortamının anoksikliği olduğu belirtilmiştir (Demaison and Moore 1980, Ross 2004).



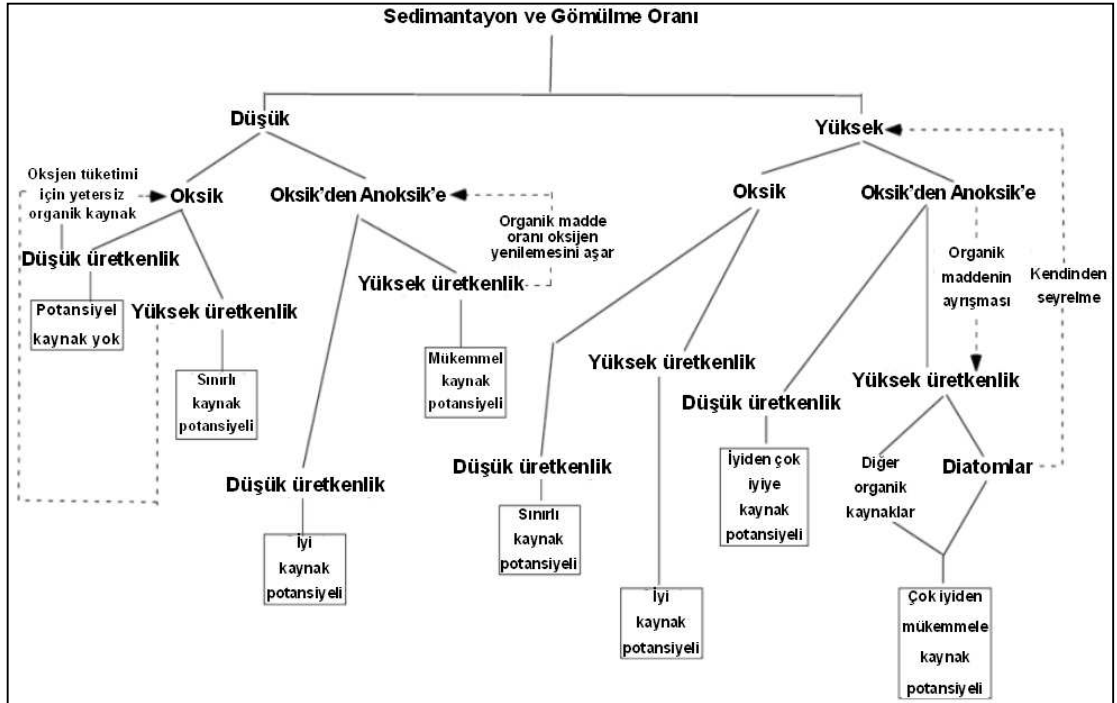
Şekil 5.7 Denizel ortamlarda organik maddenin ve sedimanter malzemenin taşınma-depolanma süreçleri (Stow vd. 2001)

Göl sistemleri denizel sistemlerden farklı olarak genellikle artan üretkenlik seviyesini korumadan önce bir iç besin havuzu geliştirmeye ihtiyaç duyarlar (Dean 1981, Kätz 2005). Normalde gölsel verimlilik dış kaynaklar tarafından muhafaza edilemez (Bloesch vd. 1977, Kätz 2005). Göl sistemi içine besin girişi havza jeolojisinin bir sonucudur (Kelts 1988, Kätz 2005). Göl sisteminin olgunluğu (maturity) arttıkça, besin içeriği daha önemli hale gelir. Besin havuzundaki birikim, kısmen gölün drenaj bölgesinin topografik evriminin bir sonucu olabilir (Kätz 2005). Harris (2000)'e göre riftleşme aşamasının son evrelerinde, rift sistemleri içinde düşen topografik rölyefle ilişkili kimyasal günlenmedeki artış, sistemdeki besin girdisini maksimuma çıkarır ve yüksek üretkenliğe yol açabilir. Tanganika gibi büyük göllerde rüzgar kontrollü upwellingler üretkenliği korumada önemli rol oynar (Hecky ve Kling 1987, Kätz 2005). Green River formasyonu gibi dış besin girdisinin üretkenliğe yol açtığı istisnalar da vardır.

Bazı araştırmacılar kıtasal kenar upwellinglerinin geçmişlerini ve okyanusal karbon döngüsüne etkilerini araştırmışlardır (Müller ve Suess 1979, Prell 1984, Prell ve Kutzbach 1987, Clemens ve Prell 1990, Clemens 1990, Tribovillard vd. 1996). Güncel çalışmalar farklı upwelling sistemlerinin glacial-interglacial iklim değişikliklerine farklı tepkileri olduğunu göstermiştir (Lyle vd. 1992, Shimmield 1992, Tribovillard vd. 1996).

Örneğin, Hint okyanusunun güçlü yaz mason rüzgarları Somali ve Arabistan kıyıları boyunca besince zengin suların yükselmesine neden olur. Dolayısıyla bu besince zengin sular da birincil üretkenliğin hazirandan eylüle kadar yüksek kalmasına yardımcı olurlar ve kuzeybatı Hint okyanusunu dünyanın en üretken okyanusal alanı haline getirirler (Emeis vd. 1991, Tribovillard vd. 1996). Parrish ve Gautier (1993) ise upweeling olayları sonucunda artan ilksel üretkenliğin planktonik organik madde kaynağını arttırdığını, artan organik madde korunumunun ise anoksik koşullarda meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Kätz (2005)'in de çalışmasında kullandığı organik maddeyi kontrol eden faktörler dikkate alındığında Küçük ÖSK'sına ait örneklerin iyi/mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip oldukları ve redoks koşulları baz alındığında depolanma ortamının oksik-suboksik koşulları yansıttığı söylenebilir. Bu koşullarda kaynak kaya potansiyelinin iyi/mükemmel olduğu göz önünde bulundurulursa, inceleme alanı kayaçlarının yüksek sedimantasyona maruz kalmış ve değişken (düşük-yüksek) üretkenlik faktörlerini işaret ettiği söylenebilir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 Organik maddeyi kontrol eden faktörler sonucunda kaynak kaya kalitesi (Kätz 2005)

6. MİNERALojİK İNCELEMELER

Bitümlü şeyller ince taneli olmalarından dolayı doku ve yapılarının belirlenmesi oldukça zordur. Bu nedenle bitümlü şeyllerin mineralojisi genellikle XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope) veya TEM (Transmission Electron Microscopy-Geçirimli Elektron Mikroskopisi) gibi diğer teknikler kullanılarak belirlenmektedir. Kil mineralleri, kuvars, feldispatlar ve mikalar bitümlü şeyllerdeki en bol bileşeni oluşturmaktadır (Çizelge 6.1). Ayrıca, ağır mineraller, karbonatlar, sülfatlar ve sülfidler de bitümlü şeylerde düşük miktarlarda bulunabilir.

Çizelge 6.1 Şeyllerdeki mineral içerikleri (Koca, 2011)

Mineraller	İdeal kompozisyonu
Kuvars	SiO_2
Kalsit	CaCO_3
Dolomit	$(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$
Feldspat	
• Plajiolaz	$(\text{Na,Ca})[\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$
• Ortoklaz	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Muskovit	$\text{KAl}_2[(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Kil Mineralleri	
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Mika grubu	
• İllit	$\text{K}_{0.8-0.9}(\text{Al,Fe,Mg})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Klorit grubu	
• Klorit	$(\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_1\text{Fe}_y)\text{Mg}_3(\text{Si}_{4-x}\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Simektit grubu	
• Montmorillonit	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$
Ağır Mineraller	
Amfiboller	
• Hornblend	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_4\text{Al}[\text{Si}_7,\text{Al}_{22}](\text{OH})_2$
Piroksen	
• Ojit	$(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$
Magnetit	Fe_3O_4
İlmenit	FeTiO_3
Rutil	TiO_2
Zirkon	ZrO_2
Turmalin	$(\text{Na,Ca})(\text{Mg,Fe,Al,Li})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$

Şeyl türü kayalarda mineral bollukları tektonik koşullara veya depolanma ortamın pH ve Eh koşulları gibi faktörlere bağlı olarak farklılıklar gösterir. Bhatia (1984)'e göre kuvars pasif kıta kenarındaki şeyllerde %17'den daha azken, okyanusal ada yaylarında depolanmış şeyllerde % 46'ya kadar çıkabilmektedir. Kil mineral bollukları ise okyanusal ada yayı şeyllerinde % 20, pasif kıta kenarı şeyllerinde ise %75'e kadar çıkabilir. Ayrıca denizel şeyllerdeki kuvars içeriğindeki değişimler depolanma ortamının kıyıya uzaklığı ile yakından ilişkilidir (Blatt ve Totten 1981). Şeyllerdeki mineral içeriğinin birçok faktörden etkilenmesi dolayısıyla şeyllerin ortalama içerikleri hakkında genelleme yapmak zordur.

6.1 Killerin Yapısı ve Jeokimyası

Kil mineralleri stratigrafik işaretçi ve çevresel belirteçler olarak kullanılabilirler. Şeyllerde bulunan killerin tipi provenans ve diyajenetik geçmişin bir fonksiyonudur. Depolanma ortamının erken mineral dönüşümleri sayesinde kil mineralojisi üzerinde önemli etkilere sahiptir (Russel 1970, Temraz 2005). Denizel sedimanlardaki kil mineralleri paleoortamsal koşulların anlaşılması için kullanılmaktadır (Jeong and Yoon 2001). İklim, kayaç alterasyonu üzerinde güçlü bir etkidir ve kil mineralleri genellikle alterasyon sürecinin esas ürünleridir. İyi korunmuş sedimanlardaki kil minerallerinin kompozisyonu ve karakteristikleri, kaynak bölgelerinin paleoiklimsel ve tektonik ortamları hakkında bilgiler sunar (Chamley 1989, Ehrmann vd. 1992, Velde 1995). Chamley (1989) global pedojenik (toprak oluşumu) ve iklimsel zonlanmanın belirli kil minerallerinin enine dağılımını yansıttığını belirtmiştir. Ancak iklimden başka topografya, taşınma ve diyajenetik değişimler gibi diğer faktörler orijinal kil topluluğunu değiştirebilirler (Yuretich vd. 1999, Temraz 2005).

Kil mineralleri; alüminosilikatlar, feldispat, hornblend, piroksen ve volkanik camların günlenmesi sonucu oluşabilmektedir. Kil minerallerinin kaolinit, klorit, illit ve simektit gruplarının her biri için günlenmenin çok farklı koşullar altında gerçekleştiği bilinmektedir. Bundan dolayı kil minerallerinin dağılımlarının kalitatif ve kantitatif olarak incelenmesi, kaynak bölgesinin kökeni, iklim koşulları ve kil minerallerinin taşınması hakkında önemli sonuçlar elde etmemizi sağlayacaktır (Biscaye 1965,

Chamley 1989). Kil minerallerinin kristal yapıları yatay, paralel tabakalar veya çok ince tabakaların değişimi ile gösterilir. Yapılarında yaygın olan iki ana blok yapı mevcuttur (Çizelge 6.2-Şekil 6.1):

- (i)- iki tabaka oksijen atomu içeren ve dört kat (tetrahedral) düzenli silis içeren silikat tetrahedra tabakası,
- (ii)- iki tabaka oksijen atomu veya hidroksil grup arasında alüminyum, magnezyum veya demirin altı katlı koordinasyonu bağımlı içeren oktahedral tabaka.

Killerin yapısal birimleri kaolinit grubu kil mineralleri gibi ya tetrahedral ya da oktahedral tabakaları içerir (OT veya 1:1 yapı). Bu yapı illit veya simektit kil minerallerindeki gibi iki tetrahedral tabaka (TOT veya 2:1 yapı) arasında bir oktahedral tabaka veya kloritteki gibi üç tabaka TOT birimini takip eden brusit tabakası (2:1:1 yapı) şeklindedir.

Çizelge 6.2. Tabakalı silikatların sınıflaması (Moore ve Reynolds 1997, Z: şarj/half-unit cell).

Tabaka Tipi	Grup	Altgrup	Tür
1:1	Serpantin – kaolin z~0	Serpantin (tri)	Krizolit, antigorit, lizardit, bertierin, odinit
2:1	Talk-pirofillit z~0	Talk (tri) Pirofillit (di)	
2:1	Simektit z~0.2-0.6	Trioktahedral simektit	Saponit, stevensit, hektorit
		Dioktahedral simektit	Montmorillonit, beidellit, nontronit
	Vermikülit z~0.6-0.9	Trioktahedral vermikülitler	
		Dioktahedral vermikülitler	
	İllit z~0.6-0.9	Trioktahedral illitler (?)	Ledikit (?)
		Dioktahedral illitler	İllit, Fe-illit, glokonit, NH ₄ -illit, brammalit (?)
	Mika z~1.0	Trioktahedral mikalar	Biotit, flogopit, vonesit
		Dioktahedral mikalar	Muskovit, paragonit, fengit, seladonit
2:1	Brittle mika z~2.0	Dioktahedral brittle mika	Margarit
		Tri, tri kloritler	Şamozit, klinoklor, etc.
		Di, di kloritler	Donbasit
		Di, tri kloritler	Sudoit, kookeyt
		Tri, di kloritler (?)	

Mineral	Kompozisyon				Atomik Kafes Yapısı	Kaynak	Kayaç ismi
	Ca	Mg	Fe	K			
Montmorillonit					üç tabakalı	Volkanikler	Bentonit
Klorit					dört tabakalı	Mafik Mineraller	
Glokonit					üç tabakalı	Denizaltı Diyajenezi	
İllit					üç tabakalı	Feldispatlar	
Kaolinit					iki tabakalı	Feldispatlar	{ Kaolinit Ateş kili Tonstein

Şekil 6.1 Kil mineralleri ve ilişkileri (Selley 2000)

6.1.1 Kaolinit grubu kil mineralleri

Kaolinit grubu kil mineralleri kaolinit, dikit, nakrit, halloysit ve allofan minerallerinden oluşmaktadır. Bu mineraller arasında hem kimyasal hem de yapısal bakımdan farklılıklar bulunmaktadır. Kaolinit kimyasal yapısı bakımından en basit kil mineralidir ve feldispatların hidrotermal alterasyonu ve yüzeysel günlenmesi sonucu oluşurlar. Dolayısı ile granit ve gnays kökeninden türeyen yaygın bir detritik kil mineralidir (Selley 2000). Genellikle kıydan uzaklaştıkça, simektit ve karışık tabakalı killeri artarken denizel sedimanların kaolinit içeriği düşer (Biscaye 1965, Chamley 1989).

Kaolinit grubu yüksüz, 7 Å kalınlıkta 1:1 yapısına sahip dioktahedral tabaka birimlerini içerir. Kaolinit, değişken kristalinite derecesine ve levhamsı yapıya sahiptir. Dikit, kaolinite benzerdir ancak birim tabakalarının birikim düzenleri farklıdır. Halloysit ise tabakalar arasında genellikle 0,6 ile 4 H₂O arasında değişken su miktarı ile düzensiz kaolinit benzeri birimleri içerir ve bazen yassı yapıya sahip bir kil mineralidir.

6.1.2 İllit grubu kil mineralleri

Bazen sulu mikalar olarak da adlandırılan illit killeri 8%'e varan K₂O ile üç tabakalı alüminosilikatlara sahiptirler. Buradaki potasyum ya K-feldispatların kaolinite

dönüşümünün tamamlanmaması ya da denizel ortamlardaki kaolinitin diyajenezi nedeniyle mevcut bulunabilir. İllit sedimanlarda en bol bulunan kil mineralidir ancak optik mikroskopta görülebilen kristallerinin nadir olması sebebiyle daha az belirgindir (Selley, 2000).

İllit grubu kil mineralleri 10 Å kalınlıkta di- veya trioktahedral 2:1 tabaka yapısına sahiptirler. Bu yapı hem tetrahedral hem de oktahedral tabakalardaki iyonik yer değiştirme nedeniyle yüklenirler ve değişmeyen katyon (genellikle K^+) ara tabakalarına sahiptir.

6.1.3 Simektit grubu kil mineralleri

Bu gruba ait kil mineralleri dioktahedral veya trioktahedral 2:1 tabaka yapısına sahiptir. Simektitler neredeyse her zaman kil boyuna sahip ince taneli partiküllerden oluşur. Dioktahedral simektitler sıklıkla mika benzeri minerallerle yakından ilişkili fazlardadır (Velde 1995). Dioktahedral mineraller ağırlıklı olarak oktahedral yüklü montmorillonit-beidelit (Al'ca zengin) ve nontronitlerdir (Fe^{+3} 'ce zengin).

Bu grup killer bünyelerine su aldıklarında ya da bünyelerinden su kaybettiklerinde genişleyip büzülen olağandışı bir özelliğe sahip üç tabakalı kafes tipine sahiptirler. Bu grubun en önemli minerali montmorillonittir. Montmorillonit bünyesinde kalsiyum ve magnezyum gibi %20'ye kadar ulaşabilen miktarlarda su bulundurur. Çamurtaşları büyük ölçüde bentonit olarak isimlendirilen simektit killerinden oluşur (Selley 2000).

6.1.4 Klorit grubu kil mineralleri

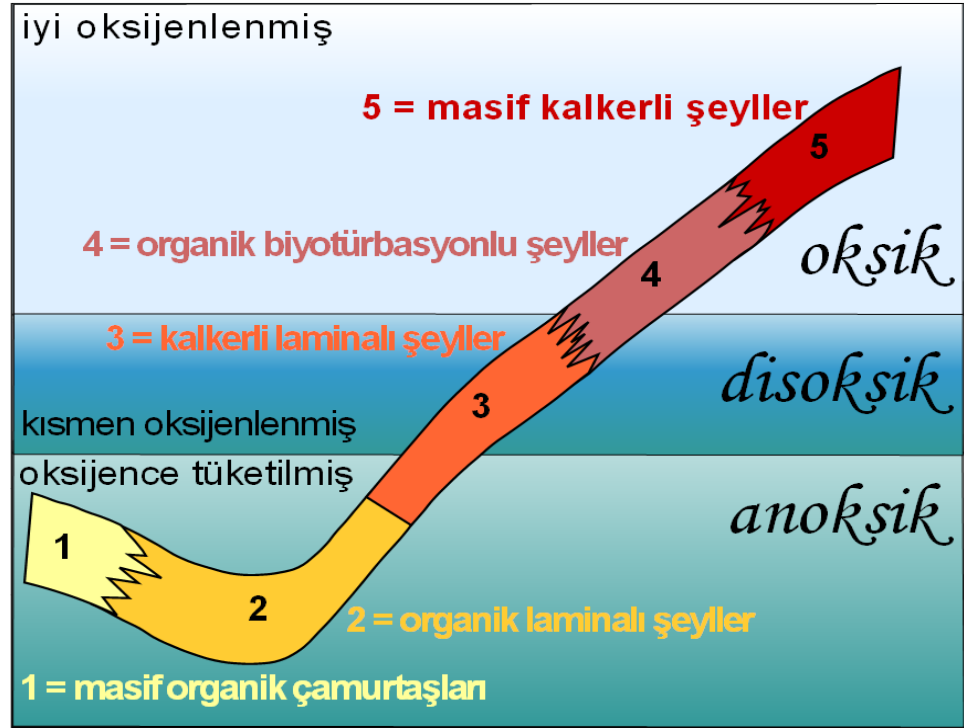
Klorit grubu killer %9'a kadar Fe_2O_3 , %30'a kadar MgO ile karışık tabakalı kafes yapısına sahip killerdir. Kloritler birincil mikaların alterasyon ürünü olarak, aynı zamanda kumlar ile çamurtaşlarında aksesuar kırıntılı madde olarak bulunurlar. Diğer taraftan klorit diyajenezin metamorfizmaya birleştiği noktada illit ve diğer kil minerallerinin yerini alır (Selley 2000).

Bazen dioktahedral yapıda bulunan klorit grubu kil mineralleri, genellikle 14 Å kalınlık ve 2:1:1 tabaka yapısı ile trioktahedraldirler. 2:1 tabaka iyonik yer değiştirme sebebiyle negatif olarak yüklüdür ve tabakalar arası hidroksit tabakasında pozitif yük tarafından dengelenir. Bu grup kimyasal olarak aşırı şekilde değişkendir, sadece üç tip üzerinde yoğunlaşmak yeterli olacaktır:

- (i) Mg'ca zengin klorit (örnek klinoklor), trioktahedraldir
- (ii) Fe'ce zengin klorit (örnek şamozit) trioktahedraldir
- (iii) Al'ca zengin klorit (örnek sudoit) genelde dioktahedraldir.

6.2 Kürnüç ÖSK'sına Ait Organik Maddece Zengin Kayaç Örneklerinin XRD Tüm Kaya ve Kil Analizi İncelemeleri

Kürnüç ÖSK'ına ait organik maddece zengin örneklerde (KÜ-19, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 50, 51, 52) yapılan XRD (X-Ray Diffraction) analizleri sonucunda karbonat minerallerinden kalsit, dolomit, ankerit, feldispat grubu minerallerinden albit ve silikat grubu minerallerinden kuvars, analsim, stilbit-Ca ve demirin kükürtlü bileşiği olan markasit minerali ile kil mineralleri tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde karbonat mineralleri olan kalsit, dolomit ve ankerit minerallerinin baskınlığı göze çarpmaktadır (Çizelge 6.3). Özellikle ankerit $[Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2]$ mineralinin yüksek içeriği, ortamın sığ denizel olmasından kaynaklanan karasal girdinin yüksek olmasına ve ortama karadan taşınan metallerin etkisine bağlıdır.



Şekil 6.2.Bitümlü kayaçların depolanma ortamları (Almon vd. 2005)

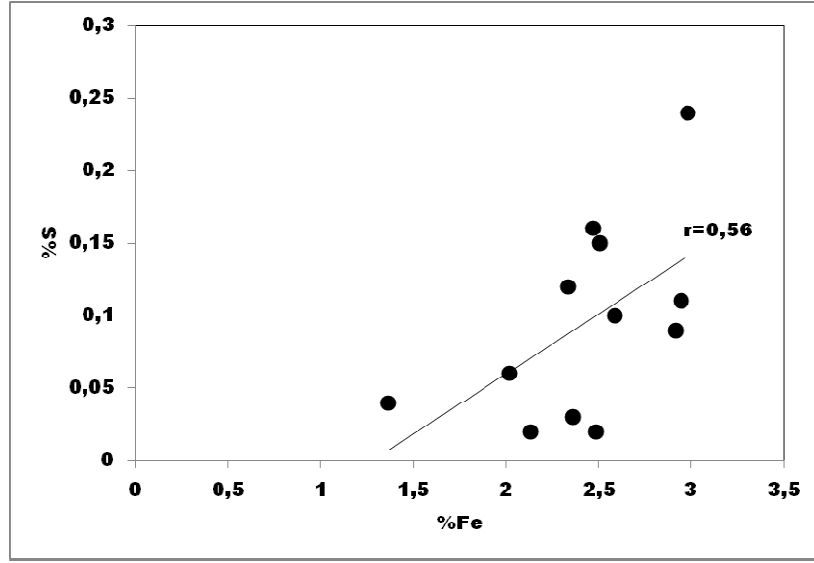
Şekil 6.2’de belirtildiği gibi depolanma ortamının redoks koşulları depolanacak olan kayaçların karakterini etkilemektedir. Masif organik çamurtaşı ve organik laminalı şeyl litolojisine sahip kayaçlar anoksik koşullar altında depolanırken, kalkerli laminalı şeyler disoksik koşullarda, organik biyotürbasyonlu şeyler ve masif kalkerli şeyler oksik koşullar altında depolanmaktadır (Almon vd. 2005).

Kürnüç ÖSK’sına ait örneklerde yapılan XRD analizleri ve redoks ortam belirteci elementler kullanılarak belirlenen paleoredoks koşulların neticesinde, Kürnüç ÖSK’sının genellikle disoksik depolanma koşullarına sahip olması ve XRD sonuçlarında karbonat minerallerinin baskın olması sonucu ile uyumludur (Şekil 6.2).

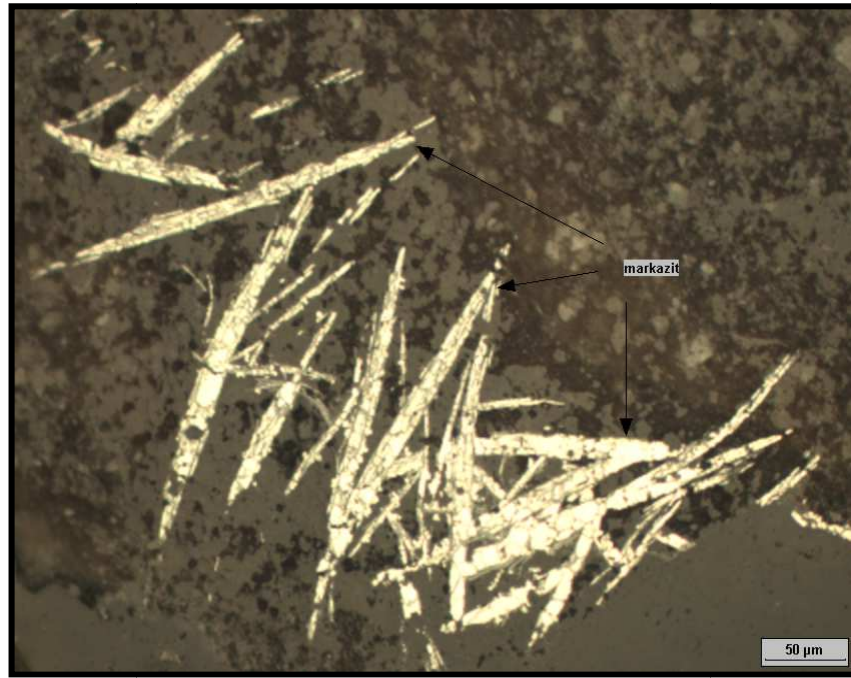
Kürnüç ÖSK’ına ait organik maddece zengin kayaçlarda yapılan %S-Fe grafiğinde elde edilen 0,56’lık pozitif korelasyon XRD analizleri sonucunda ortamda varlığı tespit edilen markazit minerali ve cevher mikroskopisi analizlerinde belirlenen markazit ve pirit minerallerinin varlığıyla desteklenmektedir (Şekil 6.3-6.4-6.5 6.6-6.7- 6.8- 6.9).

Çizelge 6.3 Kürnüç ÖSK'sı bitümlü kayaçlarının XRD tüm kaya ve kil analiz sonuçları

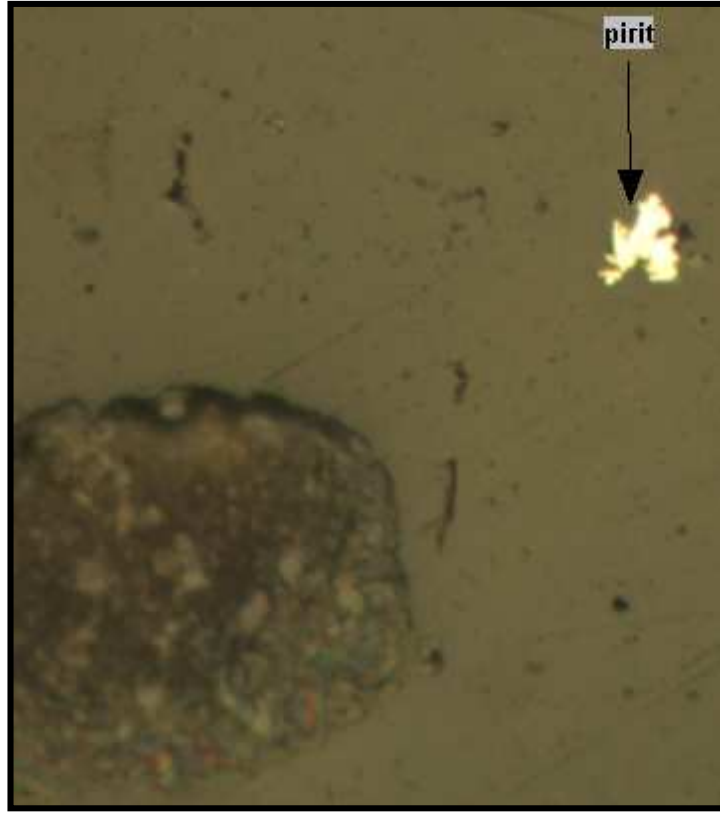
ÖRNEK NO	TÜM KAYA MİNERAL BİLEŞİMİ (% hacim)(±4)														
	Kil Dışı Mineraller									Kil Mineralleri					
	Kalsit	Dolomit	Ankerit	Feldispat Grubu		Kuvars	Analsim	Stilbit-Ca	Markasit	Smektit Grubu	İllit	Kaolinit	Klorit Grubu	İllit-Klorit Karışık	Paligorskit
				Albit	Ortoklas					Montmorillonit					
KÜ-19	10	20	–	–	–	8	32	–	5	10	8	7	–	–	–
KÜ-35	7	–	40	–	–	18	15	–	–	7	8	5	–	–	–
KÜ-37	12	–	25	4	–	10	20	–	4	8	7	5	5	–	–
KÜ-38	8	–	40	–	–	15	15	–	4	6	5	3	3	–	1
KÜ-39	12	–	15	4	–	7	28	–	4	12	8	7	3	–	–
KÜ-40	15	–	10	–	–	7	30	4	4	11	9	6	4	–	–
KÜ-41	17	–	10	4	–	5	30	–	4	10	7	7	6	–	–
KÜ-50	10	22	–	4	–	10	25	–	4	8	6	7	4	–	–
KÜ-51	8	25	–	4	–	9	25	–	4	10	7	5	3	–	–
KÜ-52	8	12	–	–	–	10	34	–	4	7	10	6	7	2	–



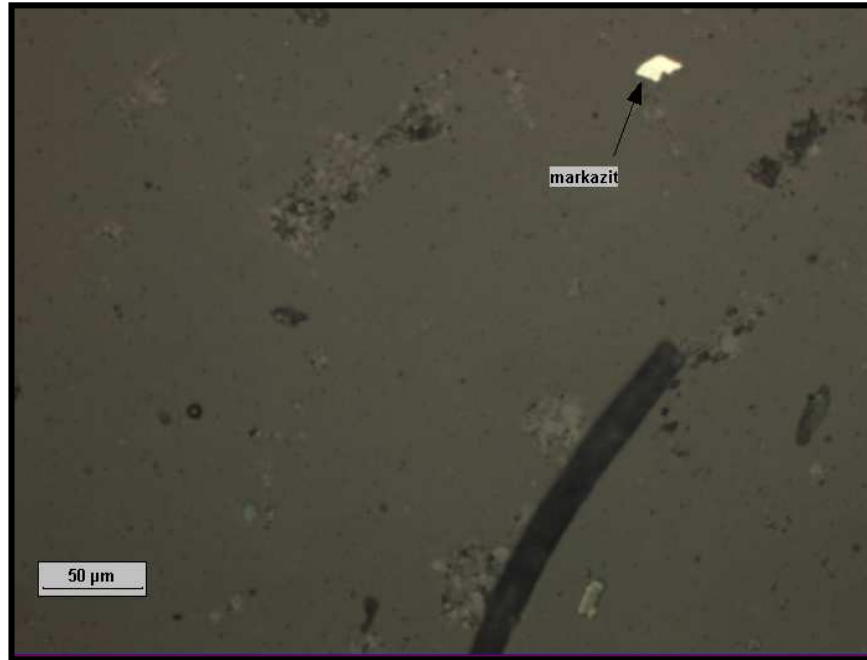
Şekil 6.3 K rn    SK'sına ait organik maddece zengin kayaçların %S-%Fe grafiği



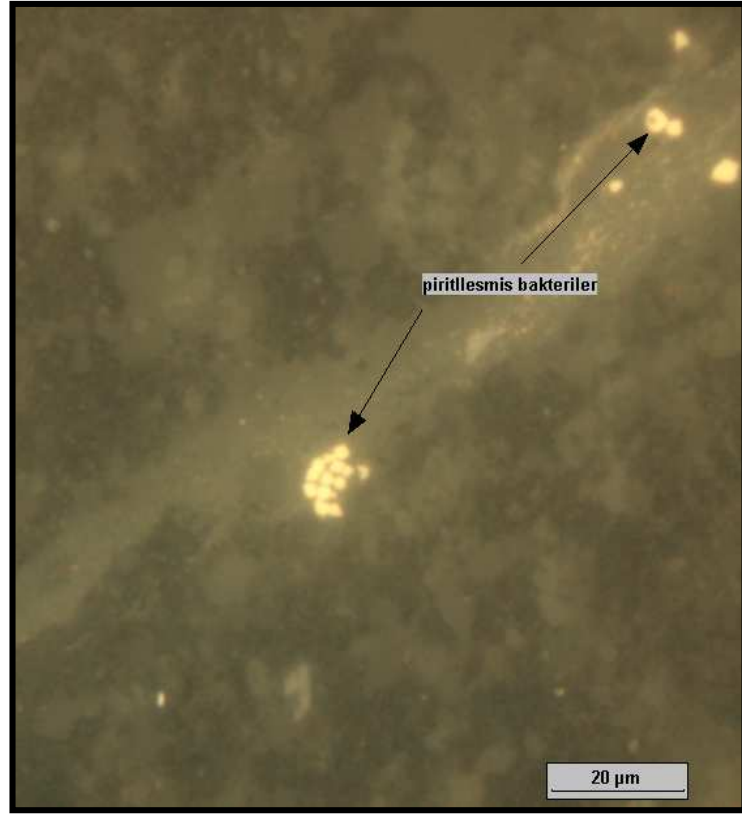
Şekil 6.4 K rn    SK'sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen çubuksu markazit mineralleri



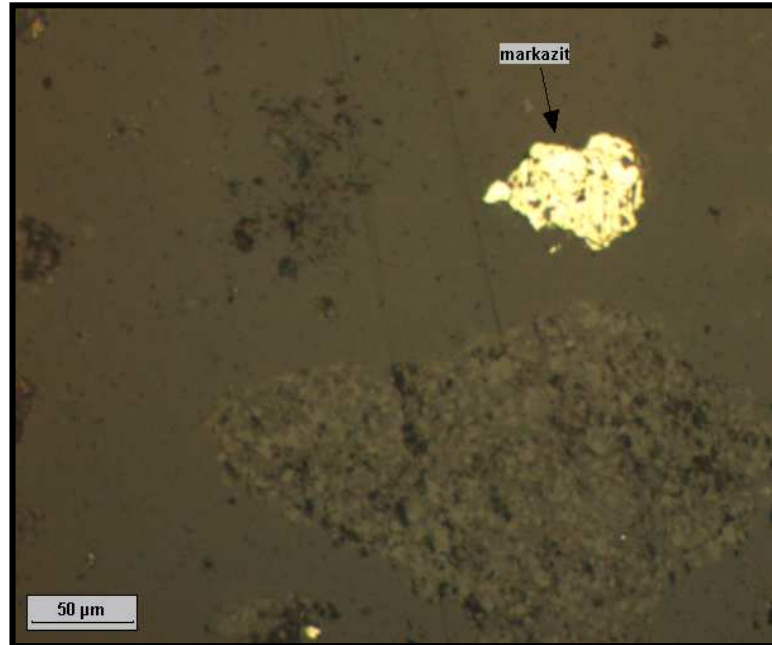
Şekil 6.5 Künüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayalarda cevher mikroskopisi ile belirlenen pirit minerali



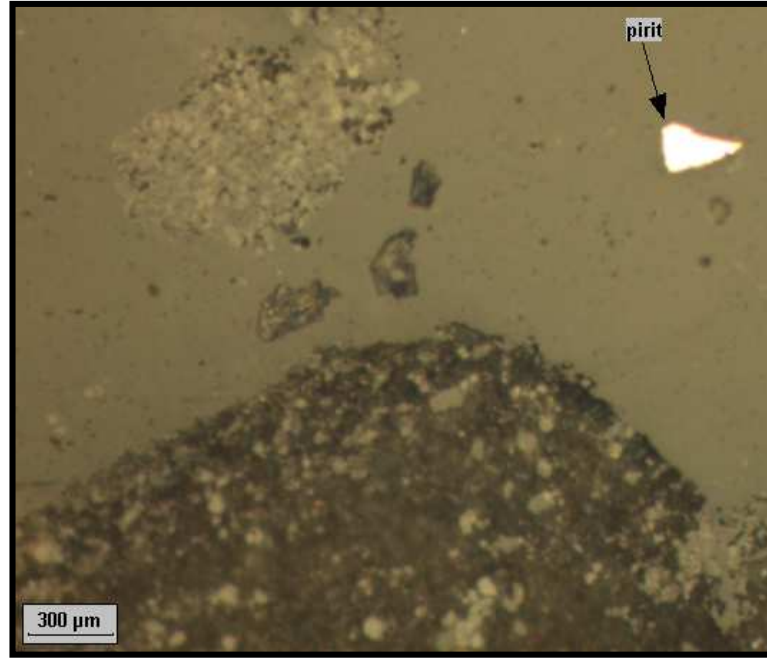
Şekil 6.6 Künüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayalarda cevher mikroskopisi ile belirlenen rombik markazit minerali



Şekil 6.7 Künüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayalarda cevher mikroskopisi ile belirlenen piritleşmiş bakteri kalıntıları



Şekil 6.8 Künüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayalarda cevher mikroskopisi ile belirlenen özşekilsiz markazit minerali



Şekil 6.9 Künüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayaçlarda cevher mikroskopisi ile belirlenen yarı özşekilli pirit minerali

Ayrıca organik maddece zengin kayaçlarda yapılan X-Işını difraksiyonu analizleri yardımıyla çalışma alanımıza ait organik maddece zengin örneklerde simektit grubu kil minerallerinden montmorillonite ek olarak illit, kaolinit, klorit grubu kil minerallerinin de varlığı belirlenmiştir. İncelenen kayaçlardaki hakim kil minerali montmorillonittir.

Aynı zamanda inceleme alanı bitümlü kayaçlarında karbonat minerallerin yüksek içeriği (yüksek magnezyumlu kalsit, dolomit) depolanma alanında sığ su koşullarında depolanan karbonatlı sedimanların baskın olduğu bir redoks koşullarına işaret etmektedir (Morse 2005). Dolomit sığ denizel sedimanların genel bileşenidir. Sığ su karbonatları birincil olarak mercanlar, ekinoidler, yumuşakçalar, foraminifer ve koralin algler gibi bentik organizmaların iskeletlerinin parçalanmasıyla üretilirler. Sığ su organizmalarının geniş çeşitliliği bunların karmaşık yapıları ile morfolojisi, su kıyısı sedimanlarında biyojenik karbonat tanelerinin çok karmaşık karışımlarını açıklar. Yapılan çalışmalarda (Pytkowicz 1965-1973, Berner 1975) magnezyum iyonunun kalsit çökeliminin güçlü bir önleyicisi olduğu ve deniz suyundan doğrudan kalsit çökmesi konusundaki başarısızlıktan büyük ölçüde sorumlu olduğu gözlenmiştir. Organik

maddece zengin silisiklastik sedimanlarda kalsiyum karbonat çökelimiyle sonuçlanan sülfat indirgemesi aşırı alkalinite artışı, pH düşüşüyle çok yaygın olabilir (Morse, 2005).

Kalsiyum karbonatın çökelimi genellikle gözenek sularındaki çözünmüş kalsiyumun azalması anlamına gelmektedir (Thorstenson ve Mackenzie 1974, Gaillard vd. 1986). Sülfat indirgemesi ise karbonat minerallerinin çökelimine neden olan alkalinite üretimiyle sonuçlanır (Berner 1971, Mackenzie 2005). Ayrıca metan oksidasyonu sonucunda da karbonat mineral çökelimi söz konusu olmaktadır (Ritger vd. 1987, Mackenzie 2005). Depolanma ortamının tuzluluğunun artması sonucunda ise genellikle Mg oranında artış gözlenmektedir, bu durum da dolomit depolanması için gerekli şartları oluşturmaktadır.

Denizel sedimanlardaki kil mineralleri paleoortam koşullarını ifade etmek için kullanılır (Jeong ve Yoon 2001). Bazen kil mineralleri depolanmadan önce rüzgar veya su ile mesafelerce taşınabilirler. Kıtasal günlenme ortamlarında, simektit ve kaolinit genellikle tropikal iklimlerde, hümid sıcaklıklar altında kayaçların aktif kimyasal günlenmesiyle oluşurlar (Weaver 1989). Denizel sedimanlarda ise bu durum genellikle hümid bir ortamdaki kimyasal günlenmeye bağlıdır. Chamley (1989), ılıman ve kurak bölgelerde vertisollerde (montmorillonitçe zengin topraklar) simektitin yeni oluşumlarının ters dönüşümler (açık illit, düzensiz karışık tabakalı) ve bazı ana kaya minerallerinin korunumuyla çoğunlukla eş zamanlı olarak oluştuğunu belirtmiştir. Eğer drenaj koşulları zayıf ise pedojenik simektitleşme hümid intertropikal zonu genişletebilir ve iyonların normal tahliyesini engeller. Aynı zamanda simektit dijanetik olarak illit, kaolinit veya kloritten oluşabilir (Moore ve Reynolds 1989). Simektitten farklı olarak kaolinit diyajenetik koşullar altında illitleşmeye karşı daha kuvvetlidir (Lanson vd. 2002).

Karasal simektit, sıcak dönemsel nemli (hümid) koşullar altında kloritin ve illitin bozulması ya da kötü drenajlı alkalın topraklarda iyonca zengin hidrolik çözeltiilerden kristallenme ile gelişmiştir. Moore ve Reynolds (1997)'a göre, iki çeşit simektit vardır. Biri topraklarda bulunan günlenme türüyle gelişir, diğeri ise volkan camının alterasyonunda olduğu gibi yeniden oluşum ile gelişir. Chamley (1989) ve Thiry ve

Jaquin (1993) simektit ve karışık tabakalı (I/S) köken için 4 ana genetik hipotez önermiştir:

- (1) kademeli yerleşme ile zenginleşme ve toprağın yeniden biçimlenmesi,
- (2) volkanik malzemenin alterasyonu,
- (3) detritiklerin dönüşümü,
- (4) otijenez.

Simektit grubu killeri çoğu gölde hakim kil mineralidir. Küre civarı kayalarında herhangi bir volkanik aktivitenin olmaması, simektitin kökeninin detritik olduğunu işaret etmektedir. Çalışılan bitümlü kayalarda simektit-kaolinit birlikteliği kaolinit oluşumunun simektit oluşumuyla aynı koşullar altında feldispat alterasyonu ile olduğunu ya da kaolinitin kimyasal çökelişiyle yerinde oluştuğunu düşündürür. Kaolinitin genelde asit koşullarına ihtiyaç duyduğu düşünülürken, simektit oluşumu alkali indirgen koşullar ile uyumludur ve alkali ortamlarda kararsız olabilir. Simektitin kaolinit ve klorit ile birlikte bulunması, sıcak ve yarı-kurak iklimlerde kristalli temel kayaların “arenizasyonu” (Milot 1970) ile ilişkili olarak feldispat alterasyonunu gösterir. Kaolinit oluşumu tropikalden subtropikal nemli koşullara kadar olan iklimsel koşulları tercih eder (Chamley 1989, Hallam vd. 1991). Karasal kökene ek olarak asit çözeltilerin dolaşımı sebebiyle diagenetik süreçlerle gelişebilir (Ghandour vd. 2003).

Deniz seviyesi değişimleri bitümlü kayaların oluşumunda etkili mekanizmalar oluşturabilmektedir. Aynı zamanda da çalışma alanımızda basen kil girdisinin farklılığını da deniz seviyesi değişimleriyle açıklayabiliriz. Yapılan analizler sonucunda Kızılçay formasyonunun kil mineralojisinin kaynak kayada heterojenez kil dağılımı sunması, depolanma süresince deniz seviyesinin değişken olduğunu gösterir (Brigatti ve Poppi 1991, Turgeon ve Brumsack 2006).

7. İNORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER

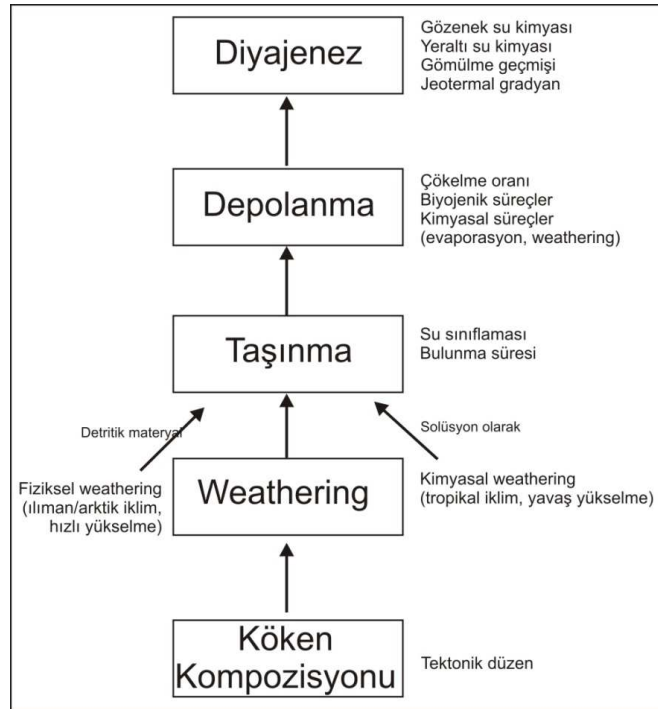
İnorganik jeokimya denizel sedimanlarda var olan paleoortamsal koşulların kayıtlarını deşifre eden anahtar bilim dallarından biridir (März 2007). Bu bağlamda elde edilen bazı jeokimyasal göstergeler paleoşinografi sayesinde değerlendirilmiştir. Denizel sistemler su kolonundaki oksijen miktarına bağlı olarak oksik (>2 ml/l O_2), suboksik (2-0,2 ml/l O_2 ve <1 μ mol/L H_2S), anoksik ($<0,2$ ml/l O_2) ya da öksinik (0 ml/l O_2) olarak değerlendirilebilirler (Edwards 1985, Tyson ve Pearson 1991, Algeo ve Maynard 2004). Organik maddece zengin sedimanlar özellikle redoksa duyarlı ve sülfid oluşturabilen iz metallerce zenginleşirler (Warning ve Brumsack 2000, Arnaboldi ve Meyers 2003, Brumsack 2006). Ayrıca deniz suyu da bu zenginleşmelerde element kaynağı olarak kabul edilebilir (Morford ve Emerson 1999, Nijenhuis vd. 1999, Morford vd. 2001). Belirli iz elementlerin deniz ortamı ve gözenek sularında meydana gelen redoks değişimlerine duyarlı olmaları nedeniyle, bu elementler özellikle yoğun organik madde depolanması ve oksijence fakir ortamlardaki sülfid oluşumları ile ilişkili güncel ve yaşlı sedimanter basenlerde redoks koşullarının yeniden yapılandırılması amacıyla kullanılmaktadır (Algeo ve Maynard 2004, Brumsack 2006, Tribovillard vd. 2006; März 2007).

Kaynak kaya potansiyeline sahip organik maddece zengin kayalarda elementlerin varlığı (Lo Monaco vd. 2002);

- Canlı organizmalarda metabolik süreçlerde kullanılan metallere (biyojenik elementler),
- Özellikle sülfatça indirgen koşullar varolduğunda, sedimanter ortamın pH ve Eh'sına,
- Diyajenez süresince sedimanlarla etkileşimde bulunan akışkan fazların kimyasal içeriğiyle ilgili olan sedimanter ortamlardaki metallere,
- Sedimanter kayaların (karbonat veya silisiklastik) mineralojisine (özellikle su tutuculuğu yüksek olan simektit grubu killerden olan kil minerallerinin tipi ve miktarına),
- Organometalik kompleksler oluşturan işlevsel grupların varlığıyla ilişkili olan organik madde tipine bağlıdır.

Yapılan inorganik jeokimyasal çalışmalarda ana ve iz element konsantrasyonlarının belirlenmesi ve değerlendirilmesi söz konusudur. Ana elementler kayalarda baskın olarak bulunan Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K ve P elementleridir ve kayalarda oksit yüzdesi olarak ifade edilirler. İz elementler ise kayalardaki miktarları % 0,1' den daha az olan elementlerdir ve konsantrasyonları ppm (parts per milllion) veya ppb (parts per billion) şeklinde tanımlanır.

Sedimanter kayaların kimyasal kompozisyonunu etkileyen pek çok süreç söz konusudur (Şekil 7.1, Koca 2011). Bu süreçlerden biri tektonizmadır. Bir diğeri ise kaynak kaya alanında meydana gelen günlenmedir ki bu süreçler kayalarda iz bırakır. Bu izler ise kayalarda yapılacak majör element çalışmaları ile kayacın kimyası çalışılarak günlenme koşullarının belirlenebilmesini sağlayacaktır. Günlenme sonrası taşınma ve depolanma süreçleri devam ederken kayaç bünyesinde kimyasal değişimler meydana gelebilmektedir. Depolanmadan sonra meydana gelen diyajenez süresince kayaç bünyesinde meydana gelecek olan değişiklikler ise duraylı izotoplar kullanılarak araştırılmaktadır.



Şekil 7.1 Sedimanter kayaların kimyasal kompozisyonunu kontrol eden başlıca süreçler (Koca 2011)

Kırıntılı sedimanter (silisiklastik) kayaçların kaynaktan basene kadar devam eden gelişimlerinde geçirdikleri jeolojik süreçleri şu şekilde sıralayabiliriz (Sageman ve Lyons 2005);

1. Ana kaya jeolojisi, tektonizma ile günlenmeyi kontrol eden iklim ve erozyon süreçleri etkileşiminin olduğu sedimanın provenansı,
2. Kayacın depolandığı basene taşınma şekli, uzaklığı ve taşınırken uğradığı değişim derecesi, günlenmeye uğramış materyalin doku ve bileşimini değişime uğratabilen taşınma yolu,
3. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler boyunca sediman birikiminin içeriğini ve erken gömülme değişikliğini kontrol eden depolanma alanı,
4. Gömülü sedimanların doku ve bileşimi üzerinde daha fazla değişikliğe yol açabilen diyajenetik süreçlerin gömülme sonrası koşulları.

Detritik sedimanter kayaçların, ortamların yeniden yapılandırılması çalışmalarındaki gereklilikleri, bu jeolojik süreçlerin birçoğu açısından da karakteristik jeokimyasal işaretçi olarak önem kazanırlar.

Kaynak alandaki günlenme sonucunda depolama ortamına taşınan malzemeler, kayaçların günlenmesi sonucu açığa çıkan ya da volkanik bir aktiviteden kaynaklanan kırıntılı malzemeleri, karalarda ve denizlerde yaşayan canlıların heterotrofik süreçlerinden ve yeşil bitkilerin açığa çıkardığı fotosentetik üründen kaynaklanan biyojenik bileşikler (hem organik madde hem de mineralleşmiş mikro iskelet kalıntıları) ve inorganik ve organik reaksiyonları kontrol eden depolanma ortamının EH ve pH koşullarının sonucu olarak sediman-su ara yüzeyinde ya da sediman-su ara yüzeyinin yakınında çökelen otijenik malzemeleri içermektedir.

İz metal jeokimyası ve biyoelverişlilik çeşitlilikten güçlü bir şekilde etkilenir. İz metal içerikleri hem sulu hem de kırıntılı türlerin çeşitliliği hakkında ipucu verir. Sulu ortamlarda, metaller bileşikler oluşturmak için su (sulu kompleksler), OH⁻ (hidrokso kompleksler), diğer inorganik (örnek; Cl⁻, SO₄⁻², HCO₃⁻, F⁻) ve organik bileşikler ilişki kurabilirler (Çizelge 7.1). İz metaller katı fazda hareketli/durağan (mobilize/immobilize) olabilir. Bunlar askıdaki toprağı, sedimanları ve partikülleri içerebilirler. İz metallerin katı-çözelti etkileşimi organik veya mineral işlevsel grupları üzerine

adsorbsiyon/desorpsiyon reaksiyonları veya direkt çökelme/çözünme reaksiyonları boyunca meydana gelebilir. Katı faz metalleri ise yüzey fonksiyonel grupları, hidroksit, karbonat veya sülfid mineralleri (amorf veya kristalin formda) ya da organik madde ile ilişkili olabilir (Tessier vd. 1979, Driscoll vd. 1994).

Örneğin organik maddece zengin kayaçlar, yüksek miktarlarda V, Ni ve U gibi değişen miktarlarda daha birçok metali bünyelerinde bulundurabilirler. Bu metallerin zenginleşmesi mikrobiyolojik şeklinde görülür ve metalce zenginleşen bu biyokütleler diyajenetik kerojenin işaretçisi olarak kullanılırlar (Schultz 2004, Meyer ve Robb 1996, Algeo ve Maynard 2004, Cruse ve Lyons 2004, Rimmer 2004, Tribovillard vd. 2004, Mossman vd. 2005, Abanda ve Hannigan 2006, McManus vd. 2006).

İz metallerin çoğu, özellikle de ağır metaller, genellikle su kolonunda çözülebilir formlarda bulunmaktadır. Su kolonunda kolloidler şeklinde bulunan bu metaller depolanma süresince organik madde ya da mineral maddelere adsorblanarak/absorblanarak tutunurlar. İz elementlerin taban sedimanlarında veya planktonlardaki konsantrasyonları böylelikle artış gösterecektir (Kabata-Pendias ve Pendias 2001). Bazı araştırmacılar ise atmosferik depolanmanın Cd, Cu, Pb, Zn gibi iz metallerin toplam ekosistem girdisinin önemli bir bileşeni olduğunu öngörmüştür (Heinrichs vd. 1980, Troutman ve Peters 1982, Smith vd. 1986, Steinnes 1987, Driscoll vd. 1994). Al, Fe, Mn gibi diğer iz metaller için atmosferik depolanma içsel salıvermeden (günlenme, mineralizasyon, toprak/sediman yüzeyinden yeniden soğrulma (desorption) daha az önemli bir kaynak olabilir. Asidik atmosferik depolanma, aside duyarlı bölgelerde iz metallerin yıkanmasını (çözünmesini) kolaylaştırmaktadır ve yüzey suyu kalitesini olumsuz bir şekilde etkilemektedir (Çizelge 7.1, Heinrichs ve Mayer 1977, Miller vd. 1983, Driscoll vd. 1994).

Çizelge 7.1. Denizel/Gölsel sistemlerde belirli iz metaller için sulu konsantrasyonları düzenleyen solid fazlar ve hakim inorganik türler (Morel 1983; Driscoll vd., 1994)

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^+ , $\text{Cd}(\text{HS})_2$, $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$ $\text{Cd}(\text{HS})_4^{-2}$ $\text{Cd}(\text{s})$, $\text{CdCO}_3(\text{s})$, $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$
Ag	Ag^+ , AgCl , AgCl_2^- , AgS^- , AgHS , AgHS_2^{-2} , $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$, $\text{AgCl}(\text{s})$, $\text{AgBr}(\text{s})$

Elementlerin bulundukları ortamlardaki zenginleşme ya da tüketilme durumlarını mobiliteleri kontrol etmektedir. Mobiliteler ise, mağmanın ya da elementleri taşıyan çözeltilerin viskozitesi, akarsudaki klastiklerin tane boyu, tane şekli ya da tane yoğunluğu gibi birçok faktöre bağlı olmaktadır. Elementler mobilitelerine bağlı olarak birbirleriyle ilişkili olabilirler. Bazı elementlerin birbirleriyle ilişkileri oldukça karakteristiktir ve geçirdikleri süreçler boyunca birbirleriyle olan ilişkilerini korurlar. Bazı elementler ise özellikle yüzeye yakın ortamlarda birlikte hareket ederler. Kimi elementler özel olarak kayaç türleri ya da cevher türleri ile karakterize edilirler (Çizelge 7.2).

Çizelge 7.2. Bazı elementlerin genel jeokimyasal birliktelikleri (Goldschmidt 1954, Krauskopf 1955, 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

7.1 Element Zenginleşmeleri

Organik maddece zengin kayaların V, Mo, Ni, Cu, Zn, Cr, Cd, Ba, P ve U gibi bazı elementlerce zenginleştiği çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Brumsack 1980, Jacobs vd. 1985-1987, Brumsack 1989, Breit ve Wanty 1991, Hatch ve Leventhal 1992, Calvert ve Pedersen 1993, Piper 1994, Nijenhuis vd. 1998). Aynı zamanda elementlerce zenginleşen bu kayalardaki Fe ve Mn miktarlarında genellikle tüketilme görülmektedir (Tribovillard vd. 1996). Vine ve Tourtelot (1970) ise elementleri detritik kökenli (Al, Ti, Ga, Zr, Sc), karbonat kökenli (Ca, Mg, Mn, Sr) ve organik maddeyle ilişkili elementler (Ag, Mo, Zn, Ni, Cu, Cr, V) olarak üç gruba ayırmıştır. Fosfor

sedimanlarda organik olarak ya da inorganik olarak fosfat mineralleri şeklinde bulunabilir. Cd, Cu, Ni, Mo ve Zn anoksik koşullarda sülfidler tarzında çökebilirken Ni ve Cu ise pirit içerisinde de bulunabilir (Huerta-Diaz ve Morse 1992, Tribovillard vd. 1996). Manganez, redoks değişimlerine duyarlı bir elementtir ve oksik koşullarda oksihidroksitler tarzında zenginleşir. Anoksik koşullarda ise tüketilmeleri söz konusudur (Calvert ve Pedersen 1993, Tribovillard vd. 1996). Ba ve P paleoüretkenliğin göstergesi iki elementtir (Schmitz 1987, Ingall ve Van Cappellen 1990, Van Cappellen ve Ingall 1994, McManus vd. 1994, Gingele ve Dahmke 1994, Tribovillard vd. 1996). Kayaçlardaki Fe ve Mn içeriklerinin çok düşük, V içeriğinin ise çok yüksek olması depolanma ortamının düşük pH ve Eh koşullarına işaret eder (Quinby-Hunt ve Wilde 1984).

Denizel sedimanlardaki Al konsantrasyonu genellikle ince taneli alüminasilikatların karasal fraksiyonu olarak düşünülebilir (Calvert 1976, Zabel vd. 2001). Duraylı bir element olması sebebiyle, organik madde veya otijenik mineraller tarafından değişken dilüsyonunu düzeltmek için iz element konsantrasyonları çoğunluklu Al ile normalize edilir (Calvert ve Pedersen 1993, Morford vd. 2001, Algeo ve Maynard 2004). Tribovillard vd. (1996) ve Warning ve Brumsack (2000) Si/Al, Ti/Al, K/Al ve Mg/Al oranlarını karasal sediman çeşitliliğini araştırmak için kullanmışlardır. Si/Al oranı sedimanlardaki tane boyunu ve biyogenik silikayı yansıtmaktadır. Büyük tane boyuna sahip sedimanlar daha fazla kuvars içerirler ve dolayısıyla daha yüksek Si/Al değerlerine sahiptirler. Ti/Al oranı ise Ti' ca zengin ağır mineral (titanit, ilmenit gibi) bolluklarına yaklaşımda bulunmamıza yardımcı olur. K/Al oranı K-feldispatların varlığından etkilenirken, K/Al ve Mg/Al oranları kil malzemenin mineralojisini yansıtır (Tibovillar vd. 1996). Zenginleşme faktörü (ZF), alüminyumla normalize edilmiş majör ya da iz elementler ile yine alüminyum ile normalize edilmiş şeyl ortalamaları oranlanarak hesaplanmaktadır (Brumsack 2006, Ross ve Bustin 2009). Bu hesaplamalar çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Calvert ve Pedersen 1993, Rimmer 2004).

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

ZF>1 olduğu durumlarda elementin zenginleşmesi, ZF<1 olduğu durumlarda ise elementin tüketilmesi söz konusudur.

Güncel organik maddece zengin sedimanlardaki toplam iz element içeriğı, eoliyen ve/veya fluviyal kökenli karasal malzeme, biyojenik plankton kalıntıları ve erken diyajenetik zenginleşmeye bağlıdır (Brumsack 2006). Organik maddece zengin kayaçlardaki iz elementler ya sinjenetik olarak deniz suyundan plankton konsantrasyonu ile ya da organik maddenin üzerine adsorbsiyon ile zenginleşebilirler (Vine ve Tourtelot 1970, Arthur vd. 1990). Aynı zamanda çoğı iz element depolanma ortamındaki oksijen içeriğine bağlı olarak farklı miktarlarda zenginleşebilir. Cd, Zn, V, Cu ve Ni gibi iz elementler organik maddece zengin kayaçlarda karakteristik olarak zenginleşirler (Dean ve Arthur 1989, Morford vd. 2001). Bazı elementler, değışen redoks koşullarına bağlı olarak, değışken çözünürlük ve çok değışken değıerlik formlarına sahiptir (Calvert ve Pedersen 1993).

Disoksik koşullar altında iz elementler, TOC ile eş varyasyonları olmaması sonucuna yol açacak şekilde başlıca sedimanın karasal fraksiyonu ile ilişkili olarak depolanırlar. Sülfidik olmayan anoksik koşullar altında, daha çok sedimanın içine daha sınırlı difüzyonla organometalik kompleksler şeklinde ve redoks sınırında otijenik fazda depolanırlar (Pratt ve Davis 1992, Algeo ve Maynard 2004). H₂S varlığında ve iz elementlerin en düşük değıerliğe indirgendiğı öksinik koşullar altında ise çözünemeyen metal sülfidler ve oksihidroksitler su kolonundan ya da sediman-su ara yüzeyinden direkt olarak çökebilirler (Morse ve Luther 1999, Algeo ve Maynard 2004).

Mo, V, Zn, U gibi iz elementler güncel öksinik denizel ortamlarda yüksek element zenginleşmeleri sergilerler (Brumsack 1989, Emerson ve Husted 1991, Crusius vd. 1996, Dean vd. 1999, Yarincik vd. 2000, Morford vd. 2001, Algeo ve Maynard 2004). Mo anoksik koşulların göstergesi olarak kullanılır (Dean vd. 1997) ve anoksik basenler için Mo' in yüksek değıerleri rapor edilmiştir (Francois 1988).

Al ile K' un güçlü pozitif korelasyonu kayaçlardaki illit varlığını göstermektedir (Lo Mónaco 2002). V, Ni, Cu, Zn ve Cr gibi iz elementlerin zenginleşmesi ise organik

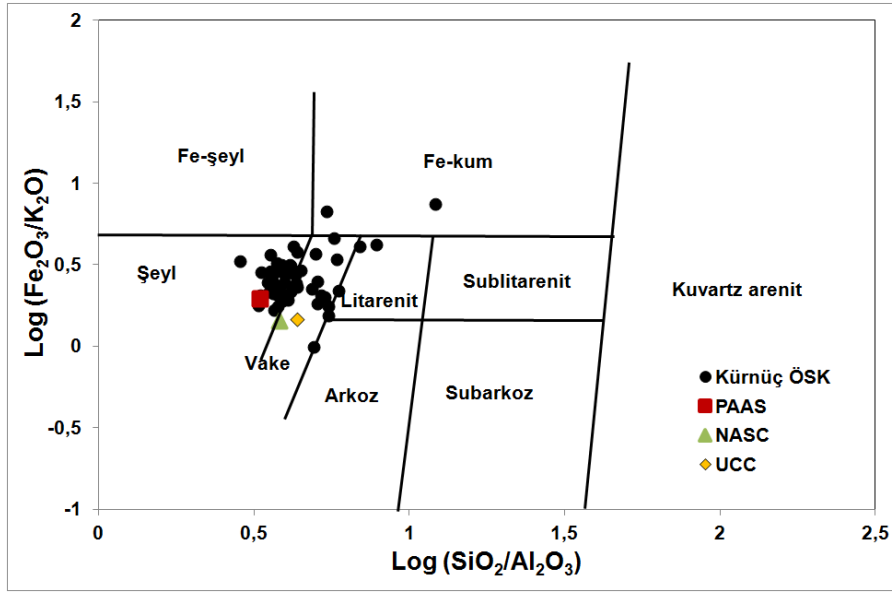
maddenin korunumu ve sedimanter ortamın redoks koşullarındaki değişiklikleri işaret etmektedir. Dolayısıyla, ortamda organik maddenin veya organik madde korunumunun azlığı, depolanma ortamının indirgenliğin düşük olması veya H_2S 'in yokluğu ile element zenginleşmelerinin ilişkisi ile açıklanır. Cr'un ise sedimanlardaki konsantrasyonu anoksik koşullarla ilişkili değildir. Cr, Al'un killerdeki yeniden yerdeğiştirmesi (replacement) sırasında kırıntılı malzemeye katılır.

7.1.1 Major elementler

Bazı ana oksit konsantrasyonları, depolanma ortamındaki klastik seyrelme seviyelerinin (Fe, K ve Si) ya da tane boyunun (Ti) göstergesi olarak kullanılır. Majör elementler (Si, Al, Fe, K, Ca, Mg, Na, T, Mn ve P) biyolojik süreçler ve diyajenezden etkilenmektedir. Silika sadece kil mineralleri, feldispat ya da kuvarsın kafes yapısında bulunmakla kalmaz, aynı zamanda amorf opal olarak plankton kalıntılarının önemli bir bileşenini de oluşturur (Brumsack, 2006). Demir, bir yapısal bileşen olarak ve mineral tanelerinin üzerini oksit/hidroksit şeklinde kaplayarak bulunur (Canfield 1992). Ayrıca demir indirgeyici ortamlarda demir sülfür şeklinde de bulunabilmektedir (markazit, pirit). Kalsiyum ise magnezyum karbonatları işaret eder (kalsit, dolomit). Mangan da demir gibi oksijenin minimum olduğu ortamlarda zenginleşir, ancak çok özel koşullar dışında kararlı sülfidler oluşturmaz (Böttcher ve Huckriede, 1997; Huckriede ve Meischner, 1996; Suess, 1979). Fosfor ortamda besin olarak bulunur ve organik maddece zengin sedimanlarda farklı miktarlarda, ya apatit ya da fosforit konkresyonları şeklinde mevcut olabilmektedir (Brumsack, 2006). Alüminyum biyolojik ve diyajenetik süreçlerden etkilenmemesi dolayısıyla önemli bir elementtir. Ayrıca Alüminyum, eoliyen veya fluviyal olarak taşınan birçok mineralin yapısal bileşeninin bir parçasını oluşturur. Alünonasilikatlarda yüksek, deniz suyunda ise düşük bolluğa sahiptir (Orians ve Bruland, 1986). Ti genellikle rutil gibi ağır minerallerin yapısına girmektedir.

Kayaçların kökenine işaret eden $\log (Fe_2O_3/K_2O)$ 'a karşı $\log (SiO_2/Al_2O_3)$ grafiğinde SiO_2 ve Fe_2O_3 detritik kökene işaret ederken bu ana oksitlerin değerlerinde meydana gelen artış kayaçların bileşiminde kumtaşına doğru giden bir yönelime yol açmaktadır. Bu durum depolanma ortamının daha çok kıyıya yakın olduğu sonucunu doğurmaktadır.

Al_2O_3 ve K_2O ana oksitlerindeki artış ise ortamda killerin arttığını ve ortamın gittikçe derinleştiğini gösterecektir. Kürnüç ÖSK'sı bu veriler göz önünde bulundurularak $\text{Log} (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ 'a karşı $\text{Log} (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ grafiğinde değerlendirildiğinde çalışma alanına ait kayaçların çoğunlukla şeyl-vake litolojilerini sergilediği görülmektedir (Pettijohn vd. 1972). Bunun sonucunda çalışma alanı kayaçlarının tamamen sığ koşullarda depolanmadığını, ortamda kil minerallerinin de etkisinin olduğu görülmektedir (Şekil 7.2).

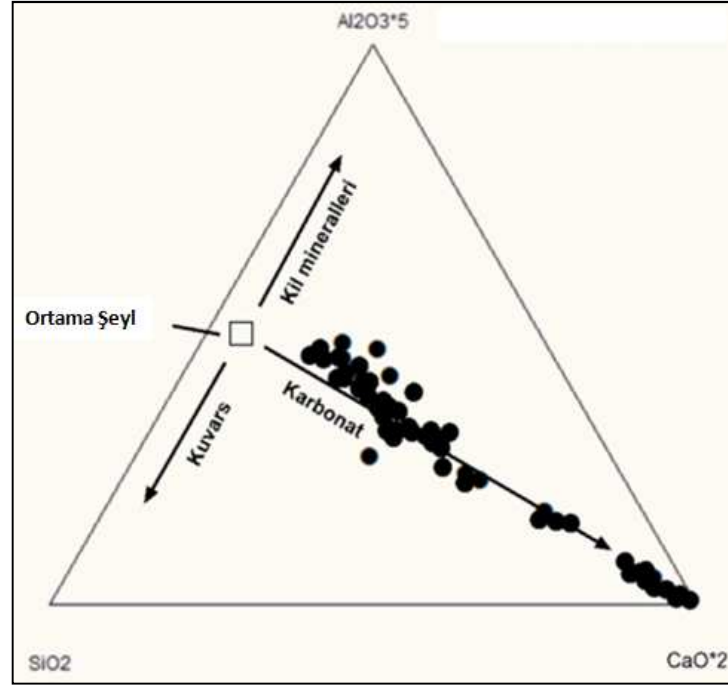


Şekil 7.2 .Kürnüç ÖSK' sına ait tüm kaya $\text{Log} (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ - $\text{Log} (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ grafiği (Lalmuankimi vd., 2011)

Çizelge 7.3. Kürnüç ÖSK' sına ait SiO_2 , Al_2O_3 ve CaO tablosu

Kesitler	SiO_2 , %			Al_2O_3 , %			CaO , %		
	Min.	Max.	Ort.	Min.	Max.	Ort.	Min.	Max.	Ort.
Kürnüç ÖSK	0,97	45,05	26,01	0,08	12,50	6,42	9,27	53,11	25,70

Şeyller ve çamurtaşları bileşimsel olarak SiO_2 (detritik kuvars ve/veya biyojenik silika), Al_2O_3 (kil fraksiyonu) ve CaO (karbonat içerik)' nin karışımı şeklinde kabul edilebilir. Bu sebeple SiO_2 - Al_2O_3 - CaO üçgen diyagramı çalışma alanındaki örneklerin litolojisi hakkında yorum yapmak amacıyla kullanılmıştır (Şekil 7.3; Brumsack 1989).

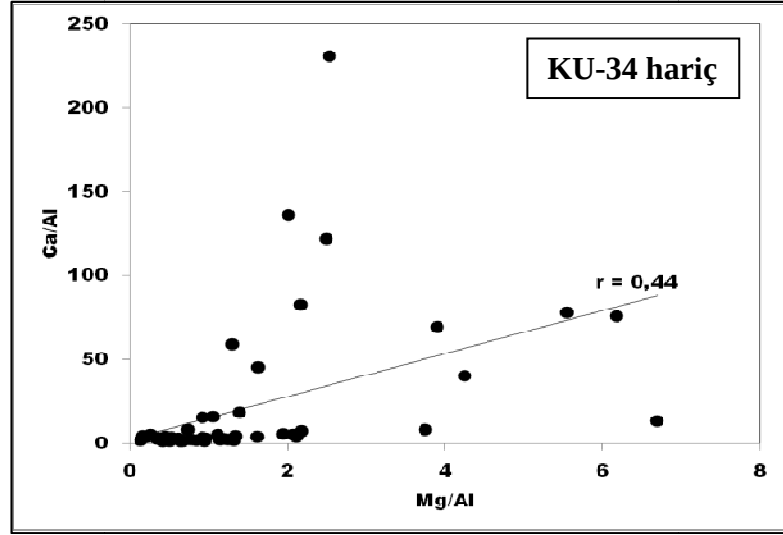


Şekil 7.3 Kürnüş ÖSK' sına ait tüm kaya $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ üçgen diyagramı (Turgeon ve Brumsack 2006)

Bu amaçla kullanılan $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ üçgen grafiğine göre çalışma alanından derlenen örneklerin bazıları ortalama şeyle yakın karakter gösterirken, büyük bir kısmı ise karbonat kökene doğru bir yönelim göstermiştir (Şekil 7.3). Bu üç ana oksit ortalamaları dikkate alındığında CaO oranının %25,70 değerliğine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7.3). Bu durum çalışma alanı kayaçlarının karbonat litolojisine sahip marn ve dolomitli marndan oluştukları sonucuyla örtüşmektedir.

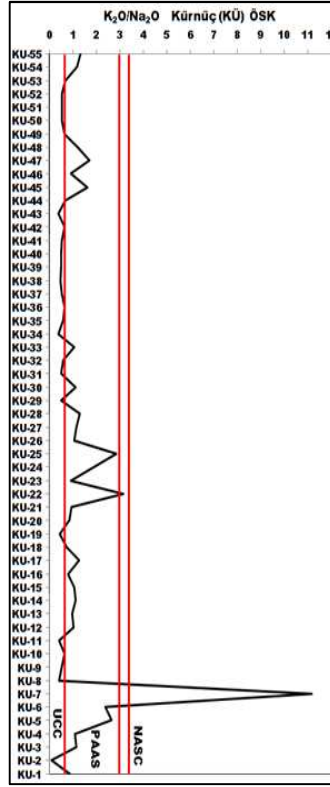
Yüksek P_2O_5 değerleri düşük-orta sedimantasyon oranını, yüksek üretkenliği ve suboksik ortam koşullarını işaret etmektedir. Oksik koşullar altındaki organik maddenin parçalanması sonucu serbestlenen P'un ortamdaki oksijen ile reaksiyona girerek P_2O_5 oluşturması P_2O_5 ' in suboksiklik göstergesi olarak kullanılmasının nedenidir (Ingall ve van Cappellen 1990). Mg ve Ca ilişkisi bazı durumlarda fosfat çökelimini engeller. Sedimanlardaki Mg içeriğinin artışı dolomit ve kil mineralojisi ile ilişkilendirilebilir (dolomitlerde Mg/K oranı artış gösterir, simektit Mg-zengin). Organik maddece zengin kayaçlarda zenginleşen Si, kuvarsın detritik kaynağına ya da diyajenetik silikaya işaret

eder. Sedimanlarda Ti/Al oranının yüksek olması Ti'un detritik kökenli ve kil mineralleri ile ilişkili olduğunu gösterir. Ca/Al ile Mg/Al arasındaki yüksek pozitif korelasyon ise Ca ve Mg'un kalsit ve dolomit mineralleri ile ilişkili olduğunu gösterir.



Şekil 7.4 KÜRNÜÇ ÖSK' sına ait tüm kaya örneklerinin P/Al ve Ca/Al ile Mg/Al karşılaştırmalı grafikleri

KÜRNÜÇ ÖSK' sına ait Ca/Al' a karşı Mg/Al grafiğinde yüksek Mg ve Ca değerine sahip olan bir örneğin korelasyonu yükselttiği belirlenmiştir olup, değerde sapmaya neden olan bu örnek (KU-34) korelasyon dışında tutulduğunda KÜRNÜÇ ÖSK' sına ait tüm kaya örneklerinin Ca/Al-Mg/Al grafiğinde belirlenen korelasyonun 0,44 olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.4). Bu durumun KÜRNÜÇ ÖSK' sına ait kayaçların genellikle marn litolojisine sahip olmasının bir sonucu olduğu söylenebilir.



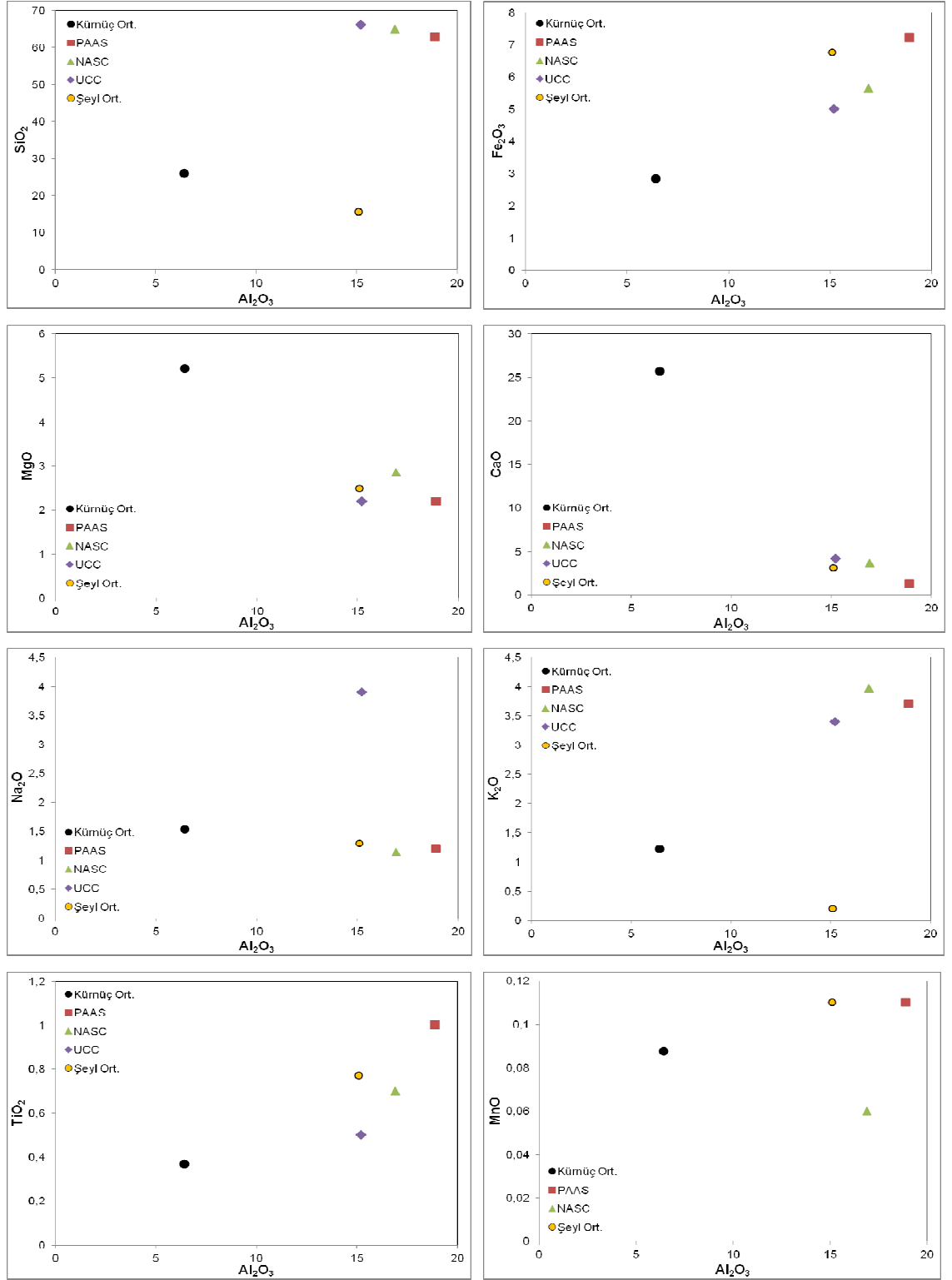
Şekil 7.5 Küçük ÖSK' sına ait örneklerin K_2O/Na_2O grafiği

Küçük ÖSK' sının K_2O/Na_2O oranı $\sim 1,17$ 'dir. K_2O/Na_2O oranına göre Küçük ÖSK' nın PAAS (3,08) ve NASC (3,48) ortalamalarından daha düşük ve genel olarak UCC ortalamasından yüksek olduğu belirlenmiştir. K_2O/Na_2O grafiğine göre birkaç istisna dışında Na_2O değerlerinin K_2O ' e göre daha yüksek olduğu görülmektedir ki bu durum Na'ca zengin plajiyoklazların K-feldispatlara göre fazlalığını göstermektedir (Şekil 7.5).

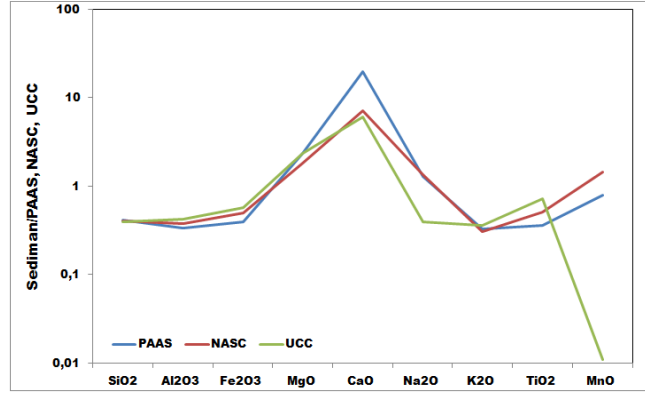
Küçük ÖSK' sı CaO için yüksek değerlere sahiptir %9,27-53,11 (ort. % 25,70) (Çizelge 7.4). Aynı zamanda kayaçların CaO ve MgO değerleri PAAS, NASC, UCC ve Şeyl ortalamalarından çok yüksek değerler sunar. Bu durum CaO ve MgO'ın kayaçtaki karbonat minerallerinden (kalsiti, dolomit) geldiğini kanıtlar (Şekil 7.6). Tüm kaya örnekleri için Al_2O_3 ile SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O ' in birbirleriyle çok güçlü pozitif korelasyon gösterdikleri belirlenmiştir (Çizelge 7.5). Al_2O_3 , SiO_2 ve Fe_2O_3 ile ($r = 0,932$; $0,926$), K_2O ve TiO_2 ile ($r = 0,829$; $0,929$) ve Na_2O ile ($r = 0,849$) yüksek pozitif korelasyonlara sahiptir. Ana oksitler arasındaki bu çok güçlü pozitif

korelasyonlar tüm bu ana oksitlerin kökenlerinin aynı olduğunu ve aynı zamanda killeri ile ilişkisini yansıtmaktadır. Bu korelasyonlar kluster diyagramında da çizilerek birbirleriyle olan ilişkileri belirlenmiştir (Şekil 7.8). Tüm kaya için çizilen kluster diyagramında da Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O ana oksitlerinin bir grup oluşturdukları, TOT/C ve CaO ile P_2O_5 ve MnO' in de kendi aralarında farklı bir grup oluşturdukları gözlenmektedir. Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O ana oksitlerinin yakın ilişkileri aynı kökene sahip olduklarını ve kil bileşimine işaret ettiklerini gösterirken, TOT/C ve CaO ile negatif ilişkiler göstermeleri, TOT/C ve CaO' in denizel kökene işaret ettiğini belirtmektedir. Burada MgO' in davranışı dikkat çekicidir. MgO' in Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O grubu ile olan ilişkisi MgO' in kil mineralleri ile ilişkili olan kökenine, CaO ve TOT/C ile olan daha düşük ilişkisi ise MgO' in denizel olan kökenine karşılık gelmektedir.

Organik maddece zengin kayaç örneklerinde de korelasyon ve kluster analizleri yapılmıştır (Çizelge 7.5, Şekil 7.9). Organik maddece zengin kayaçlar için yapılan analizlerden tüm kayaya benzer sonuçlar elde edilmiştir. Al_2O_3 ile SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O ana oksitleri arasında bitümlü kayaçlar için de yüksek pozitif korelasyonlar söz konusudur (Çizelge 7.5). Al_2O_3 , SiO_2 ve Fe_2O_3 ile ($r = 0,786$; $0,954$), K_2O ve TiO_2 ile ($r = 0,968$; $0,929$) ve Na_2O ile ($r = 0,980$) yüksek pozitif korelasyonlara sahiptir. Bitümlü kayaçlar için bir istisnai durum CaO ve MgO arasındaki yüksek pozitif korelasyondur ($r = 0,844$). Bu durum MgO' in kökeninin denizel olduğunun ve bitümlü kayaçlarımızın litolojisinin genellikle bitümlü marn ve bitümlü dolomitli marn olmasının bir kanıtıdır. Ayrıca Fe_2O_3 ve MnO arasındaki $0,554$ 'lük orta pozitif korelasyon ferromagnezyen kaynağı akla getirmektedir. TOC ve P_2O_5 arasındaki $\sim 0,50$ 'lik korelasyon ise P' un az da olsa organik madde ile ilişkili olduğunu gösterir.



Şekil 7.6 Kürnüş ÖSK'sına ait örneklerin ikili ana oksit grafiklerini UCC, PAAS, NASC ve ortalama şeyl göre durumları



Şekil 7.7 Kü rnü ç ÖSK'sının ana oksit verilerinin PAAS, NASC ve UCC ile karşı laşt ırması

Kü rnü ç ÖKS'sına ait ana oksit değ erleri PAAS, NASC, UCC'ye göre normalize edildiğ inde bir birine benzer trendler belirlenmiştir. Yalnızca UCC' ye göre normalize edilmiş ortalamalarda MnO' de bir tüketilme öz konusudur (Ş ekil 7.7). Al₂O₃ ile diğ er ana oksitlerin ikili grafiklerinde Kü rnü ç ÖSK'sı ortalamaları PAAS, NASC, UCC ve şey l ortalamaları ile karşı laşt ırmıştır (Ş ekil 7.6). Elde edilen sonuçlara göre SiO₂-Al₂O₃ ve K₂O-Al₂O₃ grafiklerinde ç alışma alanı ö rneklerinin PAAS, NASC, UCC' den düşük, şey l ortalamasından yüksek değ erler sergilediğ i belirlenmiştir. Fe₂O₃-Al₂O₃ ve TiO₂-Al₂O₃ grafiklerinde ise ç alışma alanı kayaç larının PAAS, NASC, UCC değ erleri ve şey l ortalamasından düşük değ erde bulundukları göz lenmiştir. MgO-Al₂O₃ ve CaO-Al₂O₃ grafiklerinde diğ er grafiklerin aksi bir şekilde ç alışma alanı kayaç larından elde edilen ortalamaların PAAS, NASC, UCC değ erleri ve şey l ortalamasından yüksek değ erler sergiledikleri belirlenmiştir. Bu veriler PAAS, NASC, UCC ile şey l depolanma ortamı koş ullarının daha çok killerin depolanmasına uygun olduğ unu, bizim ç alışma alanımızın depolanma koş ullarının ise killerden ziyade karbonatlı kayaç ların depolanmasına uygun koş ullar sergilediğ ini göstermiştir. Na₂O-Al₂O₃ grafiğ inde ç alışma alanı kayaç ları PAAS, NASC ve şey l ortalamalarıyla benzer değ erler sergilerken UCC değ erlerine göre düşük olarak göz lenmektedir. MnO-Al₂O₃ grafiğ ine göre ise ç alışma alanı kayaç larının değ erleri PAAS ve şey l ortalamalarında düşük, NASC' dan ise yüksek değ erlerdedir. Ana oksitler PAAS, NASC ve UCC ile normalize edildiğ inde her üç ortamda da genelde birbirlerine benzer trendler sergilemektedirler (Ş ekil 7.10).

Çizelge 7.4 Kürnüç ÖSK' sına ait tüm kaya örneklerinin ana oksit tablosu

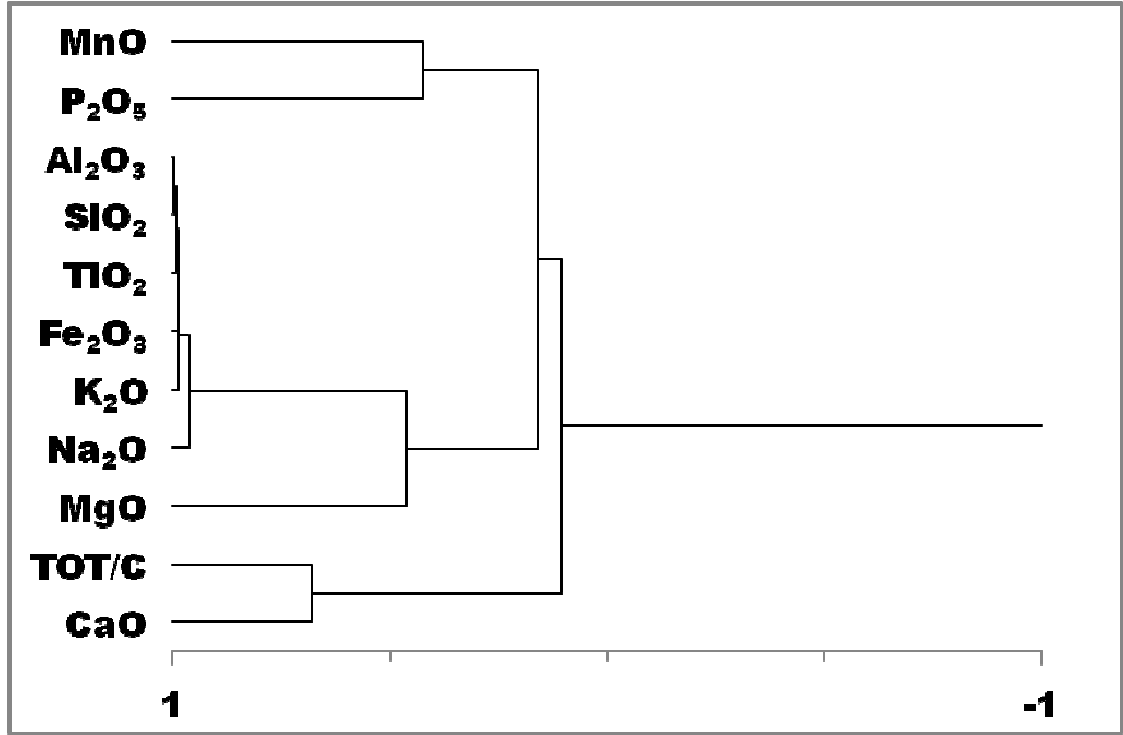
Örnek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
KU-1	37,9	11,44	5,59	4,25	13,06	3,06	2,72	0,65	0,17	0,13
KU-2	35,66	12,50	2,32	1,55	18,63	6,44	0,7	0,74	0,13	0,13
KU-3	11,48	2,63	1,98	15,44	26,02	0,45	0,52	0,16	0,1	0,14
KU-4	32,89	10,08	4,14	4,14	19,57	2,09	2,31	0,55	0,2	0,12
KU-5	4,47	1,13	0,59	1,29	49,44	0,09	0,24	0,07	0,1	0,13
KU-6	36,51	9,96	4,82	7,34	12,85	1,2	2,88	0,61	0,08	0,08
KU-7	18,92	3,85	2,09	12,67	23,33	0,19	2,12	0,21	0,02	0,11
KU-8	45,05	6,48	3,07	1,33	21,71	1,76	0,75	0,79	0,08	0,12
KU-9	23,75	4,69	1,82	8,96	25,92	1,33	0,73	0,33	0,09	0,05
KU-10	3,09	0,57	0,54	1,25	51,59	0,12	0,08	0,02	0,38	0,11
KU-11	3,36	0,94	0,4	3,22	48,3	0,25	0,11	0,03	0,03	0,04
KU-12	36,64	10,05	4,07	5,73	16,77	1,86	1,92	0,54	0,46	0,09
KU-13	12,51	2,95	1,06	3,6	40,96	0,46	0,45	0,16	0,19	0,06
KU-14	33,09	7,99	3,55	6,8	18,39	1,45	1,64	0,42	0,06	0,06
KU-15	29,31	6,74	3,23	7,97	21,05	1,31	1,4	0,37	0,05	0,07
KU-16	6,42	0,82	0,38	4,45	46,01	0,11	0,09	0,04	0,07	0,04
KU-17	28,78	6,67	3,25	9,46	19,76	1,04	1,34	0,34	0,05	0,06
KU-18	5,97	1,41	0,78	2,01	47,41	0,25	0,19	0,06	0,1	0,08
KU-19	29,53	7,39	2,89	7,87	13,89	2,24	1,05	0,34	0,09	0,06
KU-20	28,83	7,91	3,69	6,41	21,88	1,7	1,49	0,42	0,13	0,07
KU-21	16,52	3,39	1,45	2,74	38,54	0,68	0,64	0,22	0,22	0,09
KU-22	28,13	5,26	2,74	9,59	21,21	0,43	1,36	0,26	0,33	0,07
KU-23	3,15	0,83	0,47	4,04	48,01	0,16	0,15	0,05	0,09	0,05
KU-24	5,65	1,46	0,79	5,45	43,82	0,13	0,25	0,07	0,03	0,06
KU-25	31,53	8,38	4,2	3,87	22,58	0,83	2,38	0,44	0,18	0,09
KU-26	12,69	3,37	1,43	3,13	40,32	0,66	0,7	0,21	0,09	0,07
KU-27	4,79	0,82	0,48	1,56	50,1	0,12	0,14	0,04	0,04	0,05
KU-28	32,46	8,11	3,86	3,25	23,5	1,47	1,93	0,47	0,18	0,07
KU-29	27,22	4,94	1,36	3,23	30,87	1,49	0,77	0,32	0,13	0,07
KU-30	29,53	8,78	4,4	2,61	24,43	1,95	2,21	0,55	0,22	0,1
KU-31	40,14	7,29	1,78	1,1	24,14	2,27	1,15	0,45	0,11	0,1
KU-32	39,52	7,62	2,62	1,49	23,27	2,14	1,28	0,57	0,12	0,09
KU-33	38,23	9,91	4,85	2,96	18,51	2,17	2,33	0,71	0,2	0,09
KU-34	0,97	0,08	0,15	1,97	53,11	0,05	0,02	<0,01	<0,01	0,04
KU-35	31,46	5,31	1,95	9,86	16	1,51	0,89	0,27	0,03	0,06
KU-36	38,03	9,96	3,81	5,45	16,83	2,57	1,71	0,58	0,09	0,08
KU-37	33,93	7,89	3,38	8,01	14,41	2,26	1,23	0,38	0,04	0,08
KU-38	30,59	7,56	3,34	8,29	12,19	2,24	1,09	0,34	0,04	0,08
KU-39	37,43	10,09	4,21	5,62	9,86	2,82	1,47	0,47	0,05	0,08
KU-40	35,24	9,38	4,26	5,44	9,42	2,61	1,31	0,42	0,05	0,07
KU-41	34,8	9,72	4,17	5,84	10,57	2,64	1,45	0,46	0,05	0,07
KU-42	38,76	10,54	4,93	6,18	13,41	2,6	1,74	0,57	0,07	0,09
KU-43	34,18	6,75	1,74	1,54	27,37	2,4	0,95	0,44	0,1	0,2
KU-44	40,5	12,16	5,79	4,54	13,37	2,94	2,03	0,62	0,09	0,09
KU-45	2,6	0,52	0,48	0,92	52,45	0,08	0,13	0,03	0,1	0,17
KU-46	24,56	5,47	3,05	9,33	23,28	1,14	1,05	0,37	0,11	0,09
KU-47	36,74	9,43	4,76	6,47	15,85	1,47	2,51	0,47	0,22	0,08
KU-48	26,33	6,46	3,16	6,35	25,13	1,35	1,65	0,36	0,09	0,08
KU-49	32,44	9,29	4,01	5,02	20,64	2,47	1,63	0,53	0,11	0,11
KU-50	34,08	8,36	3,7	8,37	13,93	2,36	1,26	0,41	0,04	0,08
KU-51	31,26	7,52	3,58	8,73	11,38	2,13	1,15	0,34	0,04	0,08
KU-52	31,95	7,74	3,53	6,46	9,27	2,09	1,11	0,35	0,06	0,07
KU-53	38,89	10,85	4,94	6,06	13,21	2,63	1,79	0,57	0,07	0,09
KU-54	40,37	11,41	5,83	5,07	13,11	2,28	2,68	0,59	0,12	0,1
KU-55	1,77	0,31	0,37	0,69	53,01	0,06	0,08	0,02	0,17	0,17
KU-Ort.	26,01	6,42	2,38	5,22	25,70	1,54	1,22	0,36	0,11	0,09
PAAS	62,8	18,9	7,22	2,2	1,3	1,2	3,7	1	0,16	0,11
NASC	64,8	16,9	5,65	2,86	3,63	1,14	3,97	0,7	0,13	0,06
UCC	66	15,2	5	2,2	4,2	3,9	3,4	0,5	-	8
Şeyl Ort.	15,61	15,11	6,75	2,49	3,09	1,29	0,20	0,77	0,16	0,11

Çizelge 7.5 Künnüç ÖSK' sına ait tüm kaya örneklerinin ana oksit korelasyon tablosu (kırmızı=pozitif korelasyon, mavi=negatif korelasyon)

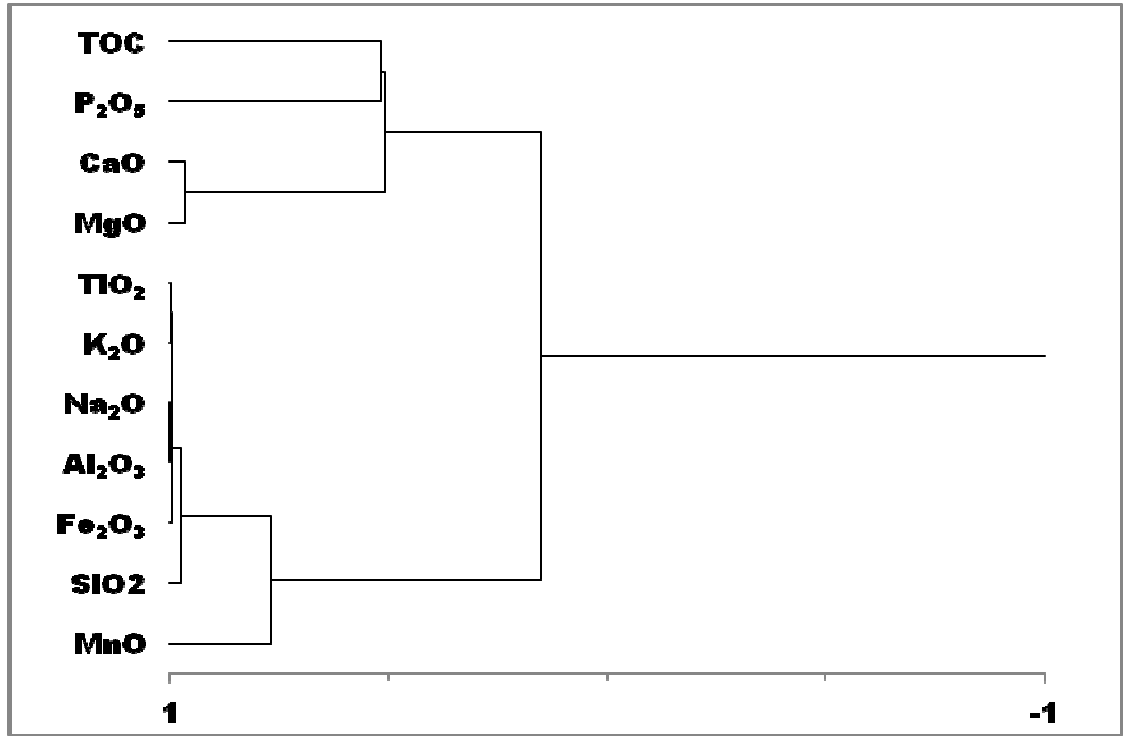
Künnüç ÖSK	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	TOT/C
SiO₂	1,000	0,932	0,854	0,203	-0,918	0,774	0,768	0,934	0,042	0,070	-0,489
Al₂O₃		1,000	0,926	0,173	-0,899	0,849	0,829	0,929	0,083	0,084	-0,502
Fe₂O₃			1,000	0,294	-0,873	0,628	0,905	0,843	0,092	0,029	-0,467
MgO				1,000	-0,506	0,001	0,266	0,041	-0,222	-0,239	0,114
CaO					1,000	-0,726	-0,755	-0,805	0,072	0,036	0,249
Na₂O						1,000	0,456	0,805	-0,051	0,180	-0,302
K₂O							1,000	0,769	0,191	0,065	-0,593
TiO₂								1,000	0,116	0,177	-0,632
P₂O₅									1,000	0,230	-0,360
MnO										1,000	-0,201
TOT/C											1,000

Çizelge 7.6 Kürnüç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların ana oksit korelasyon tablosu (kırmızı=pozitif korelasyon, mavi=negatif korelasyon)

Kürnüç ÖSK (Bitümlü Kayaçlar)	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	TOC
SiO₂	1,000	0,786	0,705	-0,672	-0,436	0,712	0,860	0,853	-0,263	0,397	-0,677
Al₂O₃		1,000	0,954	-0,879	-0,716	0,980	0,968	0,976	0,166	0,430	-0,275
Fe₂O₃			1,000	-0,827	-0,799	0,918	0,911	0,899	0,066	0,554	-0,200
MgO				1,000	0,844	-0,827	-0,785	-0,810	-0,343	-0,095	0,221
CaO					1,000	-0,644	-0,599	-0,581	-0,198	-0,251	-0,117
Na₂O						1,000	0,931	0,948	0,244	0,442	-0,224
K₂O							1,000	0,988	0,000	0,491	-0,410
TiO₂								1,000	0,084	0,426	-0,385
P₂O₅									1,000	-0,462	0,428
MnO										1,000	-0,213
TOC											1,000

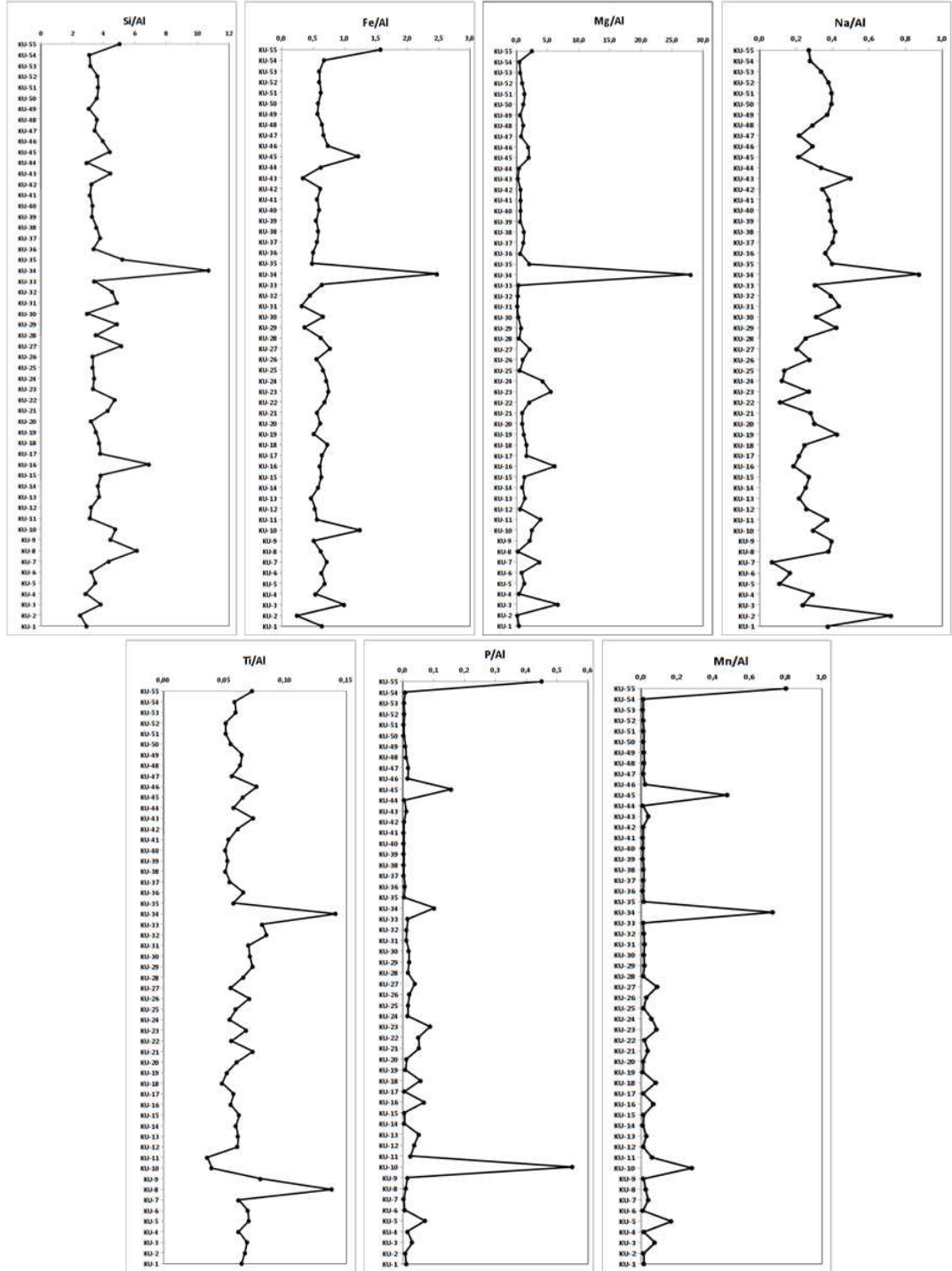


Şekil 7.8 Küçük ÖSK' sına ait tüm kaya örneklerinin kluster grafiği



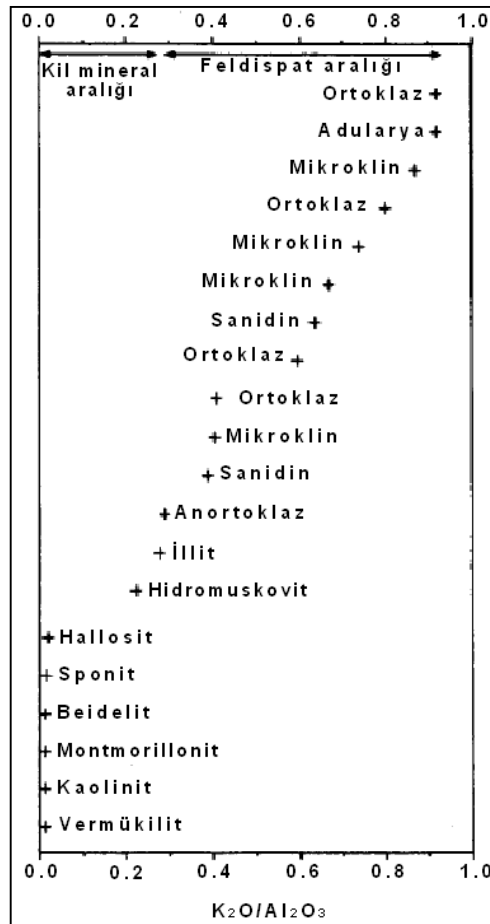
Şekil 7.9 Küçük ÖSK' sına ait organik maddece zengin örneklerin kluster grafiği

Kürnüş ÖSK'sının Al ile normalize edilmiş majör oksitlerinin grafikleri düşey ölçekte çizilmiş ve yönelimleri karşılaştırılmıştır (Şekil 7.10). Şekilde görüldüğü gibi bu trend her bir elementin aralarındaki korelasyon ilişkisi ile daha net olarak görülebilir.



Şekil 7.10 Kürnüş ÖSK'sına ait Al ile normalize edilmiş ana element grafikleri

Sedimanlardaki K_2O/Al_2O_3 oranı genellikle kimyasal olgunlaşma indeksi olarak kullanılır, ancak bu oran kimyasal günlenmenin erken aşamalarında sedimanların orijinal bileşimlerinin göstergesi olarak da kullanılabilir. Bu bağlamda K_2O/Al_2O_3 oranı orijinal şeyllerde ne kadar alkali feldispata karşı ne kadar plajiyoklaz ve kil minerali bulunduğunu gösterir. Killerde bu oran yaklaşık 0 ile 0,3 arasında feldispatlarda ise yaklaşık 0,3-0,9 arasındadır (Cox vd. 1995, Şekil 7.11). Kürnüç ÖSK' sına ait örneklerin K_2O/Al_2O_3 ortalama değeri 0,19 olduğundan çalışma alanı kayaçlarının kil mineralleri aralığında bulunduğu belirlenmiştir.

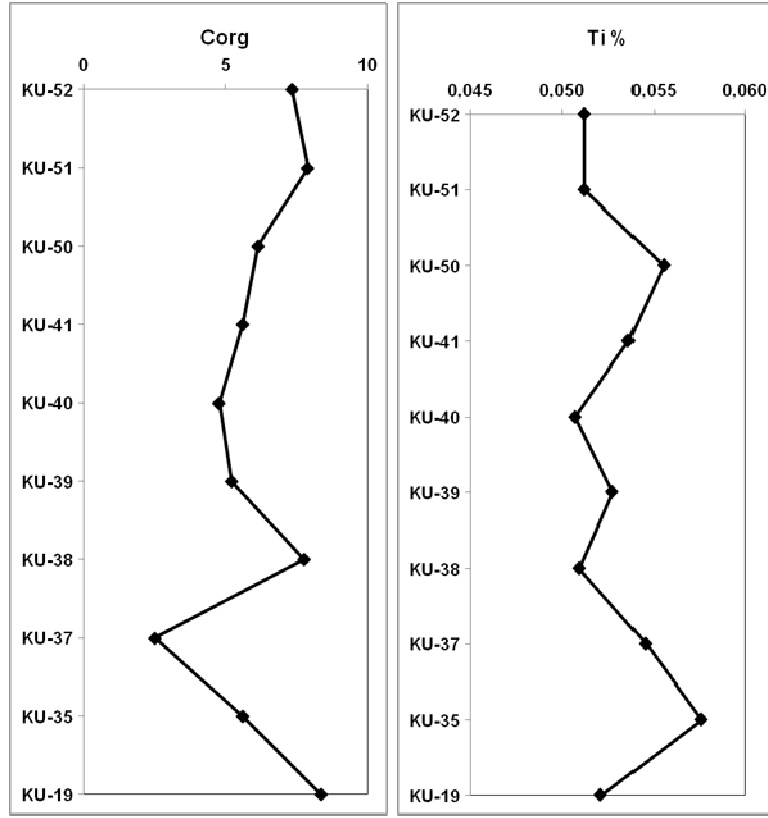


Şekil 7.11 Kil mineralleri ve K-feldispatlar için K_2O/Al_2O_3 değerleri (Cox vd. 1995)

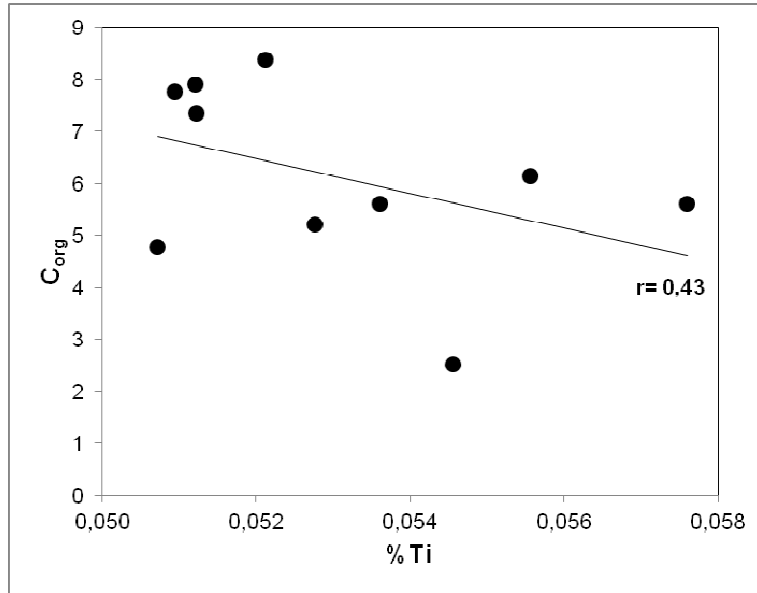
Al gibi diyajenetik olarak duraylı olan bir diğer element titanyumdur. Ortalama şeyle göre Kürnüç ÖSK'sında Ti çok yüksek değerler sunmasa da çoğu örnekte

zenginleşirken bazı örneklerde ise tüketilme belirlenmiştir (Şekil 7.15). Bazı örneklerde belirlenen Ti zenginleşmesinin Ti'un karasal detritikler ile ilişkili olduğunu, bunun yanı sıra kaba taneli sedimanların yüksek enerjili ortamlarda detritik olarak depolanması sonucunda oluştuğu belirtilmektedir (Calvert 1976). Çalışma alanı kayaçlarında TiO_2 ve Al_2O_3 arasında hem tüm kayaç hem de organik maddece zengin kayaçlarda oldukça kuvvetli pozitif korelasyonlar tespit edilmiştir ($r_{tüm} = 0,929$; $r_{OM} = 0,976$). TiO_2 ve Al_2O_3 arasındaki bu kuvvetli pozitif korelasyonlar (Çizelge 7.5; Çizelge 7.6) Ti' un ya kil kafesi içinde bulunduğu ya da detritik bir kaynaktan geldiğine işaret edebilir.

Klastik girdi, gömülme oranını etkileyerek ya da alüminosilikatların içine veya üzerine organik madde adsorbsiyonu için yer sağlayarak, dilüsyon vasıtasıyla C_{org} konsantrasyonunu kontrol edebilir (Rimmer vd. 2004). Ti/Al silisiklastik tane boyu ve sedimantasyon oranı göstergesi olarak kullanılabilir (Caplan and Bustin 1998, Murphy vd. 2000b). Ti hem killerde hem de ilmenit, rutil ve ojit gibi kum ve silt boyutlarındaki tanelilerde bulunurken, alüminyum sadece kil minerallerinde bulunur (Calvert 1976, Shimmiel 1992). Bu sebepten yüksek Ti/Al oranı bazen kaba taneli sedimanlarla ilişkili Ti içeren aksesuar mineral varlığına işaret edebilir (Schmitz 1987). Bu oran aynı zamanda Shimmiel (1992), Bertrand vd. (1996) tarafından tane boyu ve paleorüzgar dayanımı indikatörü olarak kullanılmıştır. Si/Al oranı ise Tribovillard vd. (1994), Caplan ve Bustin (1998), Murphy vd. (2000b) tarafından detritik girdi için bir gösterge olarak kullanılmıştır. Kümnüç ÖSK'sı için C_{org} ve Ti/Al ilişkisi şekil 7.12-şekil 7.13'de gösterilmiştir. Bu grafiklere göre Ti/Al ile C_{org} arasında ters bir ilişki olduğu belirlenmiştir ($r = -0,43$). Bu durum Ti'un C_{org} ile ilişkisinin olmadığını göstermektedir.

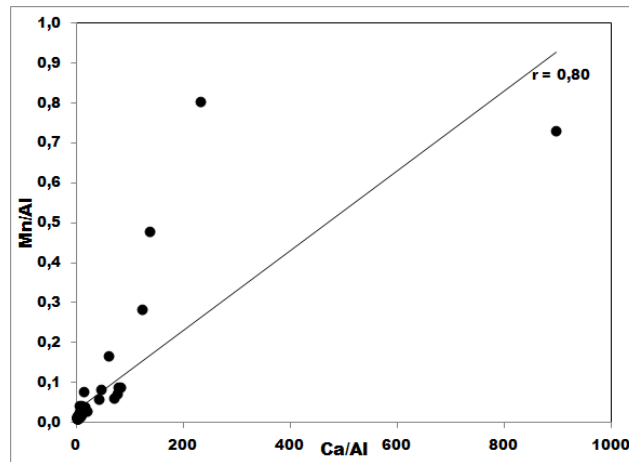


Şekil 7.12 C_{org} ve Ti/Al grafiklerinin karşılaştırması

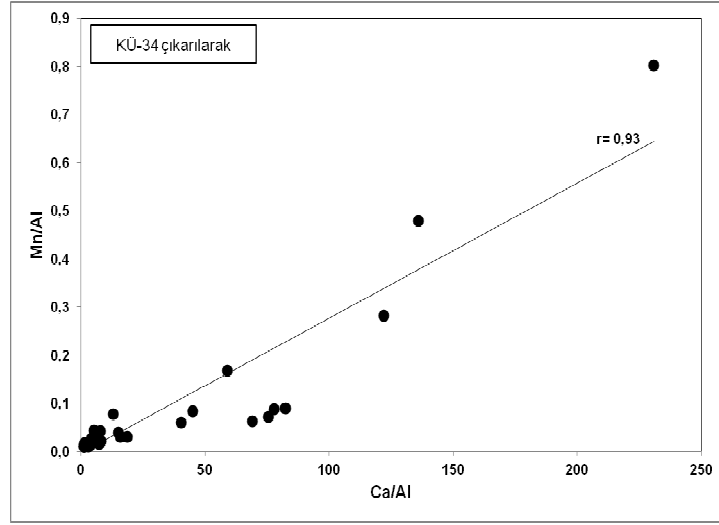


Şekil 7.13 Ti-C_{org} ikili grafiği

Mn/Al oranları Ca ile pozitif olarak yakından ilişkilidir. Mn/Al ve Ca/Al ilişkisi Mn'ın karbonat fazında bulunur (Turgeon ve Brumsack 2006). Mn tipik olarak oksijenli taban sularında depolanan karbonatlarda zenginleşir ve Mn tüketilmesi anoksiklik sürecinin bir sonucudur (Calvert ve Pedersen 1996, Turgeon ve Brumsack 2006). Anoksik sularda Mn'ın indirgenmiş formları çözünebilir fazlar oluşturur ve taban sedimanlarında Mn konsantrasyonları daha düşüktür (Caplan ve Bustin 1998). Kürnüç ÖSK'sında ortalama şöyle göre kimi zaman 100 kata kadar zenginleşen Mn değerlerinin depolanma ortamının zaman zaman oksik-disoksik koşullar altında bulunmasının bir sonucu olduğu söylenebilir (Şekil 7.17). Kürnüç ÖSK'sına ait örneklerin Mn/Al oranları Ca/Al oranları ile karşılaştırıldığında $r=0,80$ 'lik yüksek bir pozitif korelasyon belirlenmiştir. Çok yüksek Ca/Al değerine sahip olması nedeniyle KÜ-34 numaralı örneği korelasyon değerlerini saptırmaması açısından korelasyon dışında bıraktığımızda Mn/Al ile Ca/Al arasındaki oranın $r=0,93$ 'e çıktığı belirlenmiştir (Şekil 7.15). Bu durum literatürdeki sonuçlarla uyumludur. Karbonat ile ilişkili Mn disoksikliği ifade etmektedir ve Mn-karbonat faz daha yaygındır. Aşırı düşük Mn/Al değerleri, Peru'nun güncel upwelling zonları veya Kaliforniya körfezindeki gibi genişletilmiş minimum oksijen zonu tarafından desteklendiği şekliyle çözünmüş Mn(II) kaybına açık bir ortamda su kolonu içerisinde sedimantasyon öncesinde ya da erken diyajenez sırasında indirgenir (Brumsack 1989, Böning vd. 2004). Mn zenginleşmesi için bir olasılık çözünmüş Mn(II)'nin Mn-Ca karbonatlar ile Mn'ın zenginleştiği koşullarda sabitlenmesi olabilir (Hetzl vd. 2009).

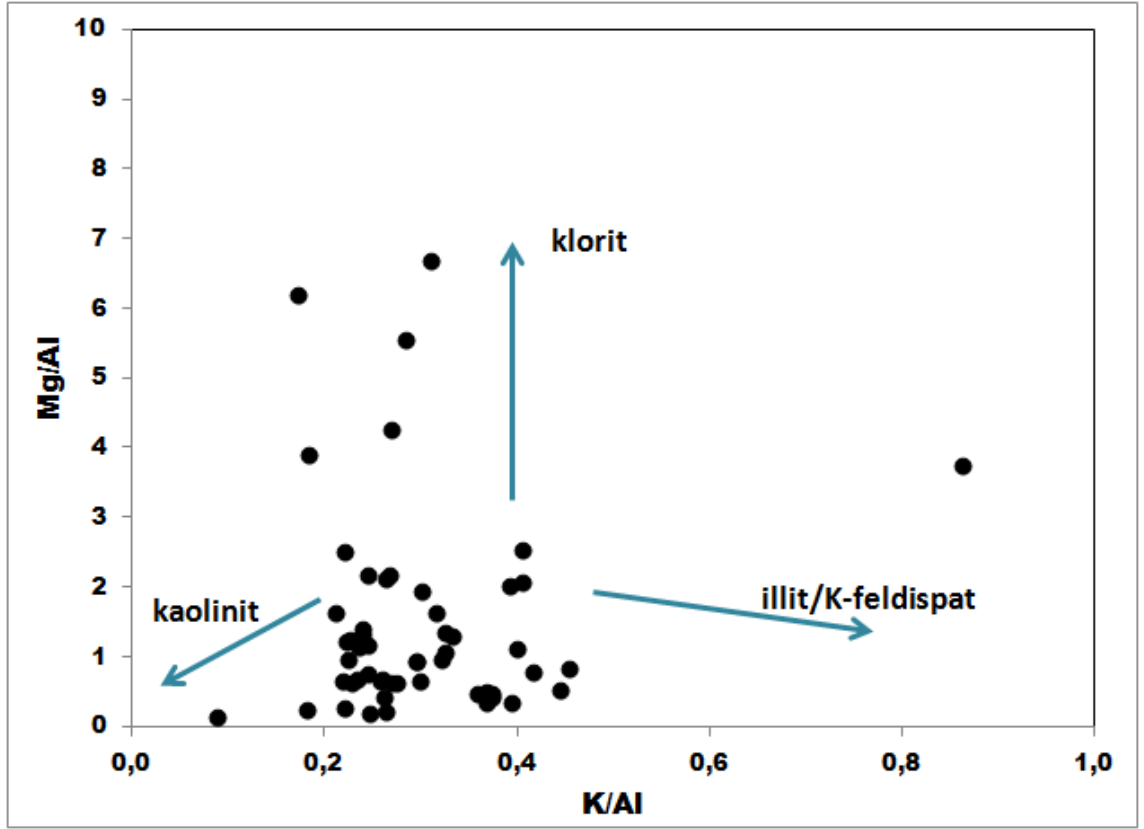


Şekil 7.14 Mn/Al'e karşılık Ca/Al diyagramı



Şekil 7.15 Mn/Al'e karşılık Ca/Al diyagramı (KÜ-34 hariç)

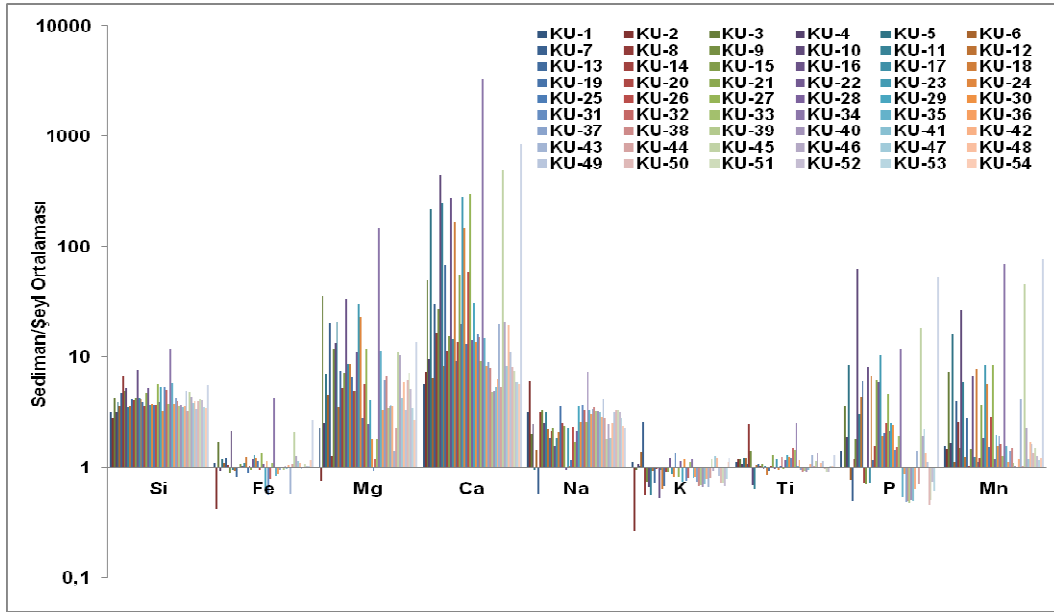
Kürnüş ÖSK'sına ait tüm örneklerin Mg/Al'a karşı K/Al grafiği Şekil 7.16'de verilmiştir. Bu grafikte örneklerin farklı yönelimler göstermeleri kil içeriklerinin doğadaki değişimlerine bağlanabilir. Örneğin illitin K'un ilksel kaynağı olarak değerlendirilmesi K/Al yatay eksen boyuncası illit/K-feldispat dağılımını açıklayabilir (Yarincik vd. 2000, Turgeon ve Brumsack 2006). Kloritte bulunan yüksek Mg içeriği, aynı zamanda Mg/Al oranının yükselmesine neden olur. Ancak MgO ve Al₂O₃ ($r_{tüm\ kaya}=0,173$; $r_{OM}=-0,879$) arasındaki ilişkinin tüm kayaç koralasyonlarında çok düşük pozitif ve bitümlü kayaçlarda kuvvetli negatif olması Mg'un klorite bağlı olma olasılığını azaltarak karbonat faz ile ilişkisine işaret etmektedir.



Şekil 7.16 Kürnüş ÖSK'sına ait tüm kayaç örneklerinin Mg/Al-K/Al grafiği (Turgeon ve Brumsack 2006)

İncelenen örneklerin şeyller ve Al ile normalize edilmiş şeyllere göre zenginleşmeleri belirlenmiş olup, buna göre Ca ve Mg elementlerinin 10 kattan fazla zenginleşmiş olmasının karbonat minerallerinin etkisiyle olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 7.16). Aynı şekilde Sr'da gözlenen yüksek zenginleşme de karbonat minerallerine bağlanabilir. Si/Al oranındaki artışlar killere bağlı kuvars miktarındaki artışı ifade edebilir (Rimmer vd. 2004). Diğer bir oran olan K/Al artışı ise daha mikalı kil girdisini veya muhtemelen ince taneli K-feldispat artışını sunabilir. Ancak Kürnüş ÖSK' sına ait örneklerin K değerlerinde çok fazla bir zenginleşme olmaması ve tüketilmelerin yüksek olması çalışma alanına ait örneklerde illit türü killeri çok fazla bulunmadığını göstermektedir. Eğer Na'da bir tüketilme gözleniyorsa bu durum ya kaynak materyalindeki plajiolazın azlığını ya da çözeltiden özellikle Na ayrılması şeklinde gelişen günlenme etkilerini gösterir (Turgeon ve Brumsack 2006).

Kürnüş ÖSK' sına ait tüm kayaç örneklerinde ana element zenginleşmeleri Şekil 7.17' de gösterilmiştir. Bu verilere göre çalışma alanı örneklerinin ortalama şöyle göre Si, Mg, Ca, Na ve Mn ana elementlerince zenginleştikleri, Fe, K, Ti ve P elementlerince ise hem zenginleşmeler hem de tüketilmeler gösterdikleri belirlenmiştir. Mg' da ortalama şöyle göre 100 kata varan, Ca' da ise 1000 kata varan zenginleşmeler çalışma alanı kayaçlarının karbonatlı litolojisi ile uyumludur.



Şekil 7.17 Kürnüş ÖSK' sına ait kayaçların ortalama şöyle göre ana element zenginleşmeleri

7.1.2 İz elementler

Organik maddece zengin sedimanlar aynı zamanda Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V ve Zn gibi iz elementlerce de zengindir. Bu durumun sebebi olarak, iz elementlerin farklı değerliklere sahip olmaları ve düşük oksijen koşulları altında organik asitlerle kolaylıkla bileşikler oluşturabilen ve katı çözelti içine sülfidler şeklinde katılabilen indirgenmiş formlara sahip olmaları ile iz elementlerin düşük oksijen koşulları altında daha güçlü bir şekilde işleyen Mn/Fe döngüsü, organik karbon yüzeylerinin artması ve öksinik koşullar altındaki su kolonunda ya da sediman redoks sınırında H₂S varlığı gibi süreçlerden

etkilenmesi belirtilmiştir (Pratt ve Davis 1992, Calvert ve Pedersen 1993, Morse ve Luther 1999, Algeo ve Maynard 2004).

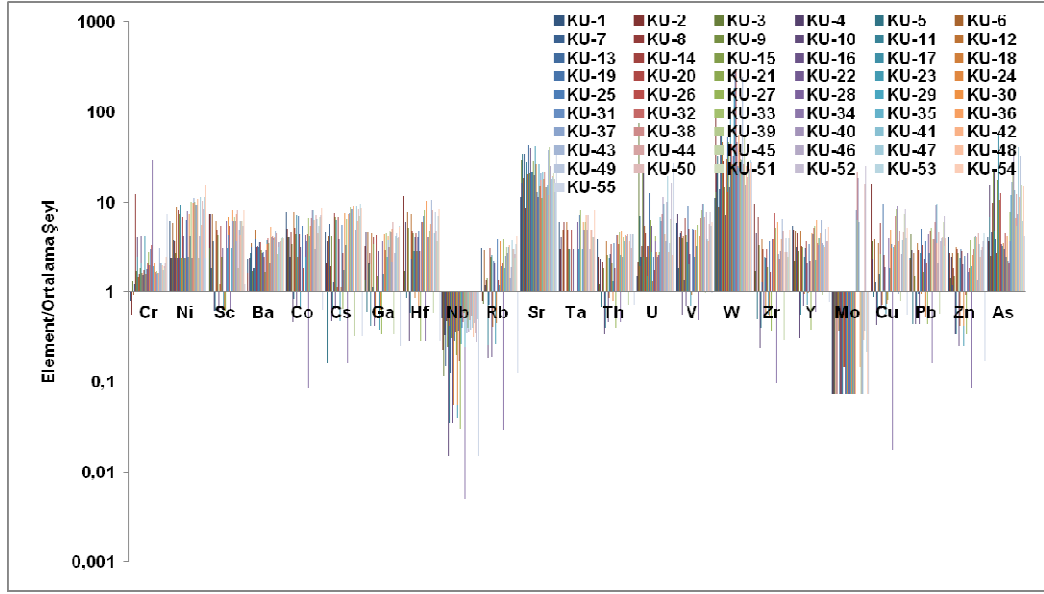
Denizel sedimanlardaki iz element zenginleşmeleri altı farklı kaynağa bağlı olabilmektedir (Nijenhuis vd. 1999):

- 1.2 Diyajenez boyunca super ya da subjacent sedimanlar
- 2.2 Hidrotermal girdi
- 3.2 Eoliyen girdi
- 4.2 Fluvial girdi
- 5.2 Suboksik şelf ve yamaç sedimanları
- 6.2 Deniz suyu

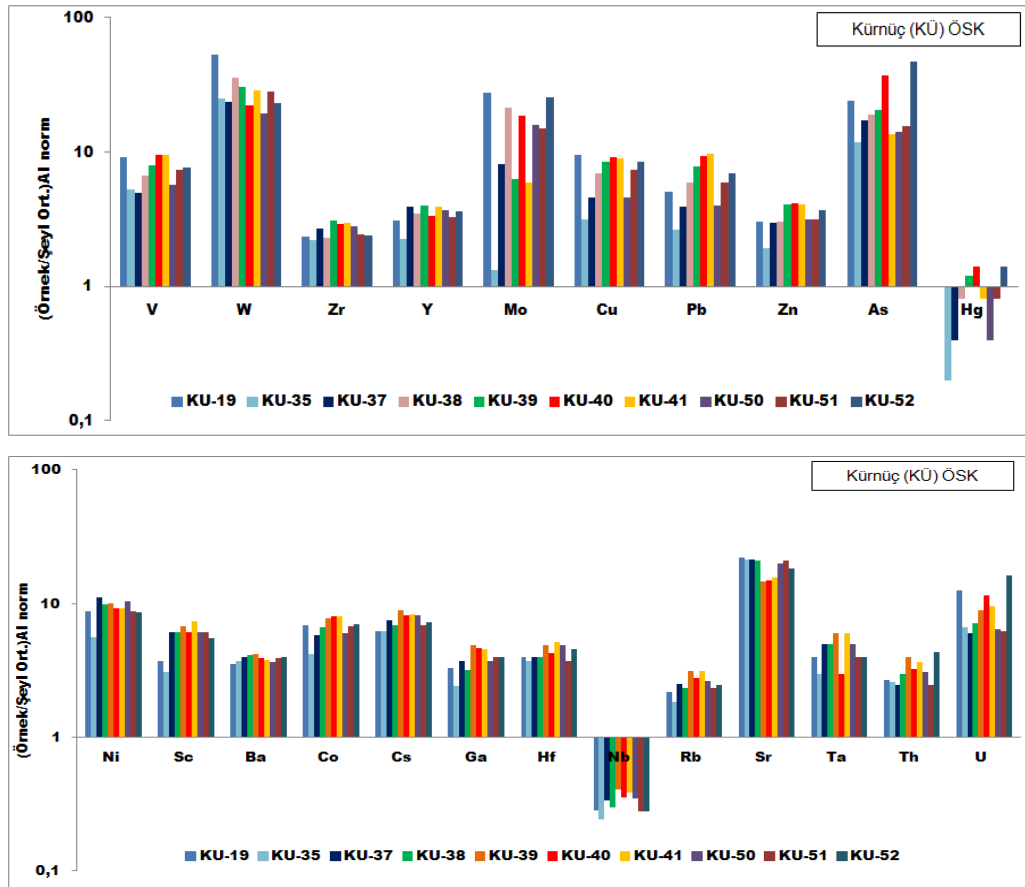
Çoğu iz elementler mikro besinlerdir ve planktonların bünyesinde yüksek konsantrasyonlara ulaşabilirler (Zn, Ni, Cd, Co) (Brumsack 2006). Depolanma ortamının oksijen miktarı ve organik maddenin birikim oranı sedimanlardaki element zenginleşmelerini kontrol eden faktörlerdir (McManus vd. 2005). Çoğu iz element ise sülfidler tarzında zenginleşir (Rosental vd. 1995a, Sundby vd. 2004, Zheng vd. 2000). Brongersma-Sanders vd. (1980), Calvert ve Price (1977, 1983) ve Calvert ve Morris (1977), yaptıkları çalışmalarda As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, U, V, Zn gibi iz elementlerin upwelling alanlarda karasal alanlara nazaran daha fazla zenginleşme eğiliminde olduklarını söylemişlerdir. V, U ve Mo sedimanlarda erken diyajenetik olarak zenginleşir. Kıtasal kabukta Tl, Re, Sb elementlerinin düşük bolluğa sahip olmaları zenginleşmenin diyajenetik ya da biyojenik olduğunu gösterir. Böning vd. (2004), Peru upwelling sistemindeki As, Mo, Re, Sb, U ve V gibi elementlerin zenginleşmesini bu elementlerin sudaki varlığına bağlamıştır. Bunun yanında aynı araştırmacı Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Tl ve Zn gibi elementlerin de biyolojik döngü içinde yer aldıklarını söylemiştir. Yapılan çalışmalarda Cd, Cu, Mo, Se, V ve Zn gibi elementlerin konsantrasyonlarının anoksik deniz suyunda oksijene göre daha düşük olduğu belirlenmiştir (Philipchuk ve Volkov 1974, Jacobs ve Emerson 1982, Collier 1985). Bu sıklıkla paleoüretkenlik göstergesi olarak kullanılır (Dehairs vd. 1980, Dymond vd. 1992, Warning ve Brumsack 2000).

Redoksa duyarlı ve sülfid oluşturan elementlerin çeşitli ortamlardaki sinsedimanter zenginleşmeleri oksijenle sınırlandırılmış taban suyu koşulları ile yakından ilişkilidir (Brumsack 1980, Jacobs vd. 1985, Brumsack 1986, Jacobs vd. 1987, Breit ve Wanty 1991, Hatch ve Leventhal 1992, Calvert ve Pedersen 1993, Piper 1994, Nijenhuis vd. 1998, Turgeon ve Brumsack 2006). Örneğin As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, U ve V gibi elementler indirgen koşullar altında sülfid olarak, demir sülfitlerle birlikte çökelme ile (Kremling 1983, Jacobs vd. 1985), sülfidize olmuş organik maddenin yıkanması şeklinde (Tribovillard vd. 2004) ya da diyajenez sırasında porfirinler gibi organometalik kompleksler olarak zenginleşir (Simoneit 1978). Redoksa duyarlı/sülfid oluşturan elementler, sedimanlardan çeşitli yollarla elde edilir. Örneğin, bazı elementler (Mo, U, V) erken diyajenez esnasında sedimanların içine girerken (Brumsack ve Gieskes 1983, Shaw vd. 1990, Turgeon ve Brumsack 2006), bazıları ise organik maddeye bağlanarak (Calvert vd. 1985, Brumsack 1986) ya da planktonlar aracılığıyla (Ag, Cd, Cu, N, ve Zn) serbest kalarak ve organik maddenin de bozulması ile sedimanların içine girer (Boyle vd. 1976, Bruland 1980-1983, Turgeon ve Brumsack 2006). Co, sülfidik koşullar altında kararlı sülfidler şeklinde bulunurken (Luther 1991, Huerta-Diaz ve Morse 1992, Turgeon ve Brumsack 2006), deniz suyunda ve sedimanlarda Mn ile benzer davranır (Knauer vd., 1982; Bruland, 1983; Turgeon ve Brumsack, 2006), bundan dolayı Co indirgen koşullar altında sedimanlardan serbest kalabilir (Heggie ve Lewis 1984, Turgeon ve Brumsack 2006).

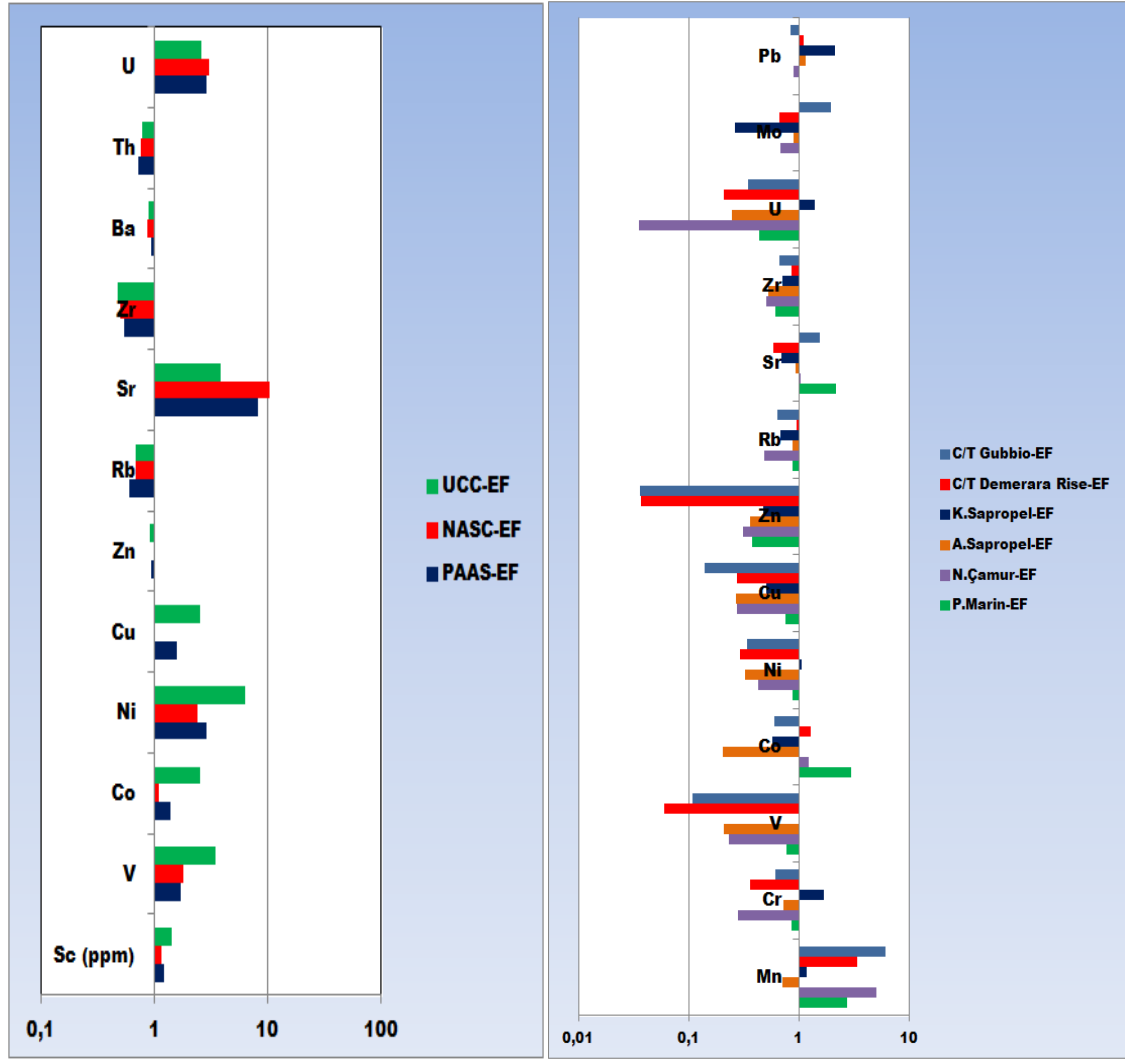
Çalışma alanı kayaçlarında yapılan element zenginleşmesi çalışmalarının sonucunda Kürnüç ÖSK'sına ait tüm kayaç örneklerinin ortalama şekilde göre Cr, Ni, Ba, Sr, Ta, U, W ve As elementlerince zenginleştiği, Nb ve Mo elementlerince yitime uğradığı belirlenmiştir. Sc, Co, Cs, Ga, Hf, Rb, Th, V, Zr, Y, Cu, Pb ve Zn elementlerinin ise hem zenginleşmelerinin hem de tüketilmelerinin söz konusu olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.18). Kürnüç ÖSK'sında elementlerin çoğunda görülen zenginleşmelerin sebebi çalışma alanı kayaçlarının ortalama şekilde göre organik madde bakımından zengin olmaları ve aynı zamanda ortalama şekilde göre biraz daha kısıtlı oksijenin (disoksik) bulunduğu koşullar altında depolanmış olmalarıdır.



Şekil 7.18 Küçük ÖSK'sına ait kayaçların ortalama şeyle göre iz element zenginleşmeleri



Şekil 7.19 Küçük ÖSK'ına ait organik maddece zengin kayaçların ortalama şeyle göre iz element zenginleşmeleri



Şekil 7.20 Kümnüç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların PAAS, NASC, UCC, C/T Gabbio, C/T Demerara Rise, Karadeniz Sapropelleri, Akdeniz Sapropelleri, Namibya Çamurları ve Peru Margin ortamlarına göre iz element zenginleşmeleri

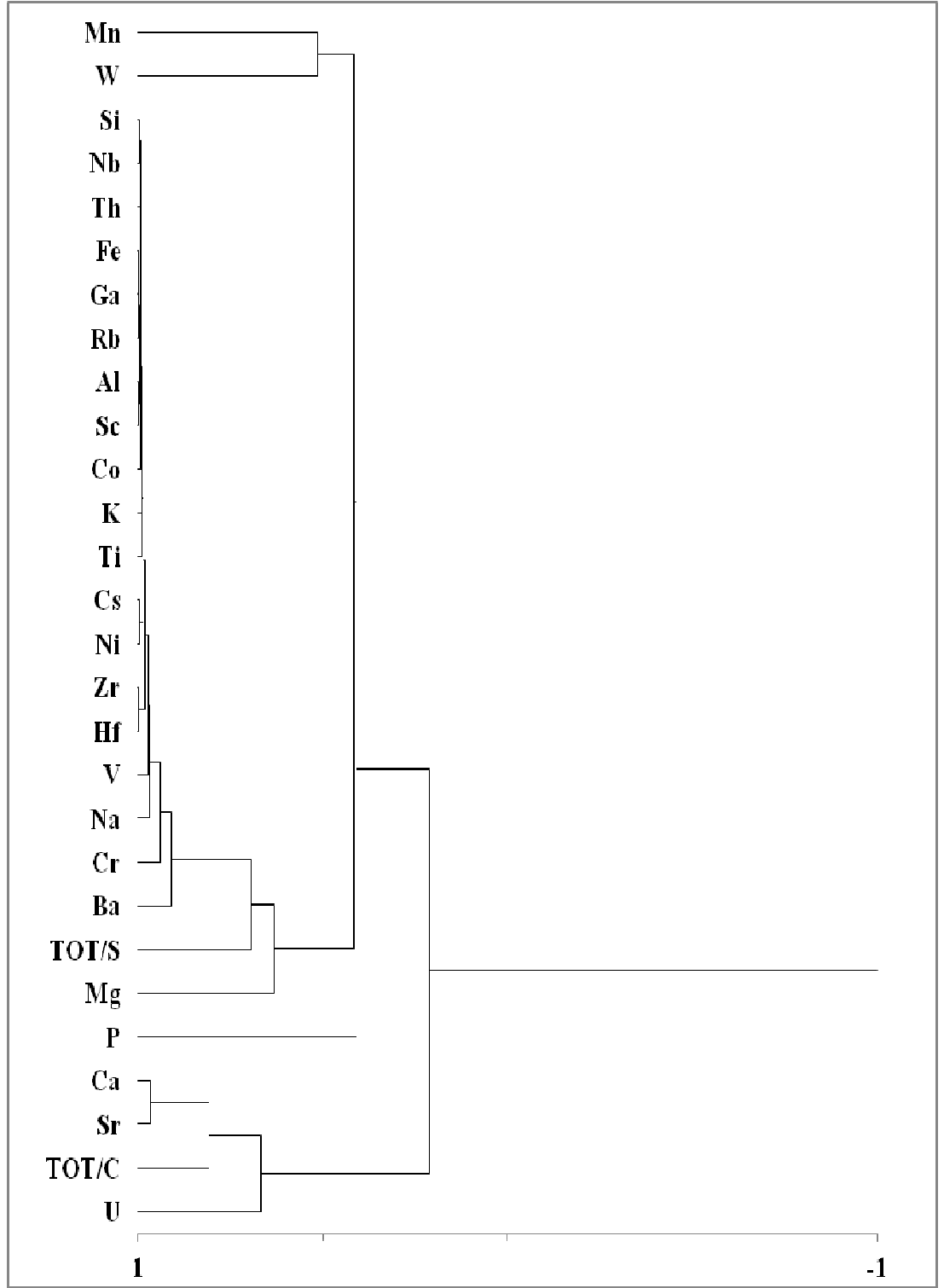
Çalışma alanı bitümlü kayaçları iz element zenginleşmeleri bakımından incelendiğinde ortalama şöyle göre V,W, Zr, Y, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Ni, Sc, Ba, Co, Cs, Ga, Hf, Rb, Sr, Ta, Th ve U elementlerince zenginleşmiş oldukları, buna karşın Hg ve Nb bakımından tüketildikleri belirlenmiştir (Şekil 7.19). Aynı şekilde organik maddece zengin kayaçlar element zenginleşmeleri bakımından UCC, PAAS ve NASC gibi ortamlarla kıyaslandığında U, Sr, Cu, Ni, Co, V ve Sc bakımından zenginleştikleri, C/T Gabbio, C/T Demerara Rise, Karadeniz Sapropelleri, Akdeniz Sapropelleri, Namibya Çamurları

ve Peru Margin ortamlarıyla kıyaslandığında ise çalışma alanı kayaçlarının neredeyse tüm elemanlar bakımından tüketilmiş olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.20).

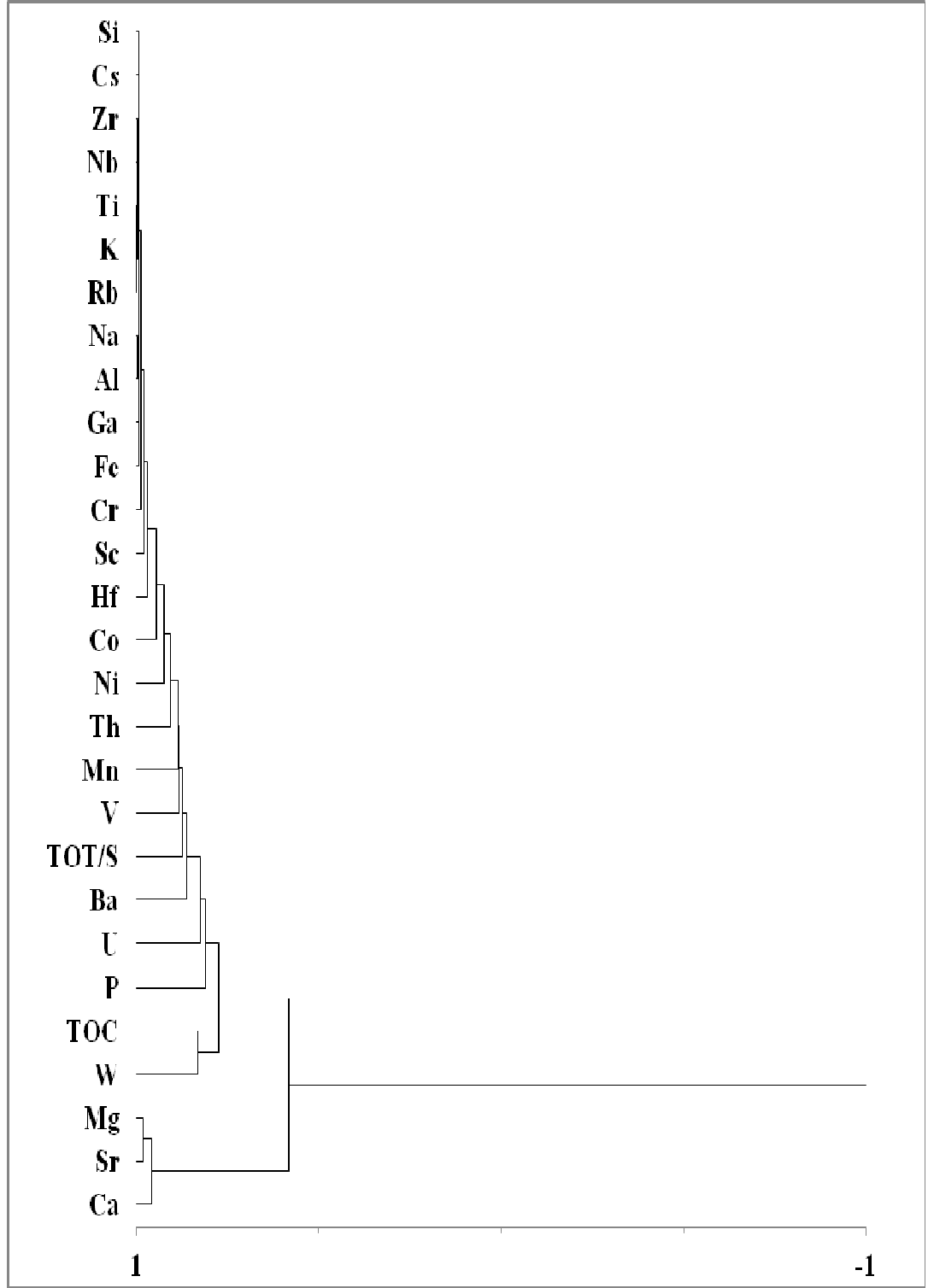
Kürnüş ÖSK'sı kayaçlarının tüm kayaç ve organik maddece zengin kayaçlarının içerdikleri iz elementlerin korelasyon tabloları ve cluster analizleri sırası ile Şekil 7.21, Şekil 7.22 ve Çizelge 7.7 ile Çizelge 7.8'de sunulmuştur. Kürnüş ÖSK'sının tüm kayaç örneklerinde belirlenen korelasyon verileri değerlendirildiğinde klastik kökeni temsil eden Ni'in Sc ($r=0,760$), Ba ($r=0,624$), Co ($r=0,859$), Cs ($r=0,913$), Ga ($r=0,815$), Nb ($r=0,743$), Rb ($r=0,849$), Th ($r=0,764$) gibi iz elementler ve aynı şekilde klastik kökeni temsil eden Si ($r=0,714$), Al ($r=0,756$), Fe ($r=0,827$) ve K ($r=0,671$) ana elementleriyle yüksek pozitif korelasyonları dikkati çekmektedir. Ni'in Sr ($r=-0,602$) iz elementi ve Ca ($r=-0,774$) ana elementi ile belirlenen yüksek negatif ilişkisi bu elementlerin Ni'in aksine denizel kökeni temsil ettikleri söylenebilir. Bu ilişkiler cluster diagramlarında daha açık görülmektedir. Cluster diagramında Ca, Sr, TOT/C ve U'un bir grup oluşturduğunu ve bu elementlerle TOT/C'un aynı kökenden (denizel) geldiklerini klastik kökeni temsil eden diğer grupla ters hareket ettiklerini göstermektedir. Aynı şekilde denizel kökenin temsilcisi olan Sr elementinin karasal kökeni temsil eden Ni ($r=-0,602$), Sc ($r=-0,826$), Co ($r=-0,769$), Cs ($r=-0,681$), Ga ($r=-0,826$), Hf ($-0,675$), Nb ($r=-0,800$), Rb ($r=-0,782$), Th ($r=-0,717$) ve Zr ($r=0,682$) iz elementleri ve Si ($r=-0,818$), Al ($r=-0,840$), Fe ($r=-0,815$), Na ($r=-0,700$), K ($r=-0,694$) ve Ti ($r=-0,838$) ana elementleriyle yüksek negatif ilişkide olması beklenen bir durumdur (Şekil 7.20, Çizelge 7.7).

Kürnüş ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayaçlarda da korelasyon ve cluster analizleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.21 ile Çizelge 7.8'de verilmiştir. Korelasyon analizlerine göre organik maddece zengin kayaçlarda tüm kayaç örneklerinde belirlenen korelasyonlardan farklı olarak Mg ile Ca ($r=0,844$) ve Sr ($r=0,910$) arasında yüksek bir pozitif ilişki gözlenmiştir (Çizelge 7.8). Elde edilen sonuçlar cluster analizlerinde de değerlendirildiğinde Mg ile Sr ve Ca'un bir grup oluşturdukları ve klastik kökeni temsil eden grupla ters ilişkide oldukları gözlenmektedir (Şekil 7.21). Yine tüm kayaç analizlerinden farklı olarak organik maddece zengin kayaçlarda Ni ile Cr ($r=0,696$) arasında pozitif bir ilişki belirlenmiştir.

Bu ilişki Ni ve Cr'un aynı kökenden geldiklerini göstermektedir. Organik maddece zengin kayalarda Fe ile TOT/S arasındaki $r=0,596$ 'lık korelasyon demirin kükürtlü bileşiklerinden olan pirit ve markazitin varlığına işaret edebilir. Organik maddece zengin örneklerde de tüm kaya örneklerinde olduğu gibi Sr elementinin karasal kökeni temsil eden Cr ($r=-0,645$), Co ($r=-0,754$), Cs ($r=-0,829$), Ga ($r=-0,859$), Hf ($r=-0,720$), Nb ($r=-0,751$), Rb ($r=-0,834$), Th ($r=-0,752$) ve Zr ($r=0,808$) iz elementleri ve Si ($r=-0,814$), Al ($r=-0,835$), Fe ($r=-0,781$), Na ($r=-0,746$), K ($r=-0,796$) ve Ti ($r=-0,807$) ana elementleriyle yüksek negatif ilişkide olduğu belirlenmiştir. Genellikle denizel kökeni temsil eden bu elementin karasal kökeni temsil eden diğer elementlerle negatif ilişkide olması beklenen bir durumdur.



Şekil 7.21 Kürnüş ÖSK' sına ait tüm kaya kluster grafiği



Şekil 7.22 Kürnüş ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların kluster grafiği

Çizelge 7.7 Kü rnü ç ÖSK’ sına ait tüm kaya iz element korelasyon tablosu

	Cr	Ni	Sc	Ba	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Th	U	V	W	Zr	TOT/C	TOT/S	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn
Cr	1,000	0,407	0,502	0,433	0,466	0,365	0,450	0,650	0,661	0,441	-0,552	0,499	-0,186	0,324	0,516	0,600	-0,353	0,162	0,670	0,474	0,468	-0,099	-0,473	0,387	0,335	0,678	-0,026	0,128
Ni		1,000	0,760	0,624	0,859	0,913	0,815	0,436	0,743	0,849	-0,602	0,764	-0,135	0,608	-0,240	0,351	-0,187	0,352	0,714	0,756	0,827	0,317	-0,774	0,527	0,671	0,597	-0,077	-0,088
Sc			1,000	0,506	0,876	0,801	0,951	0,772	0,910	0,880	-0,826	0,861	-0,183	0,756	-0,053	0,750	-0,474	0,236	0,895	0,965	0,941	0,190	-0,875	0,783	0,843	0,919	0,047	0,148
Ba				1,000	0,524	0,606	0,532	0,463	0,614	0,551	-0,221	0,672	-0,361	0,319	0,147	0,344	-0,119	0,450	0,611	0,525	0,476	0,038	-0,541	0,388	0,400	0,457	-0,007	0,013
Co					1,000	0,854	0,910	0,601	0,814	0,862	-0,769	0,793	-0,064	0,817	-0,124	0,563	-0,213	0,302	0,845	0,889	0,901	0,348	-0,918	0,708	0,741	0,772	-0,006	-0,022
Cs						1,000	0,883	0,454	0,786	0,906	-0,681	0,814	-0,174	0,711	-0,265	0,386	-0,218	0,342	0,775	0,810	0,866	0,423	-0,857	0,561	0,744	0,648	-0,078	-0,163
Ga							1,000	0,682	0,906	0,940	-0,826	0,871	-0,205	0,767	-0,157	0,641	-0,440	0,256	0,893	0,962	0,980	0,273	-0,907	0,712	0,873	0,863	0,064	0,013
Hf								1,000	0,836	0,594	-0,675	0,748	-0,269	0,457	0,464	0,975	-0,628	0,270	0,849	0,806	0,643	-0,100	-0,657	0,782	0,604	0,917	0,126	0,285
Nb									1,000	0,900	-0,800	0,927	-0,260	0,615	0,173	0,780	-0,587	0,272	0,940	0,911	0,899	0,101	-0,826	0,686	0,824	0,933	0,099	0,089
Rb										1,000	-0,782	0,894	-0,217	0,648	-0,178	0,536	-0,465	0,246	0,838	0,879	0,951	0,260	-0,832	0,544	0,901	0,782	0,126	-0,068
Sr											1,000	-0,717	0,194	-0,689	-0,022	-0,682	0,437	-0,058	-0,818	-0,840	-0,815	-0,117	0,770	-0,700	-0,694	-0,838	-0,071	0,083
Th												1,000	-0,235	0,617	0,064	0,679	-0,448	0,414	0,867	0,876	0,854	0,120	-0,802	0,678	0,775	0,829	0,086	0,079
U													1,000	0,135	-0,100	-0,240	0,265	-0,034	-0,243	-0,237	-0,152	0,378	0,071	-0,192	-0,232	-0,257	0,112	0,283
V														1,000	-0,145	0,465	0,011	0,203	0,705	0,749	0,731	0,459	-0,857	0,685	0,546	0,642	-0,150	0,011
W															1,000	0,475	-0,196	0,062	0,226	-0,009	-0,206	-0,400	0,047	0,182	-0,184	0,237	-0,003	0,231
Zr																1,000	-0,645	0,196	0,819	0,788	0,600	-0,103	-0,631	0,809	0,583	0,907	0,109	0,312
TOT/C																	1,000	0,162	-0,489	-0,502	-0,467	0,114	0,249	-0,302	-0,593	-0,632	-0,360	-0,201
TOT/S																		1,000	0,288	0,273	0,214	0,052	-0,313	0,321	0,119	0,193	-0,165	0,232
Si																			1,000	0,932	0,854	0,203	-0,918	0,774	0,768	0,934	0,042	0,070
Al																				1,000	0,926	0,173	-0,899	0,849	0,829	0,929	0,083	0,084
Fe																					1,000	0,294	-0,873	0,628	0,905	0,843	0,092	0,029
Mg																						1,000	-0,506	0,001	0,266	0,041	-0,222	-0,239
Ca																							1,000	-0,726	-0,755	-0,805	0,072	0,036
Na																								1,000	0,456	0,805	-0,051	0,180
K																									1,000	0,769	0,191	0,065
Ti																										1,000	0,116	0,177
P																											1,000	0,230
Mn																												1,000

Çizelge 7.8 Kürnüç ÖSK' sına ait organik maddece zengin kayaçların iz element korelasyon tablosu

[illegible]

7.2 Element Zenginleşmelerinin Kaynağı

Çalışma alanı örneklerinde zenginleşme gösteren elementlerin kökenlerinin belirlenmesinde Brumsack (2006)'ın çalışmasından yararlanılmıştır.

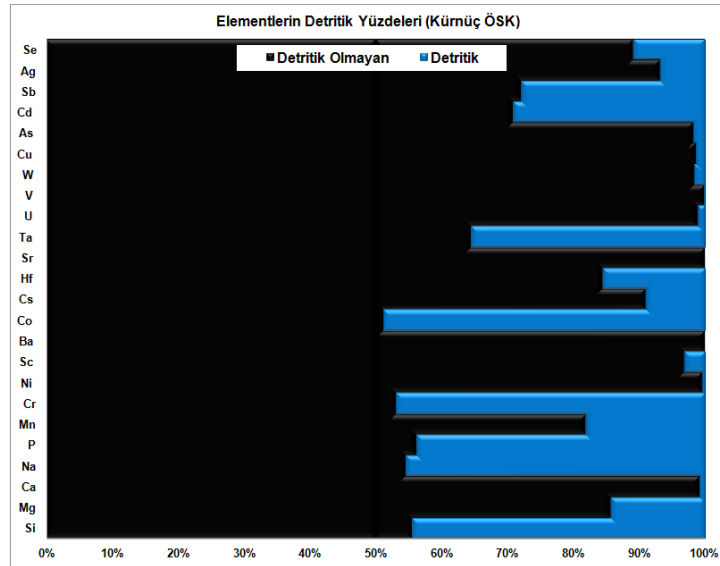
$$IE_{\text{detritik olmayan}} = IE_{\text{örnek}} - Al_{\text{örnek}} (IE/Al)_{\text{şeyl}}$$

Bu hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelde 7.9'da verilmiş, bu sonuçlar kullanılarak çizilen elementlerin detritik ve detritik olmayan kökenlerini gösteren grafik ise şekil 7.23'de gösterilmiştir. Şekil 7.23 incelendiğinde elementlerin hepsi için detritik olmayan kökene sahip kısımlarının % 50'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Si, Na, P, Cr ve Co elementinin detritik kökeninin % 40'ın üzerinde olduğu, Mg, Mn, Hf, Cd ve Sb detritik kökene işaret eden kısmının % 20 ile % 30 arasında olduğu, diğer elementlerinse detritik kökene işaret eden kısımlarının % 10'dan az olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.23). Diğer bir deyişle bu elementlerin detritik olmayan kısım olarak adlandırılarak deniz suyundan (organik+sülfür) geldiği söylenebilir. Kürnüç ÖSK' sında özellikle Ca, Mg, Ni, Sr, Ba, As, V, W ve Cu elementlerinin detritik olmayan kökenin daha baskın olduğu belirlenmiştir. Bu verilere göre genellikle detritik kökene işaret eden Ni, Cu gibi elementlerin detritik olmayan kökeninin baskılığı çalışılan örneklerin ortalama şeyle oranla yüksek zenginleşmeler sergilemelerinin nedenini ortaya koymaktadır.

Kürnüç ÖSK'sına ait kayaçlarda zenginleşen elementlerin kaynaklarının detritik olmayan ve detritik kökene sahip oldukları belirlenmiştir. Çalışma alanımızda zenginleşen ve detritik olmayan kökene sahip elementlerin kaynağı deniz suyudur. Detritik kökenli elementlerin kaynağı ise akarsuların geçtikleri güzergahlar boyunca kayaçları çözerek bünyelerine aldıkları elementler ile rüzgarların taşıması sonucu depolanma ortamlarına getirilmiş elementler olduğu söylenebilir (Sarı vd. 2008).

Çizelge 7.9 Kürnüç ÖSK’ sına ait örneklerin detritik – detritik olmayan miktarları (%)

	Kürnüç ÖSK Ortalama		
	Toplam	Detritik olmayan	Detritik
Si	3,948	0,437	3,511
Mg	1,950	1,391	0,559
Ca	36,976	36,281	0,695
Na	0,319	0,029	0,290
P	0,041	0,005	0,036
Mn	0,068	0,043	0,024
Cr	0,003	0,0001	0,002
Ni	29,665	29,371	0,293
Sc	3,001	2,805	0,196
Ba	205,850	205,740	0,110
Co	3,417	0,083	0,083
Cs	0,907	0,744	0,163
Hf	0,519	0,357	0,162
Sr	1394,621	1394,306	0,315
Ta	0,179	0,051	0,128
U	4,425	4,326	0,099
V	27,603	27,444	0,159
W	11,843	11,438	0,404
Cu	6,4162	6,238	0,177
As	12,761	12,272	0,488
Cd	0,115	0,048	0,067
Sb	0,128	0,056	0,071
Ag	0,113	0,097	0,015
Se	0,617	0,482	0,134



Şekil 7.23 Çalışma alanı örneğine ait elementlerin detritik-detritik olmayan yüzde miktarları(Brumsack,2006)

8. DEPOLANMA ORTAMI REDOKS PARAMETRELERİ

Redoksa duyarlı iz element konsantrasyonları ya da oranları güncel ve yaşlı sedimanlarda depolanma ortamının redoks koşullarını yansıtan veriler olarak kullanılmaktadır (Calvert ve Pedersen 1993, Jones ve Manning 1994, Wignall 1994, Criusius vd. 1996, Dean vd. 1997-1999, Yarincik vd. 2000, Morford vd. 2001, Pailler vd. 2002, Algeo ve Maynard 2004). Aynı zamanda tüm kayada paleoredoks koşulları çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. (Jones ve Manning 1994, Mongenot vd. 1996, Alberdi-Qenolet ve Tocco 1999). Cd, Cu, Mo, Re, U ve V gibi iz elementler depolanma ortamı redoks koşullarının zaman içinde nasıl değiştiği hakkında önemli ipuçları sağlarlar (Nameroff vd. 2002, Crusius vd. 1996, Algeo ve Maynard 2004, Tribovillard vd. 2006). Paleoredoks koşulların belirlenmesinde kullanılan Ni, Co, Cu, Zn, V, Mo, Cr ve Ba, Cd, P gibi çeşitli elementlerin farklı davranışları bulunmaktadır (Şekil 8.1). Çeşitli güncel çalışmalarda, iz metal konsantrasyon verileri, su kütlesinin kimyasal gelişimini, derin sulardaki yeralma süresi ve anoksik tabanlı basenlerin sınırlanma derecesini içeren paleoortam parametrelerinin geniş alanını ilgilendiren bilgileri sunabilir (Algeo ve Maynard 2004, Algeo vd. 2007).

	Oksik	Anoksik, Sülfidik olmayan	Anoksik, zayıf sülfidik	Sülfidik
OM	kötü korunma	iyi korunma		çok iyi korunma, OM sülfidasyonu
Mo	MoO ₄ ²⁻			thiomolibdat (MoO _x S _{4-x} , x = 0-3)
Cd, Zn	Cd ²⁺ , Zn ²⁺		CdS, ZnS	
V	HVO ₄ ²⁻ H ₂ VO ⁴⁺	VO ²⁺ , VO(OH) ₃ ⁻ VO(OH) ₂	V ₂ O ₃ , V(OH) ₃	
Fe, Mn	Fe-/ Mn- (oksihidro)oksitler	Fe ²⁺ , Mn ²⁺	Fe ²⁺ , FeS Mn ²⁺	FeS ₂ , Mn ²⁺
P	Fe-(oksihidro)oksitler tarafından tutulan HPO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻		
Mavi: deniz suyunda çözünen, yeşil: sedimanda biriken				

Şekil 8.1 Oksik-anoksik, sülfidik olmayan-anoksik, zayıf sülfidik-sülfidik koşullar altında redoksa duyarlı/sülfid oluşturan elementler olan Mo, Cd, Zn, V, Fe, Mn ve P ve organik maddenin davranışları (März 2007)

Mo, Re, U ve V gibi iz elementler redoksa duyarlı olmaları sebebiyle farklı araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Pratt ve Davis 1992, Crusius vd. 1996, Dean vd. 1997). Çeşitli araştırmacılar depolanma ortamının paleoredoks koşullarını değerlendirmede Al ile normalize edilmiş element oranları (Calvert ve Pedersen 1993, Lyons vd. 2003, Algeo ve Maynard 2004) ile Ni/Co, V/Cr ve V/(V+Ni) gibi redoks ortam belirteci iz element oranlarını (Hatch ve Leventhal 1992, Jones ve Manning 1994, Rimmer 2004) kullanmıştır.

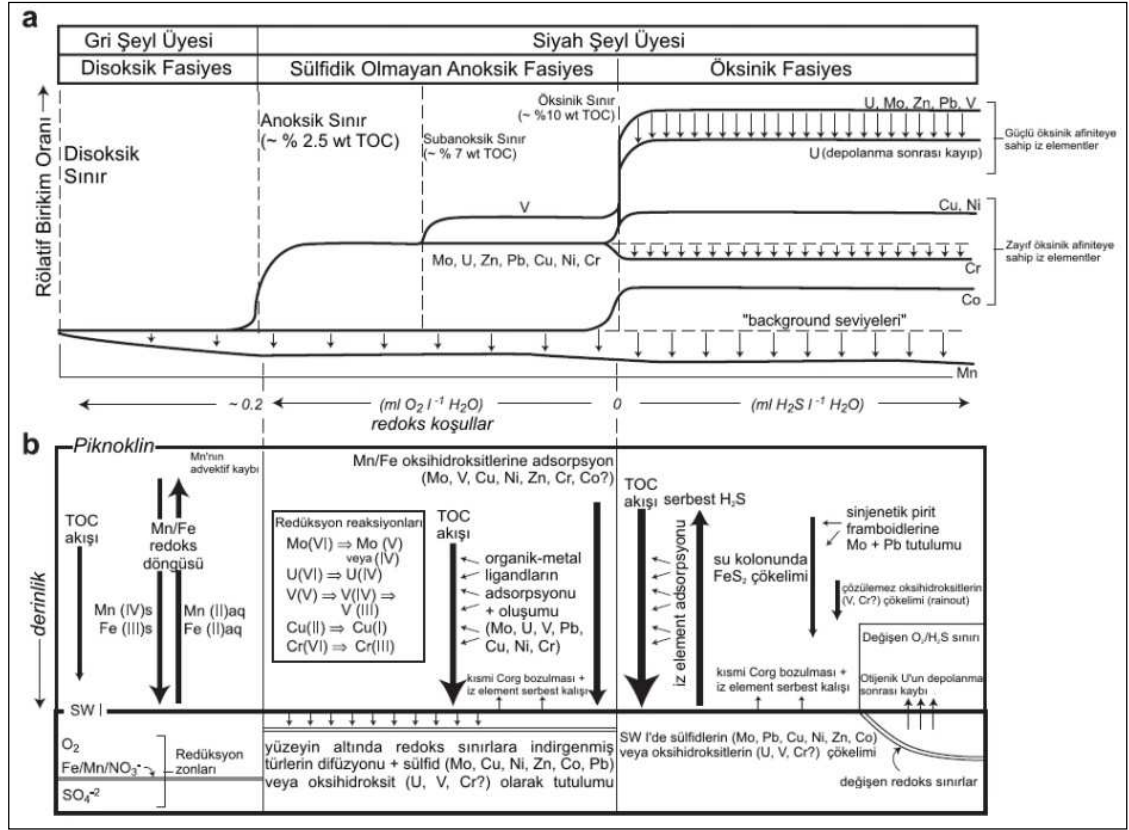
Güncel çalışmalarda, taban suyu oksijen koşulları ya da biyolojik üretkenlikte geçmişte meydana gelen değişiklikleri tahmin etmek için V, Mo, U, Re ve Cd gibi redoksa duyarlı iz metallerin konsantrasyonlarındaki değişimleri kullanılmaktadır. Sedimanlarda belirli iz elementlerin birikimi direkt veya dolaylı olarak redoks durumundaki değişim (Re ve U gibi) ve/veya redoks çeşitliliği tarafından kontrol edilmektedir (Mo gibi). Bazı elementler ise (Cd gibi) sulu çözeltilerde kararlı tek değerliğe sahiptir ve ancak çözülmüş sülfid varlığında çökebilirler. Anoksik/sülfidik sedimanlarda, özel redoks koşulları altında Mo gibi metallerin zenginleşmesi paleoortamsal işaretçi olarak kullanılabilir (Rosenthal vd. 1995b, Crusius vd. 1999, Dean vd. 1999, Yarincik vd. 2000, Adelson vd. 2001, Pailler vd. 2002, Ivanochko ve Pedersen 2004; McKay vd., 2007). İz metallerin paleoişaretçi olarak kullanılmaları bu metallerin jeokimyasal davranışlarının anlaşılmasını gerektirmiştir (McKay vd. 2007) ve bu metaller çeşitli araştırmacılar tarafından gerek Karadeniz gibi anoksik ortamlarda gerekse kıtasal kenar ortamlarında çalışılmıştır (Calvert 1990, Jones ve Manning 1994, Dean vd. 1997-1999, Yarincik vd. 2000, Crusius vd. 1996, Morford ve Emerson 1999-2001, Nameroff vd. 2002, Pailler vd. 2002, Sundby vd. 2004, McKay vd. 2007). İz elementler genellikle öksinik koşullar altında depolanan organik maddece zengin laminallı fasiyeslerde zenginleşme gösterirler ancak az da olsa organik maddece fakir, biyotürbasyona uğramış fasiyeslerde de zenginleşmeler görülebilir. Düşük oksijen koşulları altında indirgenen elementlerin organik asitlerle daha çabuk kompleksler oluşturması sülfidler veya çözülemez hidroksitler şeklinde çökelebilmelerini sağlayacaktır (Pratt ve Davis 1992, Calvert ve Pedersen 1993, Morse ve Luther 1999).

Belirli iz elementlerin (Re, U, Mo ve Cd) su kolonundan sedimana difüzyonu ve sedimandaki otijenik birikimi;

-depolandığı yerdeki redoks koşulları ve

-elementlerin redoks sınırı boyunca değişen jeokimyasal davranışları ile şekillenen gözenek suyu konsantrasyon değişimi ile kontrol edilmektedir (McKay vd. 2007). Genelde oksik zon ince (yani sık oksijen nüfuz derinlikleri) ve suboksik, anoksik redoks sınırları sık olduğunda, konsantrasyon değişimleri daha yüksektir ve su kolonundan sedimana akış artmıştır. Bu koşullar çoğunlukla, deniz tabanına organik madde akışı yüksek ve/veya taban suyundaki oksijen konsantrasyonu düşük olduğunda meydana gelmektedir. Alternatif olarak, redoks sınırları sabit kaldığı sürece, suboksik ve anoksik redoks sınırları derin ise, yüksek metal konsantrasyonlarının artması mümkün olabilir. Bu tür bir durumla yalnızca, sedimantasyon oranı oldukça düşük, buna karşın oksijen talebi yüksek olduğunda karşılaşılabilir (McKay vd. 2007). Depolanma ortamı redoks koşullarına birincil etki ettiği düşünülen taban suyu oksijen içeriğinin McKay vd., (2007)' nin çalışmalarına dayanılarak tek etken olmadığı, yapılan bu çalışmada sedimantasyon oranı ve biyotürbasyon derinliğinin redoks koşullarını kontrol eden başlıca faktör olduğu söylenebilir.

C-S-Fe ve C/S grafikleri ile Ni/Co, V/Cr ve V/(V+Ni) gibi element oranları depolanma ortamı redoks koşullarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Dean ve Arthur 1989, Arthur ve Sageman 1994, Rimmer 2004). C_{org}/P_{tot} paleoüretkenlik yerine kullanılan bir orandır. Ayrıca C_{org}/P_{tot} oranı çoğu organik maddece zengin seviyenin anaerobik koşullar yerine disaerobik koşullar altında depolandığını göstermektedir (Föllmi vd. 2012). Disaerobik biyofasiyesler, indirgen bentik O_2 seviyelerini yansıtan ve bentik organizmaların yokluğu ile anaerobik biyofasiyeslerdeki birikimleri yansıtan iskelet veya iz fosil toplulukları ile karakterize edilmiştir (Rhoads vd. 1991, Wignall 1994). Sedimenter ortamlara ilişkin redoks sınıflama oksik, disoksik (veya suboksik) ve anoksik fasiyesleri içerir ve anoksik fasiyesler sülfidik olmayan ve sülfidik (öksinik) alt fasiyeslerine ayrılabilir (Şekil 8.2, Algeo ve Maynard 2004). Öksinik koşullar genellikle organik karbon, toplam sülfür ve iz elementlerin yüksek konsantrasyonlarda birikmesine neden olacaktır (Leventhal 1983, Arthur ve Sageman 1994, Wignall 1994).



Şekil 8.2 Redoksa duyarlı elementleri disoksik, anoksik, öksinik fasiyeslerdeki davranışları (Algeo ve Maynard 2004)

8.1 Redoksa Duyarlı İz Metaller

Çoğu araştırmacı iz elementleri paleodepolanma ortamları arasındaki farklılıkları belirlemek amacıyla kullanmışlardır (Breit ve Wanty 1991, Hatch ve Levental 1992, Jones ve Manning 1994, Tribovillard vd. 1994). Re, U ve Mo genellikle redoksa duyarlı iz elementler olarak bilinmekte ve paleoişaretçi olarak dikkat çekmektedir (Calvert ve Pedersen 1993, Rosental vd. 1995a, Crusius vd. 1996, Crusius ve Thomson 2000, Algeo ve Lyons 2006, Pattan ve Pearce 2009). Oksik ortamlarda bu elementler perrenat (ReO_4^-), uranil karbonat kompleks ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) ve molibdat (MoO_4^{2-}) olarak mevcuttur (Pattan ve Pearce 2009). Cd, U, Mo, V, Re, Cu gibi redoksa duyarlı iz elementler ise depolanma ortamının redoks koşullarının zaman içindeki değişimi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır (Nameroff vd. 2002). Redoksa duyarlı bu iz elementlerin güncel sedimanlardaki konsantrasyon değişimleri kullanılarak geçmiş redoks koşulları hakkında yorumlarda bulunulabilir (Thomson vd. 1993, Morford ve Emerson 1999,

Nameroff vd. 2002). Redoks koşullarda bu elementlerin davranışları Çizelge 8.1'deki gibi özetlenebilir.

Çizelge 8.1 Sedimanter depolanma ortamlarının redoks durumlarına bağlı iz elementlerin jeokimyası (Nameroff vd., 2002)

Element	Oksik deniz suyundaki oksidasyon durumu	Oksik deniz suyundaki çeşitlilik	Oksik deniz suyundaki dağılımı kontrol eden ana süreçler	İndirgen süreçlerde oksidasyon durumu	İndirgen ortamlardaki çeşitlilik	Sedimanlardaki birikmeyi kontrol eden ana süreçler
Cd	Cd(II)	$CdCl^+(aq)$	Besin döngüsü	Cd(II)	$CdS(s)$	Diyajenez sırasında organik maddenin serbest kalması. Bisülfid ile güçlü bileşikler. Olasılıkla serbest sülfid mikromiktarlarının varlığında çökelişi
Cu	Cu(II)	$CuCl^+(aq)$	Besin döngüsü süpürülme	Cu(II), Cu(I)	$CuS(s)$, Cu_2S	Diyajenez sırasında organik maddenin serbest kalması
Mo	Mo(VI)	$MoO_4^{2-}(aq)$	Kararlı davranış	Mo(V), Mo(VI)	$MoO_4^{2-}(aq)$, $MoS_2(s)$	Disemine sülfidler olarak çökelişi Sediman su arayüzeyinden çökeliş derinliğine kadar yayılma. Birikim için gerekli serbest sülfid. Mo-Fe-S karışımı olarak uzaklaştırma 0.1 mol/L sülfid de başlar. Direkt Mo-sülfid çökelişi 100 mol/L'nin üzerinde meydana gelir. Sediman su arayüzeyinden çökeliş derinliğine kadar yayılma. Yayılma mekanizması az oranda anlaşılmıştır
Re	Re(VII)	$ReO_4^-(aq)$	Kararlı davranış	Re(IV)	$ReO_2(s)?$, $ReS_2(s)?$	Sediman su arayüzeyinden çökeliş derinliğine kadar yayılma. Sediman su arayüzeyinden çökeliş derinliğine kadar yayılma.
U	U(VI)	$UO_2(CO_3)_3^{4-}(aq)$	Kararlı davranış	U(IV)	$Re_2S_7(s)?$ $UO_2(s)$	Taşınma kinetik faktörler tarafından kontrol edilir.
V	V(V)	$HVO_4^{2-}(aq)$, $H_2VO_4^-(aq)$	Neredeyse kararlı, muhtemelen bazıları besin döngüsü	V(IV), V(III)?	$VO^{2+}(aq)$, $VO(OH)_3^-(aq)$, $V(OH)_3(s)$	Sediman-su arayüzeyi yakınında Mn indirgenmesi ile (1 cm oksijen nüfuz ettigi), sedimanlardan V açığa çıkar. Sediman su arayüzeyinden çökeliş derinliğine kadar yayılma yoluyla anoksik sedimanlardaki birikim. İndirgenmiş V(IV) güçlü bir şekilde yıkanır.

Birçok çalışmacı redoksa duyarlı bu elementlerin (Cd, Cu, V, U, Re) anoksik koşullar altında zenginleştiklerini söylemiştir (Bertine ve Turekian 1973, Jacobs ve Emerson 1982, Colander vd. 1993, Calvert ve Pedersen 1993, Nameroff vd. 2002). Redoksa duyarlı iz elementlerin suboksik ortamlardaki davranışları ise tam olarak bilinmemektedir (Froelich vd. 1979, Murray vd. 1995, Van Geen vd. 1995, Rosenthal vd. 1995a-b, Rue vd. 1997, Nameroff vd. 2002).

8.1.1 Renyum

Renyum en çok kullanılan redoksa duyarlı iz elementlerden biridir ve depolanma ortamındaki paleoredoks koşulları hakkında bilgi verir. Renyum deniz suyunda yüksek miktarlarda bulunmaktadır (Pattan ve Pearce 2009).

8.1.2 Uranyum

Uranyum oksik ortamlarda kimyasal olarak reaktif olmayan uraniltrikarbonat türünün formunda çözünebilir U (VI) olarak bulunur (Calvert ve Pedersen, 1993). İndirgen koşullar altında U(VI)' dan U(IV)' e indirgenir ve UO_2 , U_3O_7 ya da U_3O_8 olarak çökelir veya sedimanların ya da kil minerallerinin yüzeyinde adsorblanabilir. (Mangini 1978, Barnes ve Cochran 1990, Klinkhammer ve Palmer 1991, Tribovillard vd. 2005, Pattan ve Pearce 2009). Rosental vd. (1995a) ve Chase vd. (2001) ötiyenik uranyumun buzul (glacial) sedimalarında zenginleştğini gözlemlemişlerdir (Pattan ve Pearce 2009). Sedimanlardaki uranyum zenginleşmesi taban suyundaki oksijen tüketilmesini, organik karbonun yüksek birikim oranını ya da bu iki faktörün kombinasyonunu gösterebilir (McManus vd. 2005).

8.1.3 Molibden

Molibden, renyum ile benzer davranışlar sergiler ve oksik ortamlarda konservatiftir (Collier 1985, Emerson ve Husted 1991, Barling vd. 2001, Pattan ve Pearce 2009). Deniz suyunda molibdat olarak ($Mo(VI)O_4^{2-}$) (Manheim ve Landgren 1978, Pattan ve Pearce 2009), indirgen ortamlarda ise tetratiomolibdat ($Mo(IV)S_4^{2-}$) olarak bulunur (Calvert ve Pedersen 1993, Emerson ve Husted 1991, Pattan ve Pearce 2009). Okyanuslarda var olan molibdenin esas kaynağı karasal malzemenin günlenmesi ve erozyonudur, ancak daha az miktarda molibden düşük sıcaklıklı hidrotermal bir girdiden de kaynaklanabilir (McManus vd. 2002, Pattan ve Pearce 2009). Mo sülfidik anoksik koşullar altında pirit birlikteliği ile, oksik koşullarda ise daha fazla Mn oksitlere ilgisiyle karakteristiktir (Ericson ve Helz 2000, Zheng vd. 2000, Algeo ve Maynard 2004, Algeo ve Lyons 2006, Tribovillard vd. 2008, Pattan ve Pearce 2009). Sedimanter olarak Mo zenginleşmeleri paleo-anoksikliğin göstergesi olarak kullanılabilir (Pattan ve Pearce 2009). Oksik pelajik sedimalarda Mo, sedimanter Mn-oksitlerle ilişkilidir (Morford ve Emerson 1999, Pattan ve Pearce 2009). Anoksik koşullar altında Mo sülfid birikimiyle sabitlenebilir (Bertine 1972), organik maddeyle ilişkili olabilir (Philipchuk ve Volkov 1974) ya da demir oksitler ve hümik maddeler tarafından ortamdan uzaklaştırılabilir

(Helz vd. 1996). Aynı zamanda Mo'in selenit mineralleriyle ilişkili olduğu da bilinmektedir (Ripley vd. 1990).

Molibden anoksik koşulların göstergesi olarak önerilmiştir (Dean vd. 1997) ve Mo' nin yüksek seviyeleri anoksik basenlerdeki kalıcı anoksik alanlar için rapor edilmiştir (Francois 1988). Mo H₂S'ün mevcut olduğu güncel indirgenmiş sedimanlarda yüksek zenginleşmeler gösterir. Örneğin Karadeniz sedimanları 2-40 ppm, Saanich Inlet sedimanları 50-125 ppm arasında Mo içerirler (Cruis vd. 1996). Bu miktarlar normal şeyl (2,6 ppm, Wedepohl 1971) ve siyah şeyllerden (10 ppm, Vine ve Tourtelot 1970) çok fazladır. Ayrıca bazı Pensilvaniyen yaşlı denizel siyah şeyllerde 1000 ppm'in üzerinde olan Mo içerikleri belirlenmiştir (Coveney ve Martin 1983, Coveney ve Glascock 1989).

8.1.4 Vanadyum

Oksik koşullarda Vanadyum V(V) vanadat oksianyonları olarak bulunur (Pattan ve Pearce 2009). Vanadat Fe-Mn oksihidroksitler tarafından adsorblanır (Calvert ve Piper 1984, Pattan ve Pearce 2009). İndirgeyici koşullarda V(V) V(IV)' e indirgenerek vanadil iyonlarını (VO²⁺) oluşturur (Pattan ve Pearce 2009). Denizel ortamlarda sedimanlarda yüzeyde tutunma şeklinde ya da organometalik kompleksler oluşturarak birikir (Emerson ve Huested 1991, Pattan ve Pearce 2009). Deniz suyunda nisbeten daha az reaktif olan vanadyum, anoksik koşullarda depolanan sedimanlarda daha fazla zenginleşme eğilimindedir (Temple ve Cave 1992, Pattan ve Pearce 2009).

8.1.5 Kadmiyum

Redoksa duyarlı diğer elementlerin (Mo, U, V ve Re) aksine, kadmiyum tek doğal olarak okside olmuş elementtir (Cd²⁺) (Pattan ve Pearce 2009). Oksik ortamlarda besin benzeri bir dağılım gösteren kadmiyum, sülfidik sedimanlarda zenginleşir (Pattan ve Pearce 2009).

8.1.6 Antimon ve Talyum

Denizel sedimanlarda Sb ve Tl'nin davranışı ayrıntılı çalışılmamış olmasına rağmen bu elementlerin redoksa duyarlı olduğu düşünülmektedir (Grzetic ve Zemmann 1993) ve genellikle suboksik/anoksik sedimanlarda zenginleştikleri belirlenmiştir (Brumsack 1980, Thomson vd. 1995, Pattan ve Pearce 2009). Talyum oksik ortamlarda kararlı davranmasının yanı sıra (Flegal ve Patterson 1985, Pattan ve Pearce 2009) pirit ve indirgenmiş maddelerle zenginleşir (Heinrichs vd. 1980, Brumsack 1980, Pattan ve Pearce 2009).

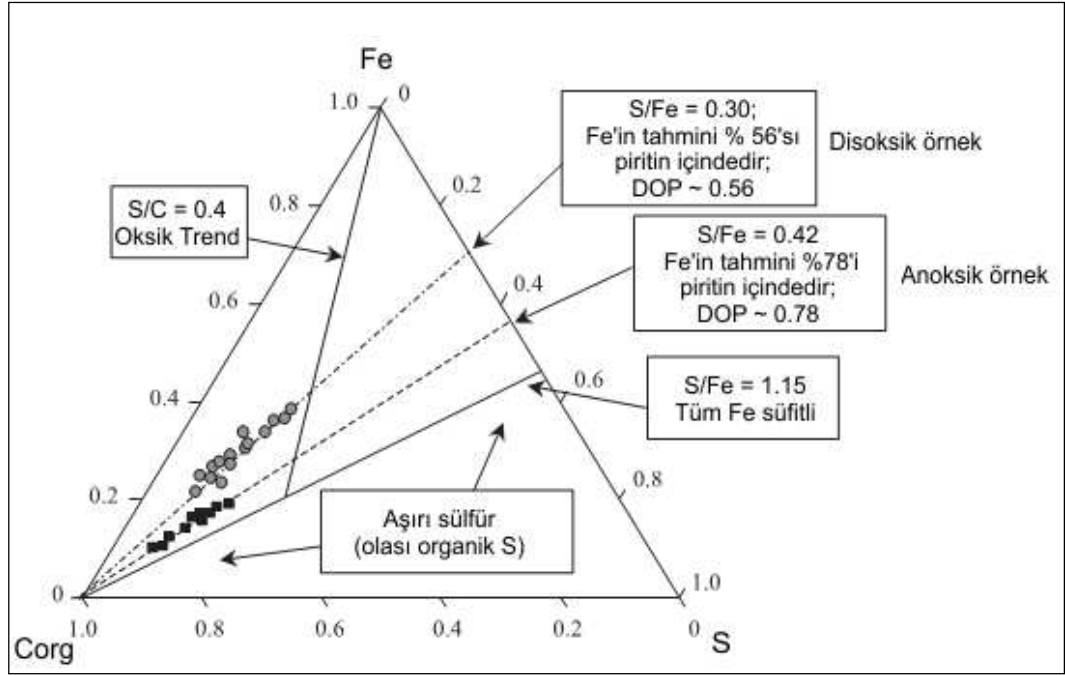
8.2 C-S ve C – S – Fe İlişkisi

C-S-Fe'in birbirleriyle olan ilişkisi ve depolanma ortamının redoks koşullarından nasıl etkilendikleri çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır (Berner ve Raiswell 1983, Leventhal 1983-1987, Raiswell ve Berner 1986, Raiswell vd. 1988, Arthur and Sageman 1994). Karbon-sülfür-demir ilişkisi sediman depolanmasındaki redoks koşulların belirlenmesinde yararlı bilgiler sunmaktadır (Şekil 7.3, Dean ve Arthur 1989, Arthur ve Sageman 1994). S/C grafikleri depolanma ortamının redoks koşullarının yorumlanmasında kullanılmıştır (Berner ve Raiswell 1984, Leventhal 1987). Leventhal (1983) indirgenmiş S/C değerlerinin öksinik koşullara işaret ettiğini (Beier ve Hayes 1989; Arthur ve Sageman 1994) ve bununla birlikte kükürt-karbon grafiğinde kükürt eksenindeki pozitif bir kesişmenin ve oksik denizel ortamları gösteren yaklaşık 0,4'lük S/C oranlarından yüksek oranların öksinik depolanma ortamlarını gösterdiğini belirtmiştir (Goldhaber ve Kaplan 1974, Berner ve Raiswell 1984, Arthur ve Sageman 1994). Fe-S arasındaki güçlü ilişki ortam koşullarının demirin sülfürlü mineralleri olan pirit ve markazitin depolanması için uygun olduğunu gösterir. Çalışma alanı kayaçlarında karbon ile kükürt arasındaki ilişkiler incelenmiştir (Şekil 8.6). Tüm kaya Fe-S grafiklerinde belirlenen korelasyon çok zayıf olmasına karşın, organik maddece zengin kayaçlarda Fe ve S arasında 0,56'lık orta bir korelasyon belirlenmiştir. Bu 0,56'lık korelasyon ortamda demirin sülfürlü bileşiklerinin varlığına işaret etmektedir. Çalışma alanı kayaçlarında yapılan XRD analizleri sonucunda belirlenen markazit minerali (Çizelge 7.3) ve ayrıca yapılan cevher mikroskobu çalışmalarında da belirlenen pirit ve markazit mineralleri (Şekil 7.4-7.5-7.6-7.7-7.8-7.9) bu verileri destekler

niteliktedir. Aynı zamanda çalışma alanı kayaçları TOC-Fe-S diagramında değerlendirildiğinde, kayaçlarımızın oksik-suboksik bir yönelim izledikleri görülmektedir (Şekil 8.4).

Çalışmamızda $C_{org} - S$ grafiği normal denizel ortamı öksinik ortamdan ayırt etmek için kullanılmıştır (Şekil 8.6). Depolanma boyunca yaygın redoks koşullarını yansıtan piritleşme derecesi (DOP), piritik demirin toplam reaktif demire (piritik demir+HCl-çözülebilir demir) oranıdır ve öksiniğe karşı anoksik depolanmalarda daha güvenilir bir indekstir (Raiswell vd. 1988). Piritleşme derecesi (DOP)'nin 0.42'den küçük olduğu koşullar oksik taban suyunu, 0.45-0.75 arasındaki değerler oksijence sınırlandırılmış taban suyu koşullarını (disoksik) ve DOP'un 0.75'den küçük olduğu değerler ise yaşam bulunmayan (öksinik) taban suyu koşullarını göstermektedir (Reiswell vd. 1988, Arthur ve Sageman 1994). Hatch ve Leventhal (1992) ise 0.67 ile 0.75 arasındaki değerlerin daha az güçlü tabakalı su kolonunu temsil ettiğini, 0.75'den büyük değerlerin ise güçlü tabakalanmış anoksik su kolonunu temsil ettiğini savunmuştur (Rimmer 2004). Dean ve Arthur (1989) ve Arthur ve Sageman (1994) piritleşme derecesine yaklaşımda bulunmak için Fe-S-C diyagramlarını kullanmışlardır (Şekil 8.3). Bu diyagramda normal denizel örnekler 0.4 S/C oranına eşdeğer bir doğruya düşer, tüm demirin reaktif ve piritik kükürtle birleşik oluşturduğu örnekler ise S/Fe oranı 1.15 olan doğru boyunca dizilir (Rimmer 2004).

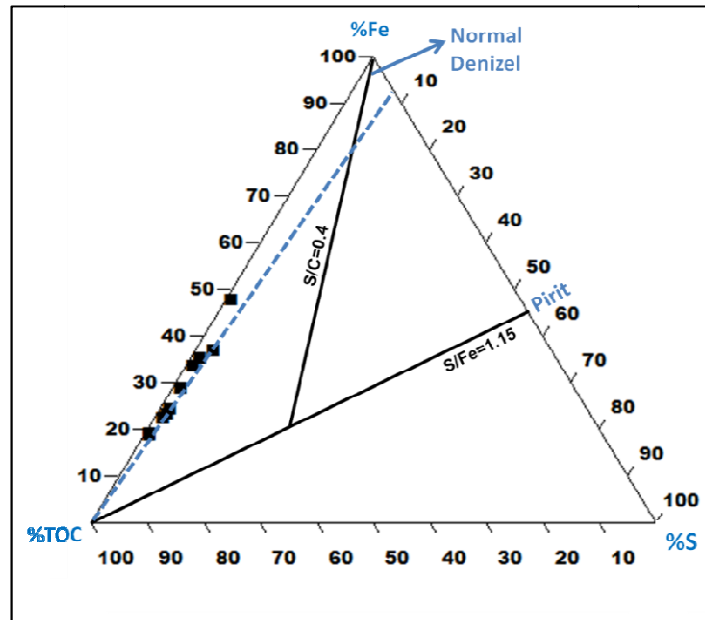
Çalışma alanına ait toplam kükürt değerleri 0,03 ile 0,24 arasında değişmektedir ve bu değerler 0,24 değerine sahip şeyl ortalamasına yakın değerlerdedir.



Şekil 8.3 Genel C_{org} -S-Fe ilişkisi (Dean ve Arthur 1989, Arthur ve Sageman 1994)

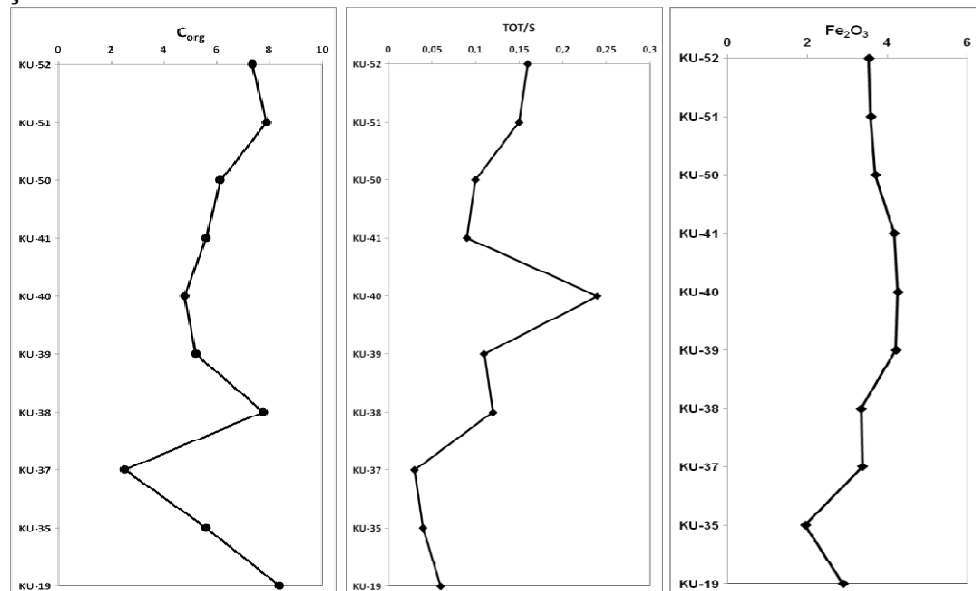
Çalışma alanı kayaçlarında C_{org} -S-Fe ilişkisi incelendiğinde ise, Kürnüç ÖSK'nın oksik-suboksik koşulları temsil ettiği belirlenmiştir (Şekil 8.4). Bu durumun nedeni incelenen örneklerin kükürt içeriklerinin düşük olmasıdır ve düşük kükürt miktarı depolanma ortamının tamamen indirgen yani anoksik ya da öksinik olmadığını, ortamda az da olsa kükürt varlığı depolanma ortam koşullarının disoksik olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda S ve C_{org} arasında da yüksek bir ilişki olmaması (Şekil 8.5-Şekil 8.6) depolanma ortamında kükürtün organik madde zenginleşmesini kontrol eden ana mekanizma olmadığını göstermektedir. Bu durumda çalışma alanı örneklerindeki organik madde zenginleşmesinin ana nedeni su kolonundaki dönemsel aşırı üretkenliktir. Yağışlı dönemlerde depolanma alanına akarsular tarafından taşınan oksijen ve besin (PO_4 , NO_3), fotik zondaki canlı yaşamını arttırmaktadır. Akarsuların ortama getirdikleri oksijen ve besinin kesilmesiyle, ortamda bulunan canlılar yaşamsal faaliyetleri için gerekli besin ve oksijen ihtiyacını karşılayamayarak toplu bir şekilde ölüyorlar. Sedimentasyon devam ederken organik maddenin bir kısmı kayba uğrayacaktır, ancak uygun sedimentasyon oranı söz konusu olduğunda organik maddenin üzeri örtülerek oksijenle irtibatı kesilecek ve organik maddenin

korunumu söz konusu olacaktır. Kürnüç ÖSK'sının örneklerinin depolanma ortamının düşük kükürt değerlerine rağmen organik maddece zenginleşmiş olmasının asıl nedeni bu şekilde açıklanabilir.

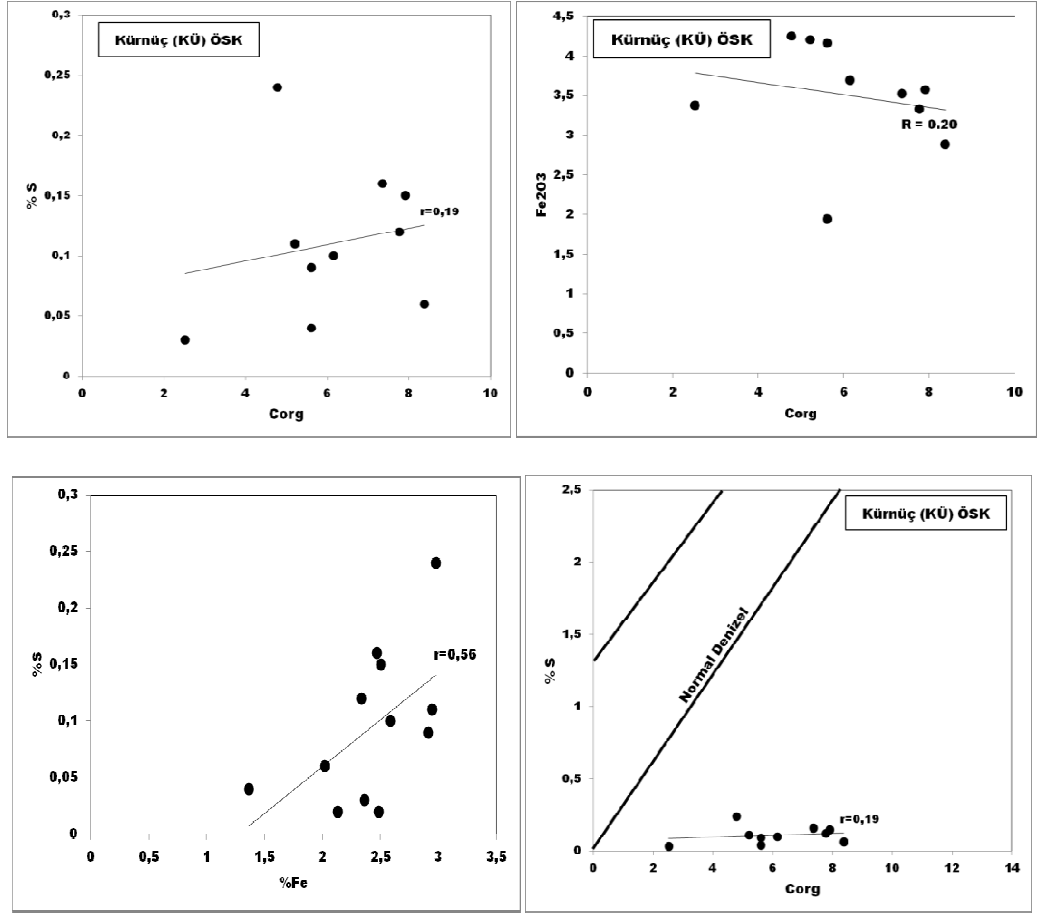


Şekil 8.4 Kürnüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin örneklerin TOC-Fe-S üçgen grafiği (Dean ve Arthur 1989, Arthur ve Sageman 1994)

Kürnüş ÖSK

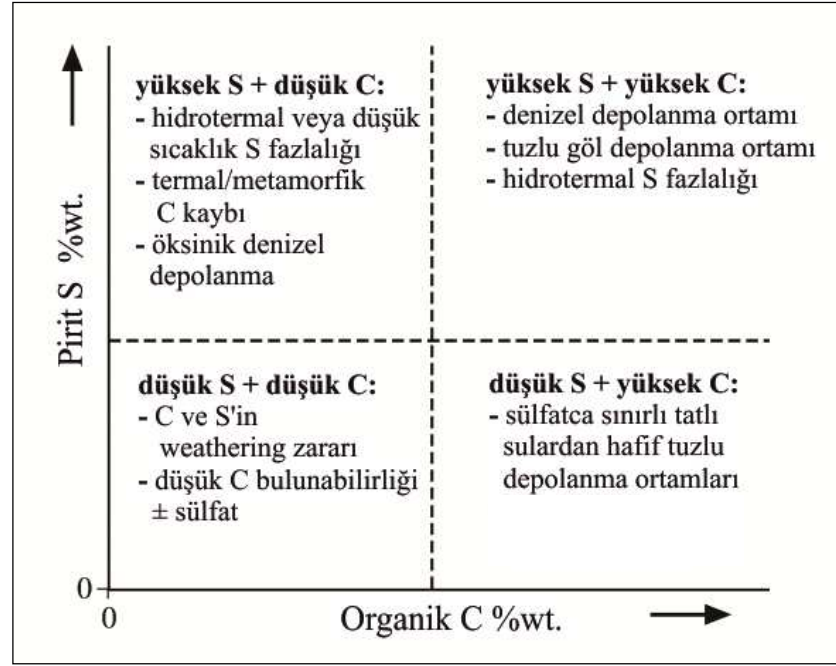


Şekil 8.5 Kürnüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin örneklerin C_{org}, TOT/S ve Fe₂O₃ grafikleri



Şekil 8.6 Kümnüç ÖSK'sına ait organik maddece zengin örneklerin C_{org} -%S, Fe_2O_3 - C_{org} , %S-%Fe ve %S- C_{org} grafikleri

Kümnüç ÖSK' sına ait örnekler Lyons vd. (2000) tarafından belirlenen S- C_{org} grafiğine göre değerlendirildiğinde, örneklerin %S değerinin oldukça düşük olması ve C_{org} 'un oldukça yüksek olması sebebiyle “düşük S+yüksek C” bölgesine düşme olasılığı yüksektir. Bu grafiğe göre depolanma ortamının sülfatça sınırlı tatlı sulardan, hafif tuzlu depolanma ortamlarına karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 8.7).



Şekil 8.7 Pirit S-C_{org} arasındaki genel ilişki (Lyons vd. 2000)

8.3 Depolanma Ortamının Redoks Koşulları

Organik karbon ve taban suyu oksijen konsantrasyonları, sedimanların redoks koşullarını belirler (Pattan ve Pearce 2009). Depolanma ortamının redoks koşulları su kolonundaki oksijen miktarına bağlı olarak oksik, disoksik veya anoksik/öksinik olabilir. Su kolonunda oksijen miktarının düşüşü ile, organik madde birikimi ve korunumunun artmasına bağlı olarak iz element çökelimleri de artış gösterecektir. Bununla birlikte değişken taban suyu redoks koşullarına bağlı olarak redoksa duyarlı element dağılımlarında da değişiklikler gözlenecektir (Calvert ve Pedersen 1993, De La Rocha 2004, Tribovillard vd. 2005, Challands vd. 2009, Petan ve Pears 2009). Mo, Ni, Co, Cu, V, U, Th ve Cr gibi iz elementler pek çok çalışmada paleoredoks koşulları değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır (Çizelge 7.19, Hatch ve Leventhal 1992, Jones ve Manning 1994, Algeo ve Maynard 2004, Rimmer vd. 2004). Ni ve V kökensel olarak klorofilden türeyen ve anaerobik koşullar altında korunan yüksek kararlı tatrapirrol yapıları (porfirin) meydana getirir (Lewan ve Maynard 1982). Ni/Co, V/Cr oranında olduğu gibi (Dill 1986) ortamın oksijen içeriğinin bir göstergesidir (Dypvik 1984).

Uzun süre anaerobik kořullara maruz kalmıř organik madde dűřűk tetrapireol ięerięine ve buna baęlı olarak da dűřűk Ni ve V ięerięine sahiptir (Rimmer 2004). Hatch and Leventhal (1992) $V/(V+Ni)$ oranlarının ۆksinik kořullar ięin 0.84'ten bűyűk, anoksik sular ięin 0.54-0.82 arasında, disoksik kořullar ięin 0.46-0.60 arasında olduęunu ۆnermiřtir. Vanadyum kil mineralleri yűzeyine adsorblanırken (Breit ve Wanty 1991), Cr' un ise sadece detritik fraksiyon ile iliřkili olduęu dűřűnűlűr (Dill 1986). Bu sebeple yűksek V/Cr deęerlerinin (>2) anoksik kořullara iřaret ettięi dűřűnűlűr (Rimmer 2004). Cr killerdeki Al yerdeęiřtirmesi boyunca sadece detritik fraksiyonla iliřkilidir (Jones ve Manning 1994) ve redoks kořullarından etkilenmez (Lo Monaco 2002). Jones ve Manning (1994) tarafından V/Cr oranı paleootam hakkında yorum yapabilmek ięin kullanılmıřtır. V/Cr oranı aynı zamanda farklı arařtırmacılar tarafından paleooksijenlenme kořullarının indeksi olarak da ۆnerilmiřtir (Dill 1986, Dill vd. 1988). Jones ve Manning (1994)'e gűre V/Cr oranının 2'den kűűűk olduęu durumlar oksik kořulları, 2 ile 4,25 arasında olduęu durumlar disoksik kořulları, 4,25'in yűzerinde olduęu durumlar ise suboksikten anoksięe kadar deęiřen redoks kořullarını iřaret etmektedir. Ni ve Co piritte bulunabilir, ancak yűksek Ni/Co oranlarının anoksik kořullarla iliřkili olduęu dűřűnűlűr (Jones ve Manning 1994). Jones ve Manning (1994) Ni/Co oranın 5'den kűűűk olduęu kořulların oksik, 5 ile 7 arasındaki kořulların disoksik ve 7'nin yűzerinde olduęu kořullarınsa suboksikten anoksięe kadar deęiřen ortam kořullarını iřaret ettięini ifade etmiřlerdir. Vanadyum tercihen anoksik ve anoksięe yakın sularda depolanmıř sedimanlarda zenginleřen redoksa duyarlı bir elementtir (Emerson ve Huested 1991, Wignall 1994, Kimura ve Watanabe 2001). V/Sc oranı 9,1' in altına olduęunda oksik, 9,1'in yűstűnde olduęundaysa indirgen ortamlara karřılık gelmektedir. Çeřitli arařtırmacıların yaptıkları çalıřmalardan derlenen paleoredoks ortam belirteci iz element oranları tablo řeklinde izelge 8.2'de verilmiřtir.

Çizelge 8.2 Paleoredoks ortam işaretçileri

	Oksik	Disoksik	Anoksik	Öksinik
Ni/Co ¹	< 5	5 – 7	> 7	
V/Cr ²	< 2	2 – 4.5	>4.5	
V/(V+Ni) ³	< 0.46	0.46 – 0.60	0.54 – 0.82	> 0.84
U/Th ²	< 0.75	0.75 – 1.25	> 1.25	
V/Sc ⁴	< 9.1			
Mo/Mn ⁵	< 0.01	İndirgen ortamlar > 0.01		

^{1,2} Jones ve Manning (1994)

³ Hatch ve Leventhal (1992)

⁴ Kimura ve Watanabe (2001)

⁵ Kholodov ve Nedumov (1991)

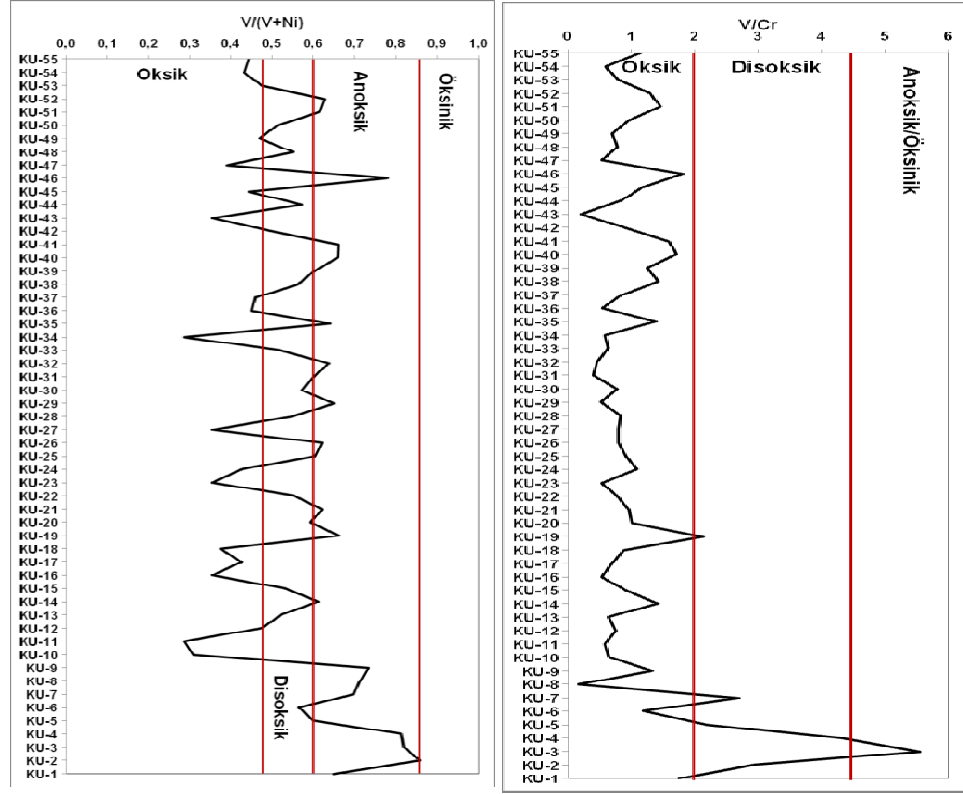
Mo/Mn değerlendirmesi için;

- 0.1 – 4 indirgen ortamlar (Namibiya Şelfi)
- 0.013 – 0.17 submarin kıtasal kıyılarda suboksik ve dönemsel indirgen ortam (Peru, Şilli ve Fas Şelfleri)
- 0.005 – 0.011 suboksik ortam submarin yükselimler (Japon Denizi)
- 0.0008 – 0.004 oksik ortam, Pasifik ve Atlantik denizaltı dağları ve Blake Platosu
- 0.0001 – 0.043 oksik ve muhtemel suboksik ortamlar, okyanusal adalar (Baturin, 2002)

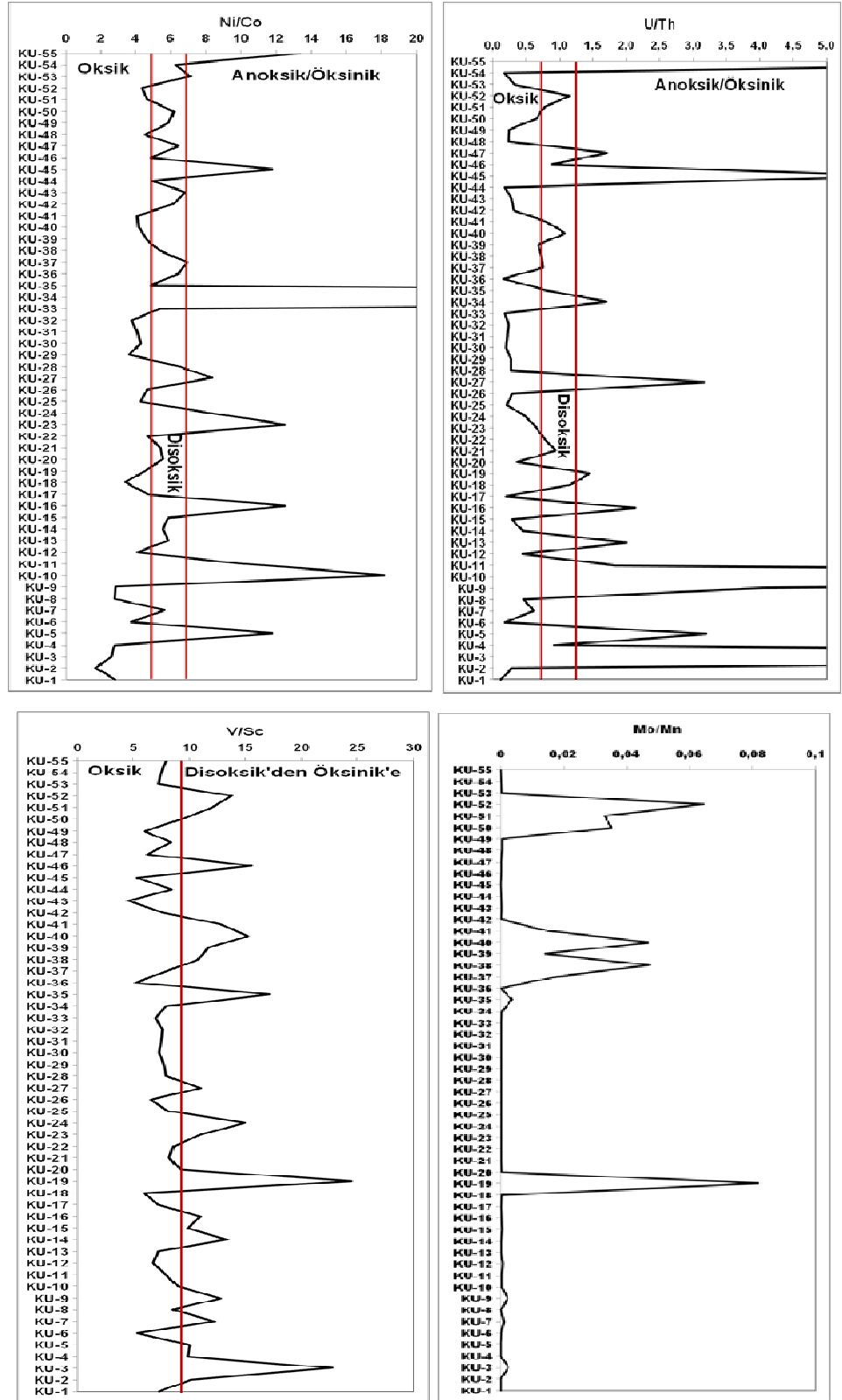
Kürnüç ÖSK’ında Çizelge 8.2’de gösterilen redoksa duyarlı iz element oranları kullanılarak yapılan değerlendirmeler Şekil 8.8’de verilmiştir. Çizilen grafiklerden elde edilen sonuçlara göre depolanma ortamının redoks koşulları ÖSK’daki tüm örnekler baz alınarak değerlendirilirse, V/(V+Ni) oranına göre oksikten öksiniğe kadar değişen ortam koşullarını göstermekte olup, hakim koşulun oksik-disoksik olduğu söylenebilir. V/Cr oranına göre depolanma ortamının oksik koşulların hakimiyetinde olduğu görülmektedir. Bu durum depolanma ortamına yüksek Cr girdisinin bir sonucu olarak yorumlanabilir. Ni/Co ve U/Th oranlarına göre depolanma ortamının redoks koşullarının çok değişken şartları temsil ettiği görülse de hakim koşulun oksik-disoksik olduğu belirlenmiştir. V/Sc oranına göre ortam koşulunun oksik ağırlıklı olduğu gözlenmektedir. Mo/Mn oranı dikkate alındığında 0,006841 ortalama ile depolanma ortamı koşulları literatürde belirlenen, oksik ve muhtemel suboksik ortamlar, okyanusal adalar ortamlarına karşılık gelmektedir.

Çizelge 8.3 Kürnüç ÖSK' sınıfın tüm kaya örneklerinin paleoredoks parametrelerinin ortalama değerleri

	V/(V+Ni)	V/Cr	Ni/Co	U/Th	V/Sc	Mo/Mn
Kürnüç ÖSK	0,80	0,44	6,97	0,73	9,87	0,006841



Şekil 8.8 Kürnüç ÖSK'sının (Tüm Kaya) redoks belirteci element oranları grafikleri

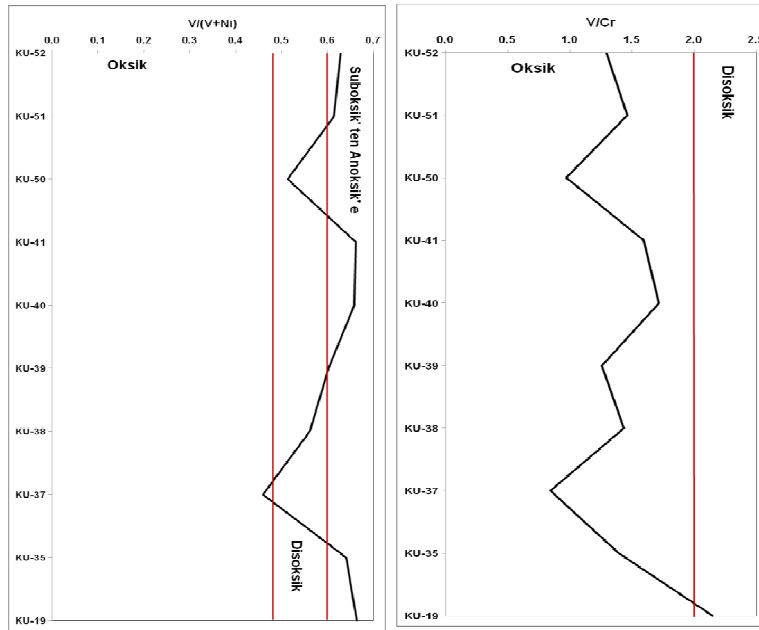


Şekil 8.8 Küçük ÖSK'sının (Tüm Kaya) redoks belirteci element oranları grafikleri (devam)

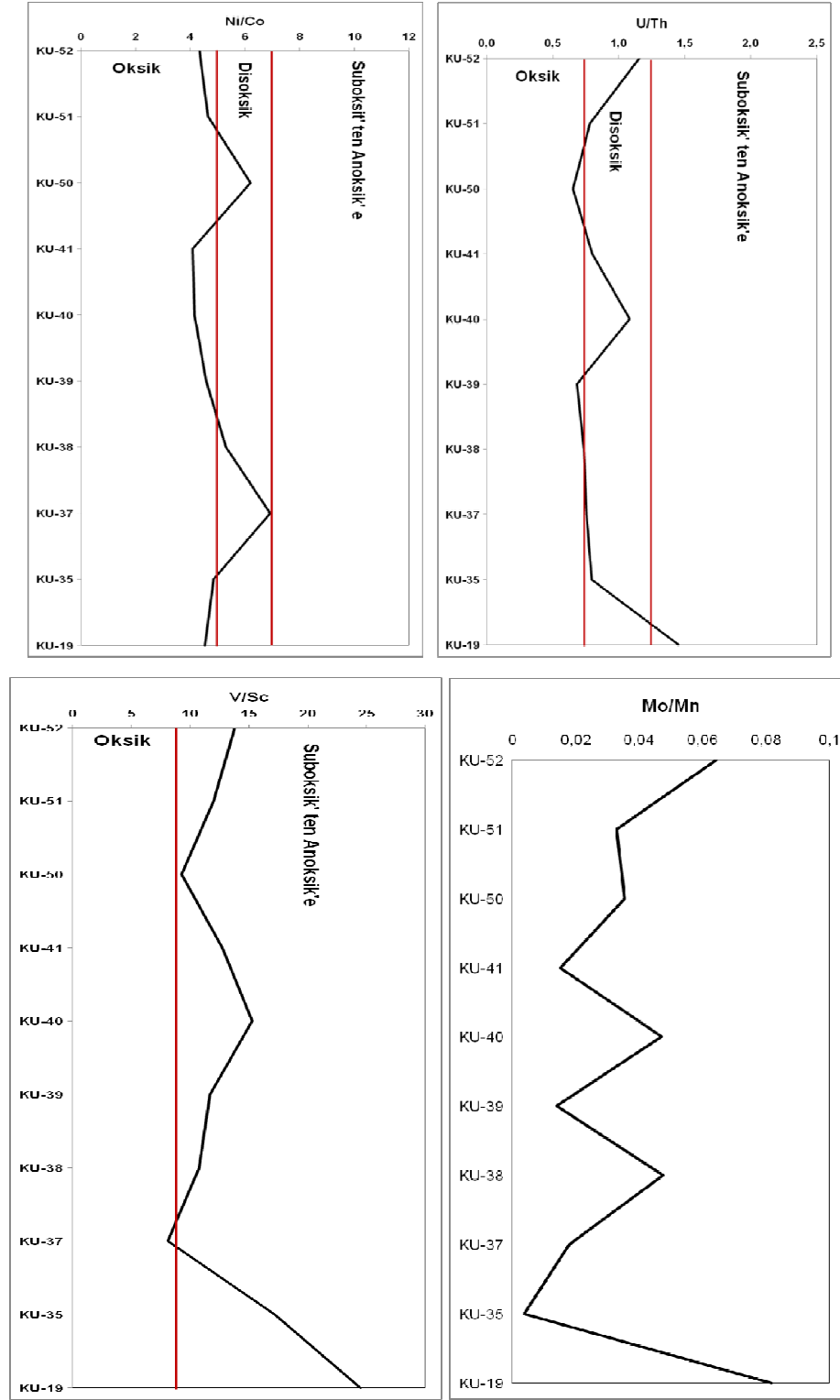
Depolanma ortamı redoks belirteci iz element oranlarına göre depolama ortamı redoks koşulları Kürnüç ÖSK' sının organik maddece zengin kayaçları için de belirlenmiştir (Şekil 8.9, Çizelge 8.4). Elde edilen sonuçlara göre $V/(V+Ni)$ oranına göre depolanma ortamı koşulları disoksikten anoksiğe değişmektedir. $V/(V+Ni)$ oranına göre ortam koşullarının biraz daha anoksiğe yakın olması kayaçların organik maddece zenginleşmesini sağlayan korunması yüksek koşulları sağlamıştır. V/Cr oranı için tüm kaya örneklerinde görülen ağırlıklı oksik eğilim organik maddece zengin kayaçlarda da dikkati çekmektedir. Ni/Co ve U/Th oranına göre hakim ortam koşulu oksik-disoksik iken, V/Sc oranı dikkate alındığında yine suboksikten anoksiğe bir eğilim söz konusudur. Organik maddece zengin kayaçlar da Mo/Mn oranına göre değerlendirildiğinde Mo/Mn ortalamasının 0,03602 olduğu belirlenmiştir. Bu değer literatürde submarin kıtasal kıyılarda suboksik ve dönemsel indirgen ortama karşılık gelmektedir.

Çizelge 8.4 Kürnüç ÖSK'sının organik maddece zengin örneklerinin paleoredoks parametrelerinin ortalama değerleri

	$V/(V+Ni)$	V/Cr	Ni/Co	U/Th	V/Sc	Mo/Mn
Kürnüç ÖSK	0,60	1,41	4,97	0,89	11,33	0,03602



Şekil 8.9 Kürnüç ÖSK'sının (OM'ce Zengin Kaya) redoks belirteci element oranları



Şekil 8.9 Kürnüş ÖSK'sının (OMce Zengin Kaya) redoks belirteci element oranları (devam)

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Kürnüş ÖSK'sına ait organik maddece zengin kayaçlar %TOC bakımından ortalama şeyle göre değerdendirildiğinde ortalama şeyle 10 kata kadar zenginleşmiş oldukları belirlenmiştir. Kayaçların toplam organik karbon içerikleri çeşitli araştırmacıların belirledikleri standartlarla değerdendirildiklerinde Jarvie (1991)'ye göre yeterli, Tissot ve Welte (1984)'ye göre zengin, Peters ve Cassa (1994)'ya göre ise mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip oldukları söylenebilir. Aynı sonuçlar Katz (2005)'in çalışmasında elde edilen sonuçlarda karşılaştırıldığında Kürnüş ÖSK'sı kayaçlarının iyi/mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir. Çalışma alanına ait örnekler örnek yoğunluğu bakımından ele alındığında ise 3'er örneğin % 5-6 ve % 7-8 aralıklarında organik karbon içerdikleri belirlenmiştir. Geriye kalan 4 örnek ise % 2-3, % 4-5 % 6-7 ve % 8-9 aralığında olduğu görölmektedir.

Kürnüş ÖSK'sına ait kayaçlar depolanma ortamının redoks koşullarına göre incelendiğinde, Katz (2005) tarafından kullanılan organik maddeyi kontrol eden etkenler göz önünde bulundurulduğunda depolanma ortamının oksik-disoksik koşulları yansıttığı söylenebilir. Redoks ortam belirteci iz element oranları dikkate alındığında ise yine benzer sonuçlar elde edilmiş, oksikten anoksik/öksiniğe kadar olan depolanma koşulları belirlense de hakim şartların oksik-disoksit şartlar olduğu söylenebilir. Diğer bir depolanma ortamı redoks koşulu belirteci olan TOC-Fe-S üçgen grafiğine göre çalışma alanının depolanma ortam koşulları değerdendirildiğinde elde edilen trend, koşulların oksik-disoksik alanı işaret ettiğini göstermiştir. Kürnüş ÖSK'sına ait kayaçların %S değerdeleri oldukça düşük olduğundan ve tüm örnekler havza bazında ele alındığında genellikle oksik-disoksik koşullar hakim olduğundan kayaçların organik maddece zenginleşmelerine kükürdün etkisinin söz konusu olmadığı görölmektedir. Oksik-disoksik koşullar altında artan organik madde yüksek üretkenlik ile ilişkilendirilebilir. Yağışlı dönemlerde akarsular tarafından havzaya getirilen besin ve oksijen sayesinde artan üretkenlik, yağışların kesilmesiyle birlikte kesilecek olan besin ve oksijen girdisi sonucunda yetersiz oksijen ve besin nedeniyle toplu ölümlere yol açacaktır. Bunun sonucunda ölen organizmalar kil ve karbonat çökeliminin hızlı

sedimentasyonu ile eş zamanlı olarak sedimanlar arasında korunmuş, üzerleri örtülmüş ve organik maddenin bir kısmı bozunmasına fırsat kalmadan korunmuştur.

Çalışma alanına ait örneklerde köken belirlemesi yapılabilmesi açısından korelasyon ve kluster analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm kaya örnekleri baz alınarak ana oksitlerde yapılan korelasyon analizlerine göre Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O ana oksitlerinin birbirleriyle çok yüksek pozitif ilişkiler gösterdikleri belirlenmiştir. Fakat bu anaoksitler CaO ile çok yüksek negatif bir ilişki gösterirler. Bu durum Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O 'ın birbirleriyle aynı, CaO ile farklı kökenden geldiklerini işaret eder. Kluster grafikleri de göz önüne alınırsa bir grup oluşturan Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 ve Na_2O 'un klastik kökeni ve killeri temsil ettikleri, bunlarla ters ilişkide olan CaO 'ın ise denizel kökeni temsil ettiği söylenebilir. Organik maddece zengin kayaçlarda ise korelasyon analizleri sonucunda tüm kaya ile hemen hemen aynı birliktelikler belirlenmiştir. Organik maddece zengin kayaçlardaki tek fark MgO 'ın denizel kökeni temsil eden CaO ile birlikte hareket ederek klastik kökeni temsil eden grupla yüksek negatif ilişkiler göstermesidir.

$\log (Fe_2O_3/K_2O) - \log (SiO_2/Al_2O_3)$ grafiği kayaç adlandırılmasında kullanılan bir grafikdir. Kayaçlardaki Fe_2O_3 ve SiO_2 değerlerinde meydana gelecek artışlar eğilimin daha çok kırıntılı kayaçlara doğru gideceğini, K_2O ve Al_2O_3 miktarlarında meydana gelecek bir artış ise daha çok killi kayaçlara doğru bir yönelim olacağını göstermektedir. Kürnüç ÖSK'sına ait kayaçların litolojisinin daha çok şeyl-vake türü kayaçlara işaret etmesi çalışma alanına ait kayaçların tamamen sıg koşullar altında depolanmayıp zaman zaman killerin depolandığı ortam koşullarına geçişlerin olduğunu da işaret etmektedir.

Kürnüç ÖSK'sına ait örnekler köken bakımından incelendiğinde $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ üçgen grafiğine göre bazı örnekler ortalama şeyl değerine yakın olsa da örneklerimizin genel olarak karbonat yönelimine sahip oldukları belirlenmiştir. Çalışma alanı kayaçlarında yapılan XRD analizleri neticesinde de kalsit, dolomit, ankerit gibi karbonat minerallerinin bolluğu, kayaçlarımızın karbonat kökenine sahip olduğunu göstermektedir. Depolanma ortamının redoks koşullarının kayaç bileşimine etkisi değerlendirildiğinde, disoksik olan hakim redoks koşulunun literatür verileriyle de

örtüştüğü belirlenmiştir. Literatürde de disoksik koşullarda kalkerli laminalı şeyllerin depolandığı bilinmekte ve Kürnüç ÖSK'sının kayaçlarının karbonatlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. K_2O/Na_2O değerleri dikkate alındığında ise, çalışma alanı kayaçlarında birkaç istisna dışında Na_2O değerlerinin K_2O değerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. XRD analizinde albitin mevcut olup ortoklazın bulunmaması Na'un K'dan yüksek oluşunu desteklemektedir. Ayrıca Al_2O_3 'ün diğer anaoksitlerle çizilen ikili grafiklerinde de çalışma alanı PAAS, NASC, UCC ve ortalama şeyl ile karşılaştırılmış, sonuç olarak Kürnüç ÖSK'sına ait örneklerin diğer ortamlara göre çok yüksek CaO ve MgO içerdikleri tespit edilmiştir. Kürnüç ÖSK'sına ait kayaçlarda ortalama şeyle göre Ca ve Mg'da 1000 kata görülen zenginleşme bu verileri destekler niteliktedir.

Çalışma alanı kayaçlarının ortalama şeyle göre Si, Mg, Ca, Na, P ve az da olsa Fe, K, Ti ana oksitlerince zenginleşmiş oldukları belirlenmiştir. Aynı zamanda Cs, Ni, Sc, Ba, Sr, Ta, Co, Cs, Ga, Hf, Th, U, V, W, Zr, Y, Cu, Pb, Zn ve As iz elementlerinde de zenginleşmeler söz konusudur. Kürnüç ÖSK'sında görülen bu zenginleşmelerin nedeni kayaçların ortalama şeyle göre organik maddece zenginleşmiş olmaları ve ortam koşullarının sınırlı oksijene (disoksik) sahip olmasıdır. Organik maddece zengin kayaçların Dünya'daki diğer ortamlar (UCC, PAAS, NASC) ve organik maddece zengin alanlara (C/T Gabbio, C/T Demerara Rise, Karadeniz Sapropelleri, Akdeniz Sapropelleri, Namibya Çamurları ve Peru Margin) göre zenginleşme miktarları belirlendiğinde, çalışma alanı kayaçlarının UCC, PAAS ve NASC' a göre U, Sr, Cu, Ni, Co, V ve Sc'ca zenginleştikleri belirlenmiştir. C/T Gabbio, C/T Demerara Rise, Karadeniz Sapropelleri, Akdeniz Sapropelleri, Namibya Çamurları ve Peru Margin ile karşılaştırıldığında ise genelde tüketildiği, sadece P, Sr, Mo, U, Co ve Cr'da bazı ortamlara göre zenginleşmeler görüldüğü belirlenmiştir. Kürnüç ÖKS'sının kayaçlarının organik maddece zengin diğer ortamlara göre (C/T Gabbio, C/T Demerara Rise, Karadeniz Sapropelleri, Akdeniz Sapropelleri, Namibya Çamurları ve Peru Margin) tüketilmiş olmasının nedeni depolanma ortam koşullarının diğer ortamlardan daha oksijenli olmasıdır. Mn'da görülen zenginleşmenin ise depolanma ortamının redoks koşullarının diğer ortamlara göre daha oksijenli olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Havzadaki element zenginleşmelerinin kökeni değerlendirildiğinde Si, Na, P, Cr ve Co

gibi elementlerin % 50'ye yakın kısmının kökeninin detritiklerden olduğu görülmüştür. Mg, Mn, Cs, Hf, Ta, Cd, Sb, Ag, Se ve Sc gibi elementlerin ise % 40'ın altında da olsa detritik kökenden kaynaklanan kısmının varlığı söz konusudur. As, Cu, W, V, U, Sr, Ba, Ni ve Ca elementlerinin ise çok az bir kısmının detritik kökene işaret etmesi ya da tamamen detritik olmayan kökenden kaynaklanmaları bu elementlerin kaynağının deniz suyu olduğunu gösterir.

Kürnüç civarı kayaçların depolanma ortamları havza bazında değerlendirildiğinde, depolanma ortamının bir eşikle sınırlandırılmış sığ denizel ortam koşullarını yansıttığı elde edilen veriler kullanılarak söylenebilir. Havzanın bir eşik tarafından sınırlandırılmış olması ortamın zaman zaman açık denizle bağlantısının olduğunu zaman zaman ise daha durgun oksijence sınırlandırılmış koşulların hakimiyetinin arttığını göstermektedir. Depolanma ortamının redoks koşullarının oksikten anoksiğe kadar değişen koşulları yansıtması bu durumun bir sonucudur. Ayrıca depolanma ortamının sığ denizel koşullarda bulunması, depolama ortamına detritik girdinin yüksek olduğunu ve çalışma alanı kayaçlarının bünyelerinde bulunan elementlerin kaynağının deniz suyunun yanı sıra akarsular tarafından ortama getirilen detritik maddeler olduğu da söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abanda, P.A., and Hannigan, R.E., 2006. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales. *Chemical Geology*, Vol. 230, pp. 42–59.
- Abdüsselamoğlu, S., 1956. Göynük, Mudurnu ve Beydili bölgesinin jeolojisi. MTA Rapor No: 2391.
- Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller, C.V., 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 65, pp. 237–252.
- Akyürek, B., Bilginer, E., Akbaş, B., Hepşen, N., Pehlivan, Ş., Sunu, O., Soysal, Y., Dağ, Z., Çatal, E., Sözeri, B., Yıldırım, H. ve Hakyemez, Y., 1982. Ankara-Elmadag-Kalecik dolayının jeolojisi. MTA raporu No: 7198.
- Akyürek, B., Duru, M., Sütçü, Y. F., Papak, İ., Şaroğlu, F., Pehlivan, N., Gönenç, O., Granit, S. ve Yaşar, T., 1996. Ankara ilinin çevre jeolojisi ve doğal kaynaklar projesi. MTA Rap. No: 9961.
- Alberdi-Qenolet, M., and Tocco, R., 1999. Trace metals and organic geochemistry of the Machiques Member (Aptian-Albian) and La Luna Formation (Cenomanian-Campanian), Venezuela. *Chemical Geology* Vol. 160, pp. 19–38.
- 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*, Vol. 206, pp. 289 – 318.
- Algeo, T.J., and Lyons, T.W., 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21.
- Algeo, T.J., Lyons, W.L., Blakey, R.C., Over, D.J., 2007. Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 256, 204–230.
- Aller, R. C., 1982. The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water, in McCall, P. L., and Tevesz, M. J. S., editors, *Animal-Sediment Relations*: New York, Plenum, p. 53–102.
- Aller, R. C., 1994. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation: *Chemical Geology*, Vol. 114, pp. 331–345.
- Aller, R. C., Blair, N. E., Xia, Q., and Rude, P. D., 1996. Remineralization rates, recycling, and storage of carbon in Amazon shelf sediments: *Continental Shelf Research*, Vol. 16, pp. 753–786.
- Aliyev, S., Sarı A., and Koc, S., 2006. Investigation of Organic Carbon and Iron Group Elements in the Bituminous Rocks. *Energy Sources*, part A.28:1461-1472.(SCI).
- Aliyev S. A., Sarı A., Koralay D. B., and Koç S., 2009. Investigation of Organic Carbon and Trace Metal Enrichments of Rocks at the Paleocene-Eocene Boundary, NW Turkey. *Petroleum Science and Engineering*. 27:56-71 (SCI).
- Almond, W.R., Dawson, Wm. C., Etheridge, F. G., Rietsch, E., Sutton, S. J., and Castelblanco-Torres, B., 2005. Sedimentology and petrophysical character of Cretaceous marine shale sequences in foreland basins-potential seismic response issues. *Evaluating Fault and Cap Rock Seals* (Ed) Boulton P. And Kaldi J., AAPG Hedberg Series 2.

- Altuner, D., Koçyiğit, A., Farrinacci, A., Nicosia, U. and Conti, 1991. Jurassic-Lower Cretaceous stratigraphy and paleogeographic evolution of the southern part of North-Western Anatolia (Turkey), *Geology and Paleontology of Western Pontides, Turkey*. (Eds. A., Farrinacci, D. V. Ager, U. Nicosia), *Geologica Romana*.
- Altınlı, İ.E., 1973 b, Orta Sakarya Jeolojisi: 50. Yıl Yer Bil, Kong. Teb, Ankara, 103-112.
- Arnaboldi, M. and Mayers, P. A., 2003. Geochemical evidence for paleoclimatic variations during deposition of two Late Pliocene sapropels from the Vrica section, Calabria *Palaeogeography, Palaeoclimatology, and Palaeoecology*, Vol. 190, pp. 257-271.
- Arthur, M.A., Brumsack, H.J., Jenkyns, H.C. and Schlanger, S.O., 1990. Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic carbon-rich Cretaceous sequences. In: *Cretaceous resources, events and rhythms*, eds. Ginsburg, R.N. and Beaudoin, B., Kluwer Academic, pp. 75-119.
- Arthur, M.A., and Sageman, B.B., 1994. Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* Vol. 22, pp. 499–551.
- Åström, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology*, 175, 249-258.
- Ayaroğlu, H., 1979, Bozüyük metamorfiklerinin (Bilecik) petrokimyasal özellikleri: *Türkiye Jeol. Kur. Bült.*, 22, 1, 101-107.
- Aziz, A., 1976. Beypazarı Yeni Çayırhan ve Karaköy arasındaki sahanın jeolojisi ve bitümlü şist olanakları. MTA Rapor No:5732.
- Bailey, N.J.L., Burwood, R., Harriman, G.E., 1990. Application of pyrolysate carbon isotope and biomarker technology to organic facies definition an oil correlation problems in North Sea Basins. *Organic Geochemistry*, Vol. 16, pp. 1157-1172.
- Barling, J., Arnold, G.L., Anbar, A.D., 2001. Natural mass dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 193, pp. 447–457.
- Barnes, C.E., and Cochran, J.K., 1990. Uranium removal in oceanic sediments and oceanic U balance. *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 97, pp. 94–101.
- Baturin, G.N., 2002. Uranium and phosphorus in deep-sea clay from the Pacific Ocean. *Oceanology* Vol 42, pp. 723–730.
- Beier, J.A., and Hayes, J.M., 1989. Geochemical and isotopic evidence for paleoredox conditions during deposition of the Devonian-Mississippian New Albany Shale, southern Indiana. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 101, 774– 782.
- Berner, R.A., 1971. *Principles of Chemical Sedimentology*. McGraw-Hill, New York, 240p.
- Berner R. A., 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 39, pp. 489–504.
- Berner, R. A., 1980, *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*: Princeton, New Jersey, Princeton University Press, 231 p.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic times: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 47, pp. 855–862.
- Berner, R.A., and Raiswell, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, Vol. 12, pp. 365-368.

- Berner, R. A., and Westrich, J. T., 1985. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested: *Limnology and Oceanography*, Vol. 29, pp. 236–249.
- Bertine, K.K., 1972. The deposition of molybdenum in anoxic waters. *Marine Chemistry* Vol. 1, pp. 43–53.
- Bertine, K.K., and Turekian, K.K., 1973. Molybdenum in marine deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 37, pp. 1415–1434.
- Bertrand, P., Shimmield, G., Martinez, P., Grousset, F., Jorissen, F., Peterne, M., Pujol, C., Bouloubassi, I., Buat Menard, P., Peypouquet, J.-P., Beaufort, L., Sicre, M.-A., Lallier-Vergés, E., Foster, J.M., other Participants of the Sedorqua Program, 1996. The glacial ocean productivity hypothesis: the importance of regional temporal and spatial studies. *Marine Geology*, Vol. 130, pp. 1–9.
- Besbelli, B., 1991, Adapazarı H 25 b 1, b 4, c 1 paftalarının jeolojisi ve petrol olanakları: MTA raporu (yayınlanmamış).
- Beseme, P. 1967. Kabalar senklinalinin (Göynük-Bolu) genel ve uygulamalı jeolojik etüdü: MTA raporu No: 4629.
- Betts, J. N., and Holland, H. D., 1991. The oxygen content of ocean bottom waters, the burial efficiency of organic carbon, and the regulation of atmospheric oxygen: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, and Palaeoecology*, Vol. 97, pp. 5–18.
- Bhatia, M. R., 1984. Composition and classification of Paleozoic flysch mudrocks of eastern Australia: Implications in provenance and tectonic setting interpretation. *Sedimentary Geology*, Vol. 41, pp. 249–268.
- Bingöl, E., Akyürek, B. Ve Korkmazer, B., 1973. Biga yarımadasının jeolojisi ve Karakaya Formasyonunun bazı özellikleri. *Cumhuriyetin 50. Yılı Yerbilimleri Kongresi, Tebliğler*, MTA, Ankara, 70-77.
- Biscaye, P.E., 1965. Mineralogy ve sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *The Geology Society of America Bulletin*, Vol. 76, pp. 803-832.
- Blatt, H. and M. W. Totten, 1981. Detrital quartz as an indicator of distance from shore in marine mudrocks. *Journal of Sedimentary Research*, Vol. 51, pp. 1259 – 1266.
- Bloesch, J., Stadelman, P., and Bührer, H., 1977. Primary production, mineralization, and sedimentation in the euphotic zone of two Swiss lakes: *Limnology and Oceanography*, Vol. 22, pp. 511–526.
- Boyle, R.W., 1974. Elemental association in mineral deposits and indicator elements of interest in geochemical prospecting (revised). Geological Survey of Canada, paper 74-45, 40 pp.
- Boyle, E.A., Sclater, F.R., Edmond, J.M., 1976. Marine geochemistry of cadmium. *Nature* Vol. 263, pp. 42–44.
- Böning, P., Brumsack, H.-J., Böttcher, M.E., Schnetger, B., Kriete, C., Kallmeyer, J., and Borchers, S.L., 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, pp. 4429–4451.
- Böttcher M. E. and Huckriede H., 1997. First occurrence and stable isotope composition of authigenic γ -MnS in the central Gotland Deep (Baltic Sea). *Marine Geology*, Vol. 137, pp. 201-205
- Breit, G.N. and Wanty, R.B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*, Vol. 91, pp. 83-97.

- Brigatti, M.F., Poppi, L., 1991. Origin of clay minerals in the Bonarelli horizon (Umbrian Apennines, central Italy). *Clay Mineralogy*, Vol. 26, pp. 127–139.
- Brongersma-Sanders, M., K. M. Stephan, T. G. Kwee and M. De Bruin (1980): Distribution of minor elements in cores from the Southwest Africa shelf with notes on plankton and fish mortality. *Mar. Geol.* Vol. 37, pp. 91–132.
- Bruland, K.W., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the north Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 47, pp. 176–198.
- Bruland, K.W., 1983. Trace elements in sea-water. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, UK, pp. Vol. 8, pp. 157–220.
- Brumsack, H.-J., 1980. Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41). *Chemical Geology*, Vol. 31, pp. 1–25.
- Brumsack, H.-J., Gieskes, J.M., 1983. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. *Mar. Chem.* Vol. 14, pp. 89–106.
- 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 and the Black Sea. *Geol. Rundsch.* Vol. 78, pp. 851–882.
- Brumsack, H.J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, Vol. 78, pp. 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*, Vol. 232, pp. 344–361.
- Cai, W.-J., and Reimers, C. E., 1995. Benthic oxygen flux, bottom water oxygen concentration and core top organic carbon content in the deep northeast Pacific Ocean: Deep-Sea Research, Vol. 42, pp. 1681–1995.
- Calvert, S.E., 1976. The mineralogy and geochemistry of nearshore environments. In: *Chemical Oceanography*, eds J.P. Riley and R. Chester, Academic Press, Vol. 6, pp. 187–280.
- Calvert, S.E., and Piper, D.Z., 1984. Geochemistry of ferromanganese nodules: multiple diagenetic metal sources in the deep sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol 48, pp. 1913–1928.
- Calvert, S.E., Mukherjee, S., Morris, R.J., 1985. Trace metals in fulvic and humic acids from modern organic-rich sediments. *Oceanol. Acta* Vol. 8, pp. 167–173.
- Calvert, S.E., 1987. Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments: In: J. Brooks and A.J. Fleet (eds), *Marine Petroleum Source Rocks*. Geological Society Special publication, Vol. 26, pp. 137–151.
- Calvert, S.E., 1990. Geochemistry and origin of the Holocene sapropel in the Black Sea. In: Ittekkot, V., Kempe, S., Michaelis, W., Spitzy, A. (Eds.), *Facets of Modern Biogeochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 326–352.
- Calvert, S. E. and Morris, R. J., 1977. Geochemical studies of organic-rich sediments from the Namibian shelf. II. Metal-organic associations. In: M. V. Angel (Editor), *A Voyage of Discovery*. Pergamon, London, pp. 667–680.
- Calvert, S. E., and Pedersen, T. F., 1992. Organic carbon accumulation and preservation in marine sediments: How important is anoxia? in Whelan, J., and Farrington, J. W., editors, *Organic Matter*: New York, University Press, pp. 231–263.

- Calvert, S.E., and Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, Vol. 113, pp. 67–88.
- Calvert, S.E., and Pedersen, T.F., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology*, Vol. 91, pp. 36–47.
- Calvert, S. E. and Price N. B. (1977): Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, Vol. 5, pp. 43–74.
- Calvert, S. E. and Price N. B. (1983): Geochemistry of Namibian shelf sediments. p. 337–376. In *Coastal Upwelling*, ed. by E. Suess and J. Thiede, Plenum Press, New York and London.
- Canfield, D.E., 1992. Organic matter oxidation in marine sediments. In: Wollast R (ed) *Interaction of C, N, P and S biochemical cycles*. Springer-Verlag, New York, pp. 333–363.
- Canfield, D.E., 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, Vol. 114, pp. 315–329.
- Caplan, M.L., Bustin, R.M., 1998. Paleooceanographic controls on geochemical characteristics of organic-rich Exshaw mudrocks: role of enhanced primary productivity. *Organic Geochemistry*, Vol. 30, pp. 161–188.
- Challands, T.J., Armstrong, H.A., Maloney, D.P., Davies, J.R., Wilson, D., Owen, A.W., 2009. Organic-carbon deposition and coastal upwelling at mid-latitude during the Upper Ordovician (Late Katian): a case study from the Welsh Basin, UK. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* Vol. 273, pp. 395–410.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Heidelberg, Springer – Verlag, 623 p.
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., 2001. Evidence from authigenic uranium for increased productivity of the glacial Subantarctic Ocean. *Paleoceanography* Vol. 16 (5), pp. 468–478.
- Clemens, SC., 1990. Quaternary Variability of Indian Ocean Monsoon Winds and Climate. Thesis. Brown Univ.
- Clemens, S. and Prell, W.L., 1990. Late Pleistocene variability of Arabian Sea summer monsoon winds and continental aridity: eolian records from the lithogenic component of deep-sea sediments. *Paleoceanography*, Vol. 5, pp. 109–145.
- Coleman, M.L., Curtis, D.C., and Irwin, H., 1979. Burial rate a key to source and reservoir potential: *World Oil*, March, pp. 83–92.
- Collier, R.W., 1985. Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography* Vol. 30, pp. 1331–1354.
- Colodner D., Sachs J., Ravizza G., Turekian K., Edmond J., and Boyle E., 1993. The geochemical cycle of rhenium: A reconnaissance. *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 117, pp. 205–221.
- Coveney Jr., R.M., Martin, S.P., 1983. Molybdenum and other heavy metals of the Mecca Quarry and Logan Quarry Shales. *Economic Geology* Vol. 78, pp. 132–149.
- Coveney Jr., R.M., Glascock, M.D., 1989. A review of metal-rich Pennsylvanian black shales, central USA, with an inferred role for basinal brines. *Applied Geochemistry* Vol. 4, pp. 347–367.

- Cox, R., Lowe, D.R. and Cullers, R.L., 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the SW United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, pp. 2919-2940.
- Creaney, S., and Passey, Q.R., 1993. Recurring patterns of total organic carbon and source rock quality within a sequence stratigraphic framework: American Association of Petroleum Geologists, Bulletin, Vol. 77, pp. 386-401.
- Cruse, A.M., and Lyons, T.W., 2004. Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. *Chemical Geology*, Vol. 206, pp. 319-345.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., and Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 145, pp. 65-78.
- Crusius, J., Pedersen, T.F., Calvert, S.E., Cowie, G.L., Oba, T., 1999. A 36 kyr geochemical record from the Sea of Japan of organic matter flux variations and changes in intermediate water oxygen concentrations. *Paleoceanography* Vol. 14, pp. 248-259.
- Crusius, J., and Thomson, J., 2000. Comparative behavior of authigenic Re, Mo and U during reoxidation and subsequent long term burial in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, pp. 2233-2243.
- Çoğulu, E., Delaloye, E. Ve Chessex, R., 1965. Sur l'âge de quelques roches intrusives acides de la region Eskişehir (Turquie). *Arch. Sci. Soc. Phys. Et Hist. Nat. Geneve*, Vol. 18, 69p.
- Dean, W.E., 1981. Carbonate minerals and organic matter in sediments of modern north temperate hard-water lakes, *in* Ethridge, F.G., and Flores, R.M., eds., *Recent and Ancient Nonmarine Depositional Environments-Models for Exploration: SEPM, Special Publication* Vol. 31, pp. 213-231.
- Dean, W.E., and Arthur, M.A., 1989. Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences: I. Cretaceous Western Interior Seaway. *American Journal of Science*, Vol. 289, pp. 708- 743.
- Dean, W.E., Gardner, J.V., and Piper, D.Z., 1997. Inorganic geochemical indicators of glacial interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 61, pp. 4507-4518.
- Dean, W.E., Piper, D.Z., and Peterson, L.C., 1999. Molybdenum accumulation in Cariaco basin sediments over the past 24 k.y.: a record of water-column anoxia and climate. *Geology* Vol. 27, pp. 210-507.
- Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 49, pp. 528-550.
- De La Rocha, C.L., 2004. The biological pump. In: *the Oceans and Marine Geochemistry* Elderfield, H (Ed), *Treatise on Geochemistry*, Vol.6, pp. 83-112.
- Demaison, G.J., and Moore, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* Vol. 64, pp. 1179-1209.
- Demaison, G., Holck, A.J.J., Jones, R.W., and Moore, G.T., 1984. Productive source bed stratigraphy: a guide to regional petroleum occurrence—North Sea basin and eastern North American continental margin: *Eleventh World Petroleum*

- Congress, Proceedings, Chichester, U.K., John Wiley & Sons, Vol. 2, pp. 17–29.
- Demirkol, C., 1977. Üzümlü-Tuzaklı (Bilecik) dolayının jeolojisi. TJK Bült., 20/1, 9-16.
- Demirkol, C., 1982. Yalvaç-Akşehir dolayının stratigrafisi ve Batı Toroslarla denetirimi, T. M. M. O. B. Jeoloji Mühendisliği Derg. Vol. 14, pp. 3-14.
- Dill, H., 1986. Metallogenesis of Early Paleozoic Graptolite Shales from the Graefenthal Horst (Northern Bavaria-Federal Republic of Germany). Economic Geology Vol. 81, pp. 889–903.
- Dill, H., Teschner, M., Wehner, H., 1988. Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian Carbonaceous Fan sequences (“Brandschiefer Series”)-Federal Republic of Germany: Contrints to their paleogeography and assessment of their source rock potential. Chemical Geology Vol. 67, pp. 307–325.
- Driscoll, C. T., Otton J.K. and Iverfeldt A., 1994. Trace Metals Speciation and Cycling, Biogeochemistry of Small Catchments: A Tool for Environmental Research Edited by B. Moldan and J.Cemy, pp. 299-321.
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: a proxy for paleoproductivity. Paleoceanography Vol. 7, pp. 163–181.
- Dypvik, H., 1984. Geochemical compositions and depositional conditions of Upper Jurassic and Lower Cretaceous Yorkshire Clays, England. Geol. Mag., Vol. 121, pp. 489-504.
- Edwards, B.D., 1985. Bioturbation in a dysaerobic, bathyal basin: California borderland. In: Curran, H.A. (Ed.), Biogenic Structures: Their Use in Interpreting Depositional Environments. Spec. Publ.-SEPM, Vol. 35, pp. 309–331.
- Ehrmann, W.U., Melles, M., Kuhn, G., and Grobe, H., 1992. Significance of clay mineral assemblages in the Antarctic Ocea. Marine Geology, Vol. 107, pp. 249-273.
- Emeis, K.C., Morse, J.W. and Mays, L.L., 1991. Organic carbon, reduced sulfur and iron in Miocene to Holocene upwelling sediments from the Oman and Benguela upwelling systems. In: W.L. Prell et al. (Editors), Proc. ODP Sci. Results, Vol. 117, pp. 517-527.
- Emerson S., and Hedges, J. I., 1988. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments: Paleoceanography, Vol. 3, pp. 621–634.
- Emerson, S.R., and Husted, S.S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. Mar. Chem. Vol. 34, pp. 177–196.
- Erbacher, J., Huber, B.T., Norris, R.D. and Markey, M., 2001. Increased thermohaline stratification as a possible cause for an open ocean anoxic event in the Cretaceous period. Nature, Vol. 409, pp. 325-326.
- Erickson, B.E., and Helz, G.R., 2000. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and liability of thiomolybdates. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 64 (7), pp. 1149–1158.
- Eroskay, S. O., 1965. Paşalar boğazı-Gölpazarı sahasının jeolojisi. İ. Ü. Fen Fak. Mecmuası, B, XXX, Vol. 3-4, pp. 135-159.
- Flegel, A.R., and Patterson, C.C., 1985. Thallium concentrations in seawater. Marine Chemistry Vol. 15, pp. 177–196.

- Föllmi K. B., Bole M., Jammet N., Froidevaux P., Godet A., Bodin S., Adatte T., Matera V., Fleitmann D. and Spangenberg J. E. 2012. Bridging the Faraoni and Selli oceanic anoxic events: late Hauterivian to early Aptian dysaerobic to anaerobic phases in the Tethys, *Climate of the Past*, Vol. 8, pp. 171–189.
- Francois, R., 1988. A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. *Marine Geology*, Vol. 83, pp. 285–308.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luetge, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 43, pp. 1075-1090.
- Gaillard, J.-F., Jeandel, C., Michard, G., Nicolas, E., and Renard, D., 1986. Interstitial water chemistry of Villefranche Bay sediments: trace metal diagenesis. *Marine Chemistry*, Vol. 18, pp. 233–247.
- Gedik, İ. ve Aksay, A., 2002. 1/100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları. Adapazarı H25 paftası. MTA Yayınları, Pafta no: 38.
- Gélinas, Y., Baldock, J.A., And Hedges, J.I., 2001. Organic carbon composition of marine sediments: effects of oxygen exposure on oil generation potential: *Science*, Vol. 294, pp. 145–148.
- Ghandour I.M., Masuda H., Maejima W., 2003, Mineralogical and chemical characteristics of Bajocian-Bathonian shales, G. Al-Maghara, North Sinai, Egypt: Climatic and environmental significance, *Geochem. J.*, Vol. 37 (1), pp. 87–108.
- Gingele, F. and Dahmke, A., 1994. Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments. *Paleoceanography*, Vol. 9, pp. 151-168.
- Goldhaber, M.B. and Kaplan, I.R., 1974. The sulfur cycle. In: E.D. Goldberg (Editor), *The Sea*, Vol. 5, Wiley, New York, N.Y, pp. 569-655. Goldschmidt, V.M., 1954. *Geochemistry*, Clarendon Press, Oxford, 730 p.
- Goldschmidt, V. M. 1954. *Geochemistry*. (Ed., A. Muir). Oxford: Clarendon Press.
- Göncüoğlu, M. C., Turhan. N., Şentürk, K., Uysal, Ş. Özcan, A. ve Işık, A., 1996. Orta Sakarya’ da Nallıhan-Sarıcakaya arasındaki yapısal birliklerin jeolojik özellikleri. MTA Rap.
- Granit, Y. Ve Tintant, H., 1960. Observation preliminaires sur le Jurassic de la region de Bilecik (Turquie): *Comptes Rendus Acad. Science, Paris*, Vol. 251, pp. 1801-1803.
- Green, D.H. 1959. Geology of the Beaconsfield district, including the Andersons Creek ultrabasic complex. *Rec. Qn Vict. MUS. N. S.W.*
- Grzetic, I., and Zemann, J., 1993. Proceedings of the International Symposium on Thallium Chemistry, Geochemistry, Mineralogy, Ores and Environmental problems. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* Vol. 166, pp. 1–112.
- Gülbay, R.K., Korkmaz, S., 2005. Kuzeybatı Anadolu’daki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri ve çökelme ortamları. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, Cilt 48, Sayı 2, pp. 21-41.
- Gürer, I., 1989. Bolu-Göynük Linyit Madeni Hidrojeolojik Etüdü, Madencilik, Aralık 1989, Cilt:27, Sayı:4, Ankara

- Hallam, A., Grose, J.A. and Ruffell, A.H., 1991. Paleoclimatic significance of changes in clay mineralogy across the Jurassic-Cretaceous boundary in England and France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Vol. 81, pp. 173-187.
- Harris, N.B., 2000. Evolution of the Congo rift basin, West Africa: an inorganic geochemical record in lacustrine shales: *Basin Research*, Vol. 12 pp. 425-445.
- 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. *Chemical Geology*, Vol. 99, pp. 65-82.
- Hay, W.W., 1995, Paleooceanography of marine organic-carbon-rich sediments, *in* Huc, A.-Y., ed., *Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks: American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology*, Vol. 40, pp. 21-59.
- Hecky, R.E., and Kling, H.J., 1987. Phytoplankton ecology of the great lakes in the rift valleys of central Africa: *Archiv für Hydrobiologie*, Vol. 25, pp. 197-228.
- Hedges, J. I., Clark, W. A., and Cowie, G. L., 1988. Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay: *Limnology and Oceanography*, Vol. 33, pp. 1116-1136.
- Hedges, J.I. and Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, Vol 49, pp. 81-115.
- Hedges, J.I., Hu, F. S., Devol, A. H., Hartnett, H. E., Tsamakis, E., and Keil, R. G., 1999. Sedimentary organic matter preservation: a test for selective degradation under oxic conditions. *American Journal of Science*, Vol. 299, pp. 529-555.
- Heggie, D., and Lewis, T., 1984. Cobalt in pore waters of marine sediments. *Nature* Vol. 311, pp. 453-455.
- Heinrichs, N. and Mayer, R., 1977. Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 6, pp. 402-407.
- Heinrichs, H., Schultz-Dobrick, B., Wedepohl, K.H., 1980. Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn, Rb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 44, pp. 1519-1533.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.F.W., Patrick, R.A.D., Garner, C.D., and Vaughan, D.J., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 60, pp. 3631-3642.
- Henrichs, S. M., and Reeburgh, W. S., 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the organic carbon economy: *Geomicrobiology*, Vol. 5, pp. 191-237.
- Henrichs, S. M., 1992. The early diagenesis of organic matter in marine sediments: Progress and perplexity. *Marine Chemistry*, Vol. 39, pp. 119-149.
- Hetzel, A., Michael E. Böttcher, M.E., Wortmann, U.G., Brumsack, H.-J., 2009. Paleo-redox conditions during OAE 2 reflected in Demerara Rise sediment geochemistry (ODP Leg 207). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Vol. 273, pp. 302-328.
- Hollander, D., Behar, F., Vandernbroucke, M., Bertrand, P., and Mckenzie, J.A., 1991. Geochemical alteration of organic matter in eutrophic lake greifen: implications for the determination of organic facies and the origin of lacustrine

- source rocks, *In* Huc, A.Y., Ed., *Deposition Of Organic Facies: American Association Of Petroleum Geologists, Studies In Geology No. 30*, pp. 181–193.
- Huc, 1995. *Paleogeography, Paleoclimatology and source rocks. AAPG studies in geology*, no 40. Tulsa: AAPG, 347 p.
- Huckriede, H., and Meisschner, D., 1996. Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, pp. 1399-1413.
- Huerta-Diaz, M.A., and Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 56, pp. 2681–2702.
- Hulthe, G., Hulth, S., and Hall, P. O., 1998. Effect of oxygen on degradation rate of refractory and labile organic matter in continental margin sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, pp. 1319–1328.
- Ibach, L.E.J., 1982. Relationship between sedimentation rate and total organic carbon content in ancient marine sediments. *AAPG Bulletin*, Vol. 66, pp. 170-188.
- Ingall, E.D., and van Cappellen P., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorous and organic carbon in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, pp. 373-386.
- Ingall, E.R., Bustin, M. and Van Capellen, P., 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 57, pp. 303– 316.
- Ivanochko, T., and Pedersen, T.F., 2004. Determining the influences of late Quaternary ventilation and productivity variations on Santa Barbara Basin sedimentary oxygenation: a multi-proxy approach. *Quaternary Science Reviews* Vol. 23, pp. 467–480.
- Jacobs L. and Emerson S., 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 60, pp. 237–252.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 49, pp. 1433–1444.
- Jacobs, L., Emerson, S., Huested, S.S., 1987. Trace metal geochemistry in the Cariaco Trench. *Deep-Sea Research*, Vol. 34, pp. 965–981.
- Jarvie, D.M., 1991, Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters: *Chemical Geology*, Vol. 93, pp. 79-99.
- Jeong, G.Y. and Yoon, H.I., 2001. The origin of clay minerals in soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica, and its implications for the clay mineral compositions of marine sediments. *Journal of Sedimentary Research*, Vol. 71 (5), pp. 833-842.
- Jones, B. and Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geological indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology* Vol. 111, pp. 111-129.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, 3th edition, p.403.
- Kalafatçıoğlu, A. ve Uysallı, H., 1964. Beypazarı-Nallıhan-Seben civarının jeolojisi. *MTA dergisi*, 62, pp. 1-11.
- Kätz, B.J., 2005. Controlling factors on source rock development-a review of productivity, preservation, and sedimentation rate. In: Harris, N.B. (eds), *The deposition of organic-carbon-rich sediments: models, mechanisms, and consequences*, SEPM, 282.

- Keil, R. G., Montluçon, D. B., Prahl, F. G., and Hedges, J. I., 1994a. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments: *Nature*, Vol. 370, pp. 549–552.
- Kelts, K., 1988. Environments of deposition of lacustrine petroleum source rocks—an introduction, *in* Fleet, A.J., Kelts, K., and Talbot, M.R., eds., *Lacustrine Petroleum Source Rocks*: Geological Society of London, Special Publication Vol. 40, pp. 3–26.
- Kennedy, M.J., Pevear, D.R., Hill, R.J., 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science* Vol. 295, pp. 657–660.
- Ketris, M.P. and Yudovich, Y.E. 2009. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.* Vol. 78, pp. 135–148.
- Kholodov, V.N. and Nedumov, R.I., 1991. Geochemical Criteria of the Hydrogen Sulfide Contamination in Waters of Ancient Basins. *International Geology Review*, Vol. 33, pp. 1136-1144.
- Kibici, Y., 1982. Sancakaya (Eskişehir ili) masifinin jeolojisi, petrografisi ve petrolojik etüdü, masife ilişkin kalay araştırması : Eskişehir Devlet Müh. Ve Mimarlık Akademisi Maden Fak., doktora tezi (yayınlanmamış), Eskişehir MTA Raporu., 1900, Gisements stanniferes Gümele : MTA rap. 935 (yayınlanmamış) Ankara.
- Kimura, H. and Watanabe, Y., 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, Vol. 21, pp. 995-998.
- Klinkhammer, G.P., and Palmer, M.R., 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, pp. 1799–1806.
- Knauer, G.A., Martin, J.H., Gordon, R.M., 1982. Cobalt in north-east Pacific waters. *Nature* Vol. 297, pp. 49–51.
- Koca, D., 2011. Nallıhan (Ankara, Türkiye) Civarı Bitümlü Şeyllerinde Organik Madde ve İz Element Zenginleşmeleri, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Koçyiğit, A., 1987. Hasanoğlan (Ankara) yöresinin tektono-stratigrafisi: Karakaya orojenik kuşağının evrimi. *H. Ü. Yerbilimleri*, 14, pp. 269-293.
- Koralay, D.M. ve Sarı, A. 2008. Ağsaklar civarı (Göynük/Bolu) bitümlü kayaçlarında organik karbon ve iz element zenginleşmeleri. *Yerbilimleri/Geosound Dergisi*. Cilt. 53, pp.247-266.
- Krauskopf, K.B., 1955. Sedimentary Deposits Of Rare Metals. In: A. M. Bateman, ed. *Economic Geology (50th Anniversary Volume 1905-1955)*, Economic geology Pub. Co. Lancaster, Pennsylvania. pp. 411-463.
- Kremling, K., 1983. The behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe and Mn in anoxic Baltic waters. *Marine Chemistry*, Vol. 13, pp. 87–108.
- Lalmuankimi, C., Laldinpuia, S. K., and Tiwari R. P., 2011. Geochemical study of pper Bhuban sandstone in Muthi, Mizoram, India, *Sci Vis* Vol. 11 (1), pp. 40-46.
- Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabère, A., Meunier, A., 2002. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. *Clay Minerals*, Vol. 37, pp. 1–22.
- Lee, C., 1992. Controls on organic carbon preservation: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 56, pp. 3323–3335.

- Leventhal, J.S., 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 47, pp. 133–138.
- Leventhal, J.S., 1987. Carbon and sulfur relationships in Devonian Shales from the Appalachian Basin as an indicator of environment of deposition. *American Journal of Science*, Vol. 287, pp. 33–49.
- Lewan, M.D., and Maynard, J.B., 1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 46, pp. 2547–2560.
- Lo Mónaco, S., López, L., Rojas, H., Garcia, D., Premovic, P., and Briceño, H., 2002. Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin. *Organic Geochemistry*, Vol. 33, pp. 1593–1608.
- Luther III, G.W., 1991. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 55, pp. 2839–2849.
- Lückge, A., Boussafir, M., Lallier-Vergés, E., and Littke, R., 1996. Comparative study of organic matter preservation in immature sediments along the continental margin of Peru and Oman. Part I: Results of petrographical and bulk geochemical data: *Organic Geochemistry*, Vol. 24, pp. 437–451.
- Lyle, M., Zahn, R., Prahl, F., Dymond, J., Collier, R., Pisias, N. and Suess, E., 1992. Paleoproductivity and carbon burial across the California Current: the Multitracers transect, 42 N. *Paleoceanography*, Vol. 7, pp. 251–272.
- Lyons, T.W., Luepke, J.J., Schreiber, M.E., and Zieg, G.A., 2000. Sulfur geochemical constraints on Mesoproterozoic restricted marine deposition: lower Belt Supergroup, northwestern United States, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, pp. 427–437.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W., 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, Vol. 195, pp. 131–157.
- Mackenzie, F.T., 2005. *Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*: Elsevier Science, 1st Edition.
- Manheim, F.T., Landgren, S., 1978. *Handbook of Geochemistry II*, Section 42-D. Springer-Verlag, Berlin.
- Mangini, A., 1978. Th and U isotope analyses on meteor core 12310 north west African continental wise. *Meteor-Forschungsergeb Reihe.C*. 29 1–5.
- März, C., 2007. Inorganic geochemical redox proxies - Indicators for rapid paleoenvironmental changes and related diagenetic processes in recent and ancient marine sediments. Faculty of Geosciences at Bremen University, Germany, Dissertation In review for the Doctoral Degree in Natural Sciences (Dr. rer. nat.), 127 p.
- Mayer, L. M., 1994a. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, pp. 1271–1284.
- Mayer, L. M., 1994b. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments: *Chemical Geology*, Vol. 114, pp. 347–363.

- McKay, J.L., Pedersen, T.F., Mucci, A., 2007. Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N.E. Pacific)-influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. *Chemical Geology* Vol. 238, pp. 180-196.
- McManus, J., Beulson, W.M., Klinkhammer, G.P., Kilgore, T.E. and Hammond, D.E., 1994. Remobilization of barium in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, pp. 4899-4908.
- McManus, J., Nagler, T.F., Siebert, C., Wheat, C.G., Hammond, D.E., 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. *Geochemistry Geophysics Geosystem* 3912, 1078.
- McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Hammond, D.E., Holm, C., 2005. Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 69, pp. 95–108.
- McManus, J., Berelson, W.M., Severmann, S., Poulson, R.L., Hammond, D.E., Klinkhammer, G.P., Holm, C., 2006. Molybdenum and Uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, pp. 4643–4662.
- Meriç, E., ve Şengüler, İ., 1986. Göynük (Bolu, KB Anadolu) çevresinde Üst Kretase-Paleosen stratigrafisi üzerine yeni görüşler. *Jeoloji Müh.*, Vol. 29, pp. 61-64.
- Meyer, F.M., and Robb, L.J., 1996. The geochemistry of Black shales from the Chuniespoort Group, Transvaal sequence, Eastern Transvaal, South Africa. *Economic Geology*, Vol. 91, pp. 111–121.
- Miller, W.J., McFee, W.W. and Kelly, J.M., 1983. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 12, pp. 579-584.
- Millot, G., 1970. *Geology of Clays: Weathering, Sedimentology, Geochemistry*. Springer, Heidelberg-Berlin – Masson, Paris – Chapman and Hall, London.
- Mongenet, T., Tribouillard, N.-P., Desprairies, A., Lallier-Vergès E., Laggoun-Defarge, F., 1996. Trace elements as palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela, *Sedimentary Geology* Vol. 103, pp. 23-37.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C. Jr., 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd Edition. Oxford University Press, Oxford and New York, 378p.
- Morel F.M.M., 1983. *Principles of aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 446 p.
- Morford, J.L. and Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, pp. 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 sediment, Saanich Inlet, B.C. *Marine Geology* Vol. 174, pp. 355–369.
- Morse, J.W. and Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, pp. 3373–3378.
- Morse, J.W. 2005. Formation and diagenesis of carbonate sediments. In F.T. Mackenzie (Ed.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*. Elsevier Ltd Publication, pp. 67-82.

- Mossman, D.J., Francois, G.-L., Jackson, S.E., 2005. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon. *Precambrian Research* Vol. 137, pp. 253–272.
- Murphy, A.E., Sageman, B.B., Hollander, D.J., Lyons, T.L., and Brett, C.E., 2000b. Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian Basin: clastic starvation, seasonal watercolumn mixing, and efficient biolimiting nutrient recycling. *Paleoceanography* Vol. 15, pp. 280–291.
- Murray, J. W., Codispoti L. A., and Friederich G. E., 1995. Redox environments: The suboxic zone in the Black Sea. In *Aquatic Chemistry* (eds. C. P. Huang, C. O'Melia, and J. J. Morgan), pp.157–176. American Chemical Society, Washington, DC.
- Müller, P.J. and Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans, I, Organic carbon preservation. *Deep-Sea Res., A*, Vol. 26, pp. 1347-1362.
- Nameroff, T.J., Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 66, pp. 1139–1158.
- Nameroff, T.J., L.S. Balistrieri and J.W. Murray, 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 66, pp. 1139-1158.
- Nijenhuis, I.A., Brumsack, H.-J., De Lange, G.J., 1998. The trace element budget of the eastern Mediterranean during Pliocene sapropel formation. In: Robertson, A.H.F., Emeis, K.-C., Richter, C., Camerlenghi, A. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, Vol. 160. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 199–206.
- Nijenhuis, I.A., Bosch, H.-J., Sinninghe Damsté, J.S., Brumsack, H.-J., and De Lange, G.J., 1999. Organic matter and trace element rich sapropels and black shales: a geochemical comparison. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 169, pp. 277–290.
- Okay, 1989a. Tectonic units and sutures in the Pontides, northern Turkey. In: SENGOR, A. M. C. (ed.) *Tectonic evolution of the Tethyan region*. Kluwer Academic Publications, Dordrecht, pp. 109-115.
- Okay, Şengor, A.M.C. and Görür, N. 1994. Kinematic history of the opening of the Black Sea and its effect on the surrounding regions. *Geology*, Vol. 22, pp. 267-270.
- Okay Aral I. and Tüysüz Okan, 1999. Geological Society, London, Special Publications 1999; Vol. 156; pp. 475-515.
- Orians K. J. and Bruland K. W., 1986. The biochemistry of aluminum in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 78, pp. 397-410.
- Pailler, D., Bard, E., Rostek, F., Zheng, Y., Mortlock, R., van Geen, A., 2002. Burial of redox-sensitive metals and organic matter in the equatorial Indian Ocean linked to precession. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 66, pp. 849–865.
- Parrish, J.T. and Gautier, D.L., 1993. Sharon Springs Member of Pierre Shale: Upwelling in the Western Interior Seaway? In Caldwell, W.G.E. and Kauffman, E.G., eds., *Evolution of the Western Interior Basin*, St. Johns, Newfoundland, Geological Association of Canada Special Paper Vol. 39, pp. 319 – 332.

- Pattan, J.N., and Pearce, N.J.C., 2009. Bottom water oxygenation history in southeastern Arabian Sea during the past 140 ka: Results from redox-sensitive elements. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Vol. 280, pp. 396-405.
- Pedersen, T.F., and Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* Vol. 74, pp. 454-466.
- Pedersen, T. F., Shimmield, G. B., and Price, N. B., 1992. Lack of enhanced preservation of organic matter in sediments under the oxygen minimum on the Oman Margin: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 56, pp. 545-551.
- 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.
- Pettijohn, F.J., Potter P.E. and Siever, R., 1972. *Sand and sandstone*. Springer-Verlag, Berlin, p. 618.
- Philipchuk, M.F. and Volkov, IX, 1974. Behaviour of molybdenum in processes of sediment formation and diagenesis *in*. Black Sea. Degens, E.T. ve Ross, D.A. (ed). 519p.
- Piper, D.Z., 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology*, Vol. 114, pp. 95-114.
- Pratt, L.M., and Davis, C.L., 1992. Intertwined fates of metals, sulfur, and organic carbon in black shales. *In*: Pratt, L.M., Comer, J.B., Brassell, S.C. (Eds.), *Geochemistry of Organic Matter in Sediments and Sedimentary Rocks*. SEPM Short Course Notes, Vol. 27, pp. 1- 27.
- Prell, W.L., 1984. Variation of monsoonal upwelling: A response to changing solar radiation. *In*: J. Hansen and T. Takahashi (Editors), *Climate Processes and Climate Sensitivity*. AGU, Washington, DC, Vol. 29 pp. 48-57.
- Prell, W.L. and Kutzbach, J.E., 1987. Monsoon variability over the past 150,000 years. *J. Geophys. Res.*, Vol. 92, pp. 8411-8425.
- Pytkowicz R. M. (1965) Rates of inorganic calcium carbonate nucleation. *J. Geol.* Vol. 73, pp. 196-199.
- Pytkowicz R. M. (1973) Calcium carbonate retention in supersaturated seawater. *Am. J. Sci.* Vol. 273, pp. 515-522.
- Quinby-Hunt, M.S. and Wilde P., 1984. Thermodynamic zonation in the black shale facies based on iron-manganese-vanadium content. *Chemical Geology* Vol. 113, pp. 297-317.
- Raiswell, R., and Berner, R.A., 1986. Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp. 1967- 1976.
- Raiswell, R., Buckley, F., Berber, R.A., Anderson, T.F., 1988. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Research*. Vol. 58, pp. 812-819.
- Ransom, B., Kim, D., Kastner, M., and Wainwright, S., 1998. Organic matter preservation on continental slopes: Importance of mineralogy and surface area, *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. 62, pp. 1329-1345.
- Reimers, C. E., Jahnke, R. A., and McCorkle, D. C., 1992. Carbon fluxes and burial rates over the continental slope and rise off central California with implications

- for the global carbon cycle: *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 6, pp. 199–224.
- Rhoads, D.C., Mulsow, S.G., Gutschik, R., Baldwin, C.T., Stolz, J.F., 1991. The dysaerobic zone revisited: a magnetic facies? In: Tyson, R.V., Pearson, T.H. (Eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Spec. Publ.-Geol. Soc. Lond., Vol. 58, pp. 187–199.
- Richards, F. A., and Redfield, A. C., 1954. A correlation between the oxygen content of seawater and the organic content of marine sediments: *Deep-Sea Research*, Vol. 1, pp. 279–281.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in the Devonian Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, Vol. 206, pp. 373–391.
- Rimmer, S.M., Thompson, J.A., Goodnight, S.A., Robl, T.L., 2004. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, Vol. 215, pp. 125–154.
- Ripley, E.M., Shaffer, N.R., Gilstrap, M.S., 1990. Distribution and geochemical characteristics of metal enrichment in the New Albany Shale (Devonian–Mississippian), Indiana. *Economic Geology* Vol. 85, pp. 1790–1807.
- Ritger, S., Carson, B. And Suess, E., 1987. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geol. Soc. Am. Bull.*, Vol. 98, pp. 147–156.
- Rosenthal, Y., Lam, P., Boyle, E.A., Thompson, J., 1995a. Authigenic cadmium enrichments in sub-oxic sediments: primary sediment composition and diagenetic alterations. *Marine Geology*, Vol. 100, pp. 137–154.
- Rosenthal, Y., Boyle, E.A., Labeyrie, L., and Oppo, D., 1995b. Glacial enrichments of authigenic Cd and U in subantarctic sediments: a climatic control on the elements oceanic budget? *Paleoceanography* Vol. 10, pp. 395–413.
- Ross, D.J.K., 2004. Sedimentology, geochemistry and gas shale potential of the early Jurassic Nordegg member, northeastern British Columbia. MSc Thesis, University of British Columbia.
- Ross, D.J.K., and Bustin, R.M., 2006. Sediment geochemistry of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, Vol. 54, pp. 337–365.
- Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology* Vol. 26, pp. 916–927.
- Rue E. L., Smith G. J., Cutter G. A., and Bruland K. W., 1997. The response of trace element redox couples to suboxic conditions in the water column. *Deep-Sea Res.* Vol. 44, pp. 113–134.
- Russell, C.A., 1970. Geochemistry and halmyrolysis of clay minerals, Rio Ameca, Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 34, pp. 893–907.
- Sageman, B.B., Murphy, A.E., Werne, J.P., Ver Straeten, C.A., Hollander, D.J., and Lyons, T.W., 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, Vol. 195, pp. 229–273.

- Sageman, B.B., and Lyons, T.W., 2005. Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks. In: eds. Mackenzie, F.T., Sediments, diagenesis and Sedimentary rocks (Treatise on geochemistry, Volume 7; eds. Holland, H.D., Turekian, K.K.). Elsevier-Pergamon, Oxford, 115-158, 425p.
- Salman, V., Derenne, S., Lallier-Verge's, E., Largeau, C., and Beaudoin, B., 2000. Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry*, Vol. 31, pp. 463– 474.
- Saner, S., 1977. Geyve-Osmaneli Gölüzar-Taraklı alanının jeolojisi: Eski çökeltme ortamları, çökeltmenin evrimi, PhD. Thesis, İstanbul Uni., 312p.
- Saner, S., 1978. Orta Sakarya'daki Üst Kretase-Paleosen-Eosen çökeltme ilişkileri ve Anadolu'da petrol aramalarındaki önemi. Türkiye 4. Petrol Kongresi, pp. 95-115.
- Saner, S., 1980. Mudurnu-Göynük havzasının Jura ve sonrası çökeltim nitelikleriyle paleocoğrafya yorumlanması. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, C. 23, pp. 39-52.
- Sarı, A., 1985. Himmetoğlu yöresinin ekonomik jeolojisi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniv. Fen Fak. Arşivi.
- Sarı, A., and Aliyev, S.A., 2005. Source rock evaluation of the lacustrine oil shale bearing deposits: Göynük/Bolu, Turkey. *Energy Sources*, Vol. 27, pp. 279-298.
- Sarı, A., Aliyev, S.A., 2006. Organic geochemical characteristics of the Paleocene-Eocene Oil Shales in the Nallıhan Region, Ankara, Turkey. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol.53, pp.123-134.
- Sarı, A., Aliyev, S.A., Koralay, B., 2007. Source Rock Evaluation of the Eocene Shales in the Gökçesu Area (Bolu/Turkey). *Energy Sources*, Part A. Vol. 29, pp. 1025-1039 (SCI).
- Sarı, A. and Geze, Y. 2008. Organic Geochemical Evaluations of Bituminous Rock and Coals in Miocene Himmetoglu Basin (Bolu, Turkey). *Petroleum Science and Technology*. Vol. 26 (6), pp. 649-664.
- Sarı, A., Koca, D., Koç, Ş., Yavuz, B., Koralay, D.B., 2008. Üst Jura denizel fasiyeslerinde iz element birikimlerinde organik madde içeriğinin rolü (Orta Toroslar, Türkiye). *Selçuk Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 23, No.4, pp. 43 – 56.
- Sarı, A. ve Sonel, N. 2000. Gölsel bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri ve ekonomik kullanım olanakları. *Yerbilimleri/Geosound Dergisi*. Cilt 37, pp. 55-73.
- Schmitz, B., 1987. The TiO_2/Al_2O_3 ratio in the Cenozoic Bengal abyssal fan sediments and its use as a palaeostream energy indicator. *Marine Geology*, Vol. 76, pp. 195– 206.
- Schubert, C. J., and Stein, R., 1996. Deposition of organic carbon in Arctic Ocean sediments: terrigenous supply vs. marine productivity: *Organic Geochemistry*, Vol. 24, pp. 421–436.
- Schultz, R.B., 2004. Geochemical relationships of Late Paleozoic carbon-rich shales of the Midcontinent, USA: a compendium of results advocating changeable geochemical conditions. *Chemical Geology*, Vol. 206, pp. 347–372.
- Selley, R.C., 2000. *Applied Sedimentology*. Academic Press 2nd edition, 523 pages.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 54, pp. 1233–1246.

- Shimmield, G.B., 1992. Can sediment geochemistry record changes in coastal upwelling palaeoproductivity? Evidence from northwest Africa and the Arabian Sea. *Geological Society, London, Special Publications*, Vol.64, pp. 29–46.
- 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.
- Smith, K. L., Jr., 1978. Benthic community respiration in the N. W. Atlantic Ocean: in situ measurements from 40 to 5299 m: *Marine Biology*, Vol. 47, pp. 337–347.
- Smith, W.H., Siccama, T.G. and Clark, S., 1986. Atmospheric deposition of heavy metals and forest health: and overview including a ten year budget for the input/output of seven heavy metals to a northern hardwood forest. FWS-87-02. Virginia Polytechnic Institute and State Univ., Blacksburg, VA.
- Smith, C. R., Walsh, I. D., and Jahnke, R. A., 1992. Adding biology to one-dimensional models of sediment-carbon degradation: The multi-B approach, in Rowe, G. T., and Pariente, V., editors, *Deep-Sea Food Chains and the Global Carbon Cycle: The Netherlands*, Kluwer Academic Publishers, pp. 395–400.
- Sonel, N., Sarı, A. ve Tozlu, E. 1987. Himmetoğlu (Göynük-BOLU)Yöresinin Jeolojisi ve Linyit Oluşukları. S.Ü.Müh.Mim.Fak. Dergisi, Cilt 2. pp. 51-67.
- Steinnes, E. (1987) Impact of long-range atmospheric transport of heavy metals to the terrestrial environment in Norway. In Hutchinson, T.C. and Meema, K.M. (Eds): *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. SCOPE31. JohnWiley & Sons, Chichester, UK, 384p.
- Stow, D.A.V., Huc, A.Y. and Bertrand, P., 2001. Depositional processes of black shales in deep water. *Marine and Petroleum Geology*, Vol. 18, pp. 491-498.
- Suess, E., 1979. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 43, pp. 339-352.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans—surface productivity and oxygen utilization: *Nature*, Vol. 288, pp. 260–263.
- Sundby, B., Martinez, P., and Gobeil, C., 2004. Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 68, pp. 2485–2493.
- Şeker, H., ve Keskin, Y., 1991. Nallıhan, Mudurnu, Seben, Beypazarı arasında kalan bölgenin jeolojisi ve petrol olanakları. TPAO Araştırma Merkezi Rapor: 2907.
- Şener, M., 1993. Neojen yaşlı Himmetoğlu (Bolu-Göynük) bitümlü şeyl sahasının litostratigrafik ve tektonik özellikleri. *TJ Bülteni*, Vol. 36, pp. 45-57.
- Şener, M. and Gündoğdu, M.N. 1996. Geochemical and petrographical investigation of Himmetoğlu oil shale Field, Göynük -TURKEY. *Fuel*. Vol. 75, pp. 1313-1322.
- Şener, M., ve Şengüler, İ., 1992. Hatıldağ (Bolu-Göynük) bitümlü şeyl sahasının jeolojisi ve teknolojik kullanımı. MTA Raporu, rapor no:9445.
- Şener, M., Şengüler, İ., 1998. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of oil shale bearing deposits in the Hatıldağ oil shale field, Göynük, Turkey. *Fuel*, Vol. 77, No. 8, pp. 871-880.
- Şengör ve Yılmaz, Y. 1981. Tethyan evolution of Turkey, a plate tectonic approach. *Tectonophysics*, Vol. 75, pp. 181-241.
- Şengör A. M. C., Yılmaz Y. and Ketin, İ., 1982. Remnants of a pre-Late Jurassic ocean in northern Turkey: fragments of Permo-Triassic Paleo-Tethys?: Reply. *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 93, pp. 932-936.

- Şentürk, K. ve Karaköse, C., 1979. Orta Sakarya dolayının temel jeolojisi: Maden Tetkik ve Arama Enst.t Rap. No: 6642Ş, Ankara.
- Şentürk, K. ve Karaköse, C., 1981, Orta Sakarya bölgesinde Liyas öncesi ofiyolitlerin ve mavi şistlerin oluşumu ve yerleşmesi: Türkiye Jeol. Kur. Bült., 24, 1, 1-10.
- Taka, M., 1988. Himmetoğlu (Göynük - Bolu) sahasının bitümlü şeyi olanakları ve sondajları. MTA Raporu, rapor no: 8533.
- Taka, M. , Şener, M. 1988. Oil shale facility of Himmetoğlu (Göynük-Bolu) field and their wells // Report No. 8533, MTA , Ankara , [in Turkish].
- Tanck, G.S., 1997. Distribution and origin of organic carbon in the Upper Cretaceous Niobrara Formation and Sharon Springs Member of the Pierre Shale, Western Interior, United States, PhD dissertation, University of Arizona, Tucson, Arizona.
- Takahashi, Y., Minai, Y., Ambe, S., Makide, Y., and Ambe, F., 1999. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 63, pp. 815-836.
- Tekeli, O. 1981. Subduction complex of pre-Jurassic age, northern Anatolia, Turkey. *Geology*, Vol. 9, pp. 68-72.
- Tekin, E., ve Sarı, A., 2000. Kabalar formasyonu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyillerindeki hidrokarbon damlalarının morfolojileri. *Yerbilimleri/Geosound Dergisi*.No.36, pp.107-121.
- Temple, J. T. and Cave, R., 1992. Preliminary report on the geochemistry and mineralogy of the Nod Glas and related sediments (Ordovician) of Wales. *Geol. Mag.*, Vol. 129, pp. 589-94.
- Temraz, M.G.M.A., 2005. Mineralogical and Geochemical Studies of Carbonaceous Shale Deposits from Egypt. M.Sc. Theises, Technischen Universität Berlin.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* Vol. 51, pp. 844-851.
- Thiry, M. and Jaquin, T., 1993. Clay mineral distribution related to rift activity, sea-level changes and paleoceanography in the Cretaceous of the Atlantic Ocean. *Clay Minerals*, Vol. 28, pp. 61-84.
- Thomson J., Higgs N. C., Croudace I. W., Colley S., and Hydes D. J. 1993. Redox zonation of elements at an oxic/post-oxic boundary in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 57, pp.579-595.
- Thomson, J., Higgs, N.C., Wilson, T.R.S., Croudace, I.W., De Lange, D.J., and van Santvoort, P.J.M., 1995. Redistribution and geochemical behaviour of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 59, pp. 3487-3501.
- Thorstenson, D.C. and Mackenzie, F.T., 1974. Time variability of pore water chemistry in recent carbonate sediments, Devil's Hole, Harrington Sound, Bermuda. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 38, pp. 1-19.
- Tissot, B.P., ve Welte, D.H., 1978. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- Tissot B. P., ve Welte D. H. (1984) Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag. 798p.
- Trauco-Alexandre J., Hay, W. W. and Boer, P. L., 2012. Phanerozoic environments of black shale deposition and the Wilson Cycle. *Solid Earth*, Vol. 3, pp. 29-42.

- Tribovillard, N., Desprairies, A., Lallier-Vergés, E., Bertrand, P., Moureau, N., Ramdani, A., Ramanampisoa, L., 1994. Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, Vol. 108, pp. 165–181.
- Tribovillard, N., Caulet, J., Vergnaud-Grazzini, C., Moureau, N. and Tremblay, P., 1996. Lack of organic matter accumulation on the upwelling-influenced Somalia margin in a glacial-interglacial transition. *Marine Geology*, Vol. 133, pp. 157-182.
- Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., Baudin, F., 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin as recorded by various Mesozoic formations. *Chemical Geology* Vol. 213, pp. 385–401.
- Tribovillard, N., Ramdani, A., Trentesaux, A., 2005. Controls on organic accumulation in Late Jurassic shales of Northwestern Europe as inferred from trace-metal geochemistry. In: Harris, N. (Ed.), *The Deposition of Organic-Carbon-Rich Sediments: Models, Mechanisms, and Consequences*. SEPM Spec. Public., Vol. 82, pp. 145–164.
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, Vol. 232, pp. 12-32.
- Tribovillard, N., Lyons, T.W., Riboulleau, A., Bout-Roumazielles, V., 2008. A possible capture of molybdenum during early diagenesis of dysoxic sediments. *Bulletin de la Société Géologique de France* Vol. 179 (1), pp. 3–12.
- Troutman, D. and Peters, N., 1982. Deposition and transport of heavy metals in three lake basins affected by acid precipitation in the Adirondack Mountains, NY. In *Energy and Environmental Chemistry 2*. Ann Arbor Science, Boston, MA, pp. 33-60.
- Turekian, K. K., and Wedepohl, K. H., 1961, Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust: *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 72, pp. 175-192.
- Turgeon, S., and Brumsack, H.-J., 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria–Marche Basin of central Italy. *Chemical Geology*, Vol. 234, pp. 321–339.
- Türkecan, A., Dinçel, A., Hepşen, N., Papak, İ., Akbaş, B., Sevin, M., Özgür, İ. B., Bedi, Y., Mutlu, G., Sevin, D., Ünay, E., Saraç, G. ve Karataş, S., 1991. Bolu–Çamkırı (Köroğlu Dağları) arasındaki Neojen yaşlı volkanitlerin stratigrafisi ve petrolojisi. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, 6, 85-103.
- Tyson, R.V., Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: Tyson, R.V., Pearson, T.H. (Eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, Geol. Soc. Spec. Pub., Vol. 58. pp. 1 – 24.
- Tyson, R.V., 2001. Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon: some results of a modelling study, *Organic Geochemistry*, Vol. 32, pp. 333-339.
- Ünal, G., Yüksel, V., Tekeli, T., Gönenç, O., Seyirt, Z. ve Hüseyin, S., 1976. Haymana-Polatlı yöresinin (güneybatı Ankara) Üst Kretase-Alt Tersiyer stratigrafisi ve petrolojisi. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni* 19/2, pp. 159-176.

- Van Geen, A., McCorkle, D.C., Klinkhammer, G.P., 1995. Sensitivity of the phosphate cadmium-carbon isotope relation in the ocean to cadmium removal by suboxic sediments. *Paleoceanography* Vol. 10, pp. 159-169.
- Van Cappellen, P. and Ingall, E.D., 1994. Benthic phosphorus regeneration, net primary production and ocean anoxia: a model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography*, Vol. 9, pp. 677-692.
- Velde, B., 1995. *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer, Berlin, 334 p.
- Vine, J.D., and Tourtelot, E.B., 1970. Geochemistry of black shale deposits-a summary report. *Economic Geology*, Vol. 65, pp. 253-272.
- Warning, B., and Brumsack, H.-J., 2000. Trace metal signatures of Mediterranean sapropels. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, Vol. 158, pp. 293-309.
- Weaver, C.E., 1989. *Clays, Muds, and Shales*. Amsterdam, Elsevier, 819 p.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds.), *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 8. Pergamon, Oxford, pp. 305- 333.
- Wignall, P.B., 1994. *Black Shales*. Clarendon Press, Oxford. 127 p.
- Yarincik, K.M., Murray, R.W., Lyons, T.W., Peterson, L.C., and Haug, G.H., 2000. Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography* Vol. 15, pp. 593-604.
- Yen, T. F. 1976. *Science and technology of oil shale*. Ann Arbor Science Publishers, 230 Collingwood, P.O. Box 1425, Ann Arbor, Michigan 48106.
- Yesiladalı, Ö. B., Yalçın, N., M., ve Mann, U., 2005. Himmetoglu Havzası'ndaki (Göynük- Bolu) kömür-bitümlü seyl birlikteliğinin paleo-ortam koşulları, İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi, C. 18, S. 1, pp. 81-97.
- Yılmaz, Y. 1977. Söğüt-Bilecik dolayındaki Eski Temel karmaşığının petrojenik evrimi, Doçentlik tezi, İstanbul Üniversitesi Yerbilimleri Fen Fakültesi, Tatbiki Jeolojisi Kürsüsü, 169p.
- Yılmaz, Y., 1979, Söğüt-Bilecik bölgesinde polimetamorfizma ve bunların jeotektonik anlamı: Türkiye Jeol. Kur, Bült., 22-1, pp. 85-100
- Yuretich, R., Melles, M., Sarata, B. and Grobe, H., 1999. Clay minerals in the sediments of Lake Baikal: A useful climate proxy. *Journal of Sedimentary Research*, Vol. 69(3), pp. 588-596.
- Zabel M., Schneider, R. R., Wagner, T., Adegbe, A. T., Vries, U. and Kolonic, U., 2001. Late Quaternary Climate Changes in Central Africa as Inferred from Terrigenous Input to the Niger Fan. *Quaternary Research* Vol. 56, pp. 207-217.
- Zheng, Y., van Geen, A., and Anderson, R.F., 2000. Intensification of the northeast Pacific oxygen minimum zone during the Bolling-Allerod warm period. *Paleoceanography* Vol. 15, pp. 528-536.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hilal ENGİN
Doğum Yeri : TEKİRDAĞ
Doğum Tarihi : 07.06.1985
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Hayrabolu Anadolu Lisesi (2003)
Lisans : Ankara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Jeoloji Mühendisliği Bölümü (2009)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
(Eylül 2009-Aralık 2012)

Çalıştığı Kurumlar

06/2006-08/2006 TPAO Trakya Bölge Müdürlüğü (Stajer)
06/2008-09/2007 Trace Basin Natural Gas Corporation (Stajyer)
01/2011-07/2011 Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma
Merkezi (YEBİM)

Projeler ve Yayınlar

Koca, D., Sarı, A., Engin, H., Koç, Ş., Yavuz, B., 2010. Şeyl türü kayaçların (Tekirler-Nallıhan/Ankara) redoks depolanma koşulları. 35. Yıl Jeoloji Sempozyumu, Selçuk Üniversitesi, Konya. Bildiri Özleri Kitabı, s: 111-112.

- Engin, H., Sarı, A., Koç, Ş., 2011. Şeyl ve marn türü organik maddece zengin kayaçların (Kürnüş-Göynük/Bolu) depolanma ortamlarının redoks koşulları. 18. Uluslararası Petrol ve Doğalgaz Kongre ve Sergisi, Ankara.
- Engin, H., Sarı, A., Koç, Ş., 2012. Redox sensitive trace element enrichments of organic matter rich rocks (Kürnüş-Göynük/BOLU, TURKEY). EGU General Assembly 2012, Vienna, Austria.
- Engin, H., Sarı, A., Koç, Ş., 2012. Kürnüş civarı (Göynük/BOLU) bitümlü kayaçlarının mineralojik incelemesi. V. Jeokimya Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Altunsoy, M., Sarı, A., Özçelik, O., Engin, H., Hökerek, S., 2012. Major And Trace-Element Enrichments In The Karapınar Coals (Konya, Turkey). Energy Sources. (in press).

Bilimsel Kuruluşlara Üyelikler

AGU- American Geophysical Union

EGU-European Geosciences Union