

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HİMMETOĞLU FORMASYONU (BOLU) BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNDE
ORGANİK KARBON VE Cr, Fe, Mo, Mn, V ELEMENTLERİNİN
İLİŞKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Melike ÖZLÜK

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2010**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİMMETOĞLU FORMASYONU (BOLU) BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNDE ORGANİK KARBON VE Cr, Fe, Mo, Mn, V ELEMENTLERİNİN İLİŞKİLERİNİN İNCELENMESİ

Melike ÖZLÜK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SARI

Bolu ili Göynük ilçesinin güneyinde yer alan Himmetoğlu havzası, küçük bir göl havzası özelliğinde olup havzanın yakın çevresinde Mesozoyik ve Senozoyik birimleri çökelmiştir. Mesozoyik Geç Kretase yaşlı, yer yer kumtaşı ve silttaşı ardalanmalı olan marn hakimiyetli Seben formasyonu ve yine Geç Kretase yaşlı hakim litolojisi kumtaşı olan Taraklı formasyonu ile temsil edilmektedir. Senozoik ise Erken Paleosen yaşlı resifal kireçtaşlarından oluşan Selvipınar formasyonu, Orta Paleosen - Erken Eosen yaşlı ve havzada regresyon kontrolünde çökelen karasal kırıntılı birimlerden oluşan Kızılçay formasyonu ve bu formasyon üzerine açısız uyumsuzlukla gelen Geç Miyosen yaşlı Himmetoğlu formasyonlarından oluşmaktadır. Bu tez kapsamında bitümlü şeyl çökellerini içeren Himmetoğlu formasyonu biyojeokimyasal olarak incelenmiştir. Bu formasyondan alınan örnekler üzerinde birimin organik karbon ve element zenginleşmeleri (V, Cr, Fe, Mn, Mo) ile redoks koşulları incelenmiştir. Formasyondaki organik madde zenginliği, Himmetoğlu göl havzasının Miyosen döneminde mükemmel derecede organik üretkenliğe ve ortamın redoks koşulları da organik maddenin korunması ve depolanması açısından uygun koşullara sahip olduğuna işaret eder.

Temmuz 2010, 108 sayfa

Anahtar Kelimeler: himmetoğlu havzası, bitümlü şeyl, organik madde, element zenginleşmesi, redoks koşulları

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE RELATIONS BETWEEN ORGANIC CARBON AND Cr, Fe, Mo, Mn, V ELEMENTS IN OIL SHALES OF HIMMETOĞLU FORMATION

Melike ÖZLÜK

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

Supervisor: Prof.Dr. Ali SARI

Himmetoğlu Basin, located in the southern part of Göynük district in Bolu, has characteristics of small lake basin and the units were deposited around this basin are Mesozoic and Cenezoic in age. Mesozoic units are represented by Seben formation which is late Cretaceous in age and mainly consists of marl with sandstone and siltstone intercalations and Taraklı formation which is late Cretaceous in age and consists of mainly sandstone units. Cenezoic units are represented by Selvipınar formation which is composed of reefal limestones of early Paleocene in age; Kızılçay formation which is deposited by the controls of regression in the basin is middle Paleocene- early Eocene in age and consists of terrestrial clastic sediments and Himmetoğlu formation which is late Miocene in age overlies Kızılçay formation with angular unconformity. In this study Himmetoğlu formation which includes bituminous shale deposits is investigated by biogeochemically. The samples were taken from this formation analyzed by organic carbon and element enrichments (V, Cr, Fe, Mn, Mo) with redox potential of the units in this formation. Organic matter enrichments in this formation indicate an excellent organic productivity in the Himmetoğlu lake basin during Miocene and the redox potential of that time indicates that there were favorable conditions for protection and deposition of the organic matter.

2010, 108 page

Key Words: Himmetoğlu basin, bituminous shale, organic matter, element enrichment, redox conditions

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yetişmemde büyük emeği olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali SARI'ya (Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü) ve her zaman yanımda olup beni destekleyen başta anne ve babam ile tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Melike ÖZLÜK
Ankara, Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 İnceleme Alanının Tanımı.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	2
1.3 Önceki Çalışmalar.....	3
1.4 Bölgesel Jeoloji.....	4
1.5 Yapısal Jeoloji.....	8
1.5.1 Faylar ve kıvrımlar	8
1.5.2 Uyumsuzluklar.....	9
1.6 Materyal ve Metod.....	9
2. ÇALIŞMA ALANININ JEOLojİSİ.....	10
2.1 Stratigrafi.....	10
2.1.1 Seben Formasyonu.....	12
2.1.2 Taraklı Formasyonu.....	12
2.1.3 Selvipınar Formasyonu.....	13
2.1.4 Kızılçay Formasyonu.....	13
2.1.5 Himmetoğlu Formasyonu.....	14
2.1.6 Kuvaterner.....	21
3. BİYOJEOKİMYASAL İNCELEMELER.....	22
3.1 Bitümlü Şeyl.....	22
3.1.1 İz element / metal bileşimleri.....	22
3.1.2 Redoks fasiyesi ile element korelasyonları.....	23
3.2 Organik Madde Miktarları.....	24
3.3 Redoks Ortam Belirleyicileri.....	27
3.4 Element Zenginleşme Faktörü.....	37
3.5 Element İncelemeleri.....	43
3.5.1 Mangan.....	43
3.5.2 Molibden.....	52
3.5.3 Vanadyum.....	60
3.5.4 Demir.....	68
3.5.5 Krom.....	75
3.6 Kimyasal Alterasyon İndeksi.....	82
3.7 Aşınma İndeksi.....	87
3.8 Kayaçlarda Köken Analizi.....	89
4. SONUÇLAR.....	91
KAYNAKLAR.....	93
EKLER.....	96
EK 1 HM örneklerinin element analiz sonuçları	97
EK 2 YG örneklerinin element analiz sonuçları.....	98
Özgeçmiş.....	99

SİMGELER DİZİNİ

CIA	Kimyasal alterasyon indeksi
Cr	Krom
Fe	Demir
Mn	Mangan
Mo	Molibden
ÖSK	Ölçülü Stratigrafik Kesit
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu
TOC	Toplam Organik Karbon Miktarı
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
V	Vanadyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çalışma alanının yer bulduru haritası.....	2
Şekil 1.2 Çalışma alanının bölgesel jeolojik konumu.....	6
Şekil 1.3 Çalışma alanının jeoloji haritası.....	7
Şekil 2.1 Çalışma alanının genelleşmiş stratigrafik kesiti.....	11
Şekil 2.2 Himmetoğlu formasyonunun ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK-1).....	17
Şekil 2.3 Himmetoğlu formasyonunun ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK-2).....	19
Şekil 3.1 Bitümlü şeyllerin oluşum ortamları.....	22
Şekil 3.2 İz element zenginleşmeleri ve redoks şartları.....	23
Şekil 3.3 HM örneklerinin V/ V+Ni oranları grafiği.....	29
Şekil 3.4 HM örneklerinin V/ Cr oranları grafiği.....	30
Şekil 3.5 HM örnekleri Ni/ Co oranları grafiği.....	31
Şekil 3.6 YG örneklerinin V/ V+Ni oranları grafiği.....	34
Şekil 3.7 YG örneklerinin V/ Cr oranları grafiği.....	35
Şekil 3.8 YG örneklerinin Ni/Co oranları grafiği.....	36
Şekil 3.9 HM 1-23 örneklerinin element zenginleşmeleri (V, Cr, Fe, Mn, Mo).....	39
Şekil 3.10 YG 1-38 örneklerinin element zenginleşmeleri (V, Cr, Fe, Mn, Mo).....	42
Şekil 3.11 a. HM örnekleri - TOC içerikleri, b. HM örnekleri Mn/Al oranları	44
Şekil 3.12 Mn- TOC ilişkisi.....	45
Şekil 3.13 Mn/Al – TOC ilişkisi.....	46
Şekil 3.14 Mn –Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	46
Şekil 3.15 HM 1-23 örneklerinde Mn zenginleşmesi.....	47
Şekil 3.16 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Mn/Al oranları.....	48
Şekil 3.17 Mn- TOC ilişkisi.....	49
Şekil 3.18 Mn/Al – TOC ilişkisi.....	50
Şekil 3.19 Mn –Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	50
Şekil 3.20 YG 1-38 örneklerinde Mn zenginleşmesi.....	51
Şekil 3.21 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri Mo/Al oranları.....	53
Şekil 3.22 Mo-TOC ilişkisi.....	54

Şekil 3.23 Mo/Al -TOC ilişkisi.....	54
Şekil 3.24 Mo –Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	55
Şekil 3.25 HM 1-23 örneklerinde Mo zenginleşmesi.....	56
Şekil 3.26 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Mo/Al oranları.....	57
Şekil 3.27 Mo-TOC ilişkisi.....	58
Şekil 3.28 Mo/Al -TOC ilişkisi.....	58
Şekil 3.29 Mo –Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	59
Şekil 3.30 YG 1-38 örneklerinde Mo zenginleşmesi.....	60
Şekil 3.31 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri V/Al oranları.....	62
Şekil 3.32 V-TOC ilişkisi.....	63
Şekil 3.33 V/Al -TOC ilişkisi.....	63
Şekil 3.34 V –Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	64
Şekil 3.35 HM 1-23 örneklerinde V zenginleşmesi.....	64
Şekil 3.36 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri V/Al oranları.....	65
Şekil 3.37 V-TOC ilişkisi.....	66
Şekil 3.38 V/Al-TOC ilişkisi.....	66
Şekil 3.39 V–Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	67
Şekil 3.40 YG 1-38 örneklerinde V zenginleşmesi.....	68
Şekil 3.41 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri Fe/Al oranları.....	69
Şekil 3.42 Fe-TOC ilişkisi.....	70
Şekil 3.43 Fe/Al-TOC ilişkisi.....	70
Şekil 3.44 Fe- Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	71
Şekil 3.45 HM 1-23 örneklerinde Fe zenginleşmesi.....	71
Şekil 3.46 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Fe/Al oranları.....	72
Şekil 3.47 Fe-TOC ilişkisi.....	73
Şekil 3.48 Fe/Al-TOC ilişkisi.....	73
Şekil 3.49 Fe-Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	74

Şekil 3.50 YG 1-38 örneklerinde Fe zenginleşmesi.....	75
Şekil 3.51 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri Cr/Al oranları.....	76
Şekil 3.52 Cr -TOC ilişkisi.....	77
Şekil 3.53 Cr/Al -TOC ilişkisi.....	77
Şekil 3.54 Cr- Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	78
Şekil 3.55 HM 1-23 örneklerinde Cr zenginleşmesi.....	78
Şekil 3.56 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Cr/Al oranları.....	79
Şekil 3.57 Cr -TOC ilişkisi.....	80
Şekil 3.58 Cr/Al -TOC ilişkisi.....	80
Şekil 3.59 Cr- Al ₂ O ₃ ilişkisi.....	81
Şekil 3.60 YG 1-38 örneklerinde Cr zenginleşmesi.....	81
Şekil 3.61 HM örneklerin CIA değerleri grafiği.....	84
Şekil 3.62 YG örneklerin CIA değerleri grafiği.....	86
Şekil 3.63 YG 1- 38 örneklerinin günlenme indeksi	88
Şekil 3.64 HM TiO ₂ Al ₂ O ₃ grafiği.....	89
Şekil 3.65 YG TiO ₂ Al ₂ O ₃ grafiği.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Farklı araştırmacılar tarafından belirlenen TOC sınır değerleri ve kaynak kaya sınıflaması.....	24
Çizelge 3.2 Himmetoğlu bölgesinden alınan örneklerin TOC değerleri (HM örnekleri).....	25
Çizelge 3.3 Himmetoğlu bölgesinden alınan örneklerin TOC değerleri (YG örnekleri).....	26
Çizelge 3.4 Kaynak kayanın petrol potansiyelini belirlemede kullanılan jeokimyasal Parametreler.....	27
Çizelge 3.5 HM örnekleri redoks ortamları.....	28
Çizelge 3.6 YG örnekleri redoks ortamları.....	32
Çizelge 3.7 HM örnekleri element zenginleşme faktörleri.....	38
Çizelge 3.8 YG örnekleri element zenginleşme faktörleri.....	41
Çizelge 3.9 HM 1-23 örneklerinin CIA değerleri.....	83
Çizelge 3.10 YG 1-38 örneklerinin CIA değerleri.....	85

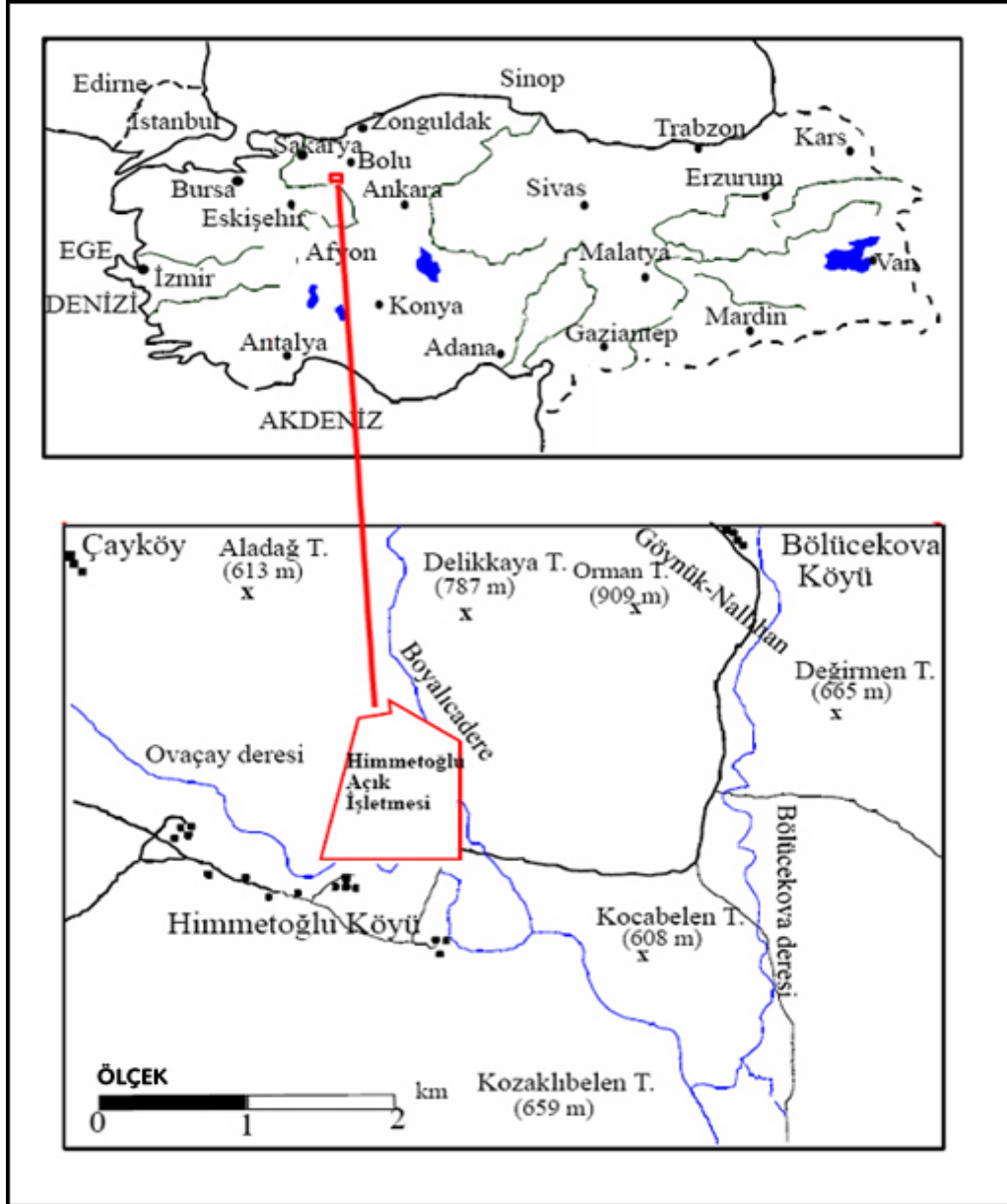
1. GİRİŞ

1.1 İnceleme Alanının Tanımı

Çalışma alanı Bolu ili Göynük ilçesinin güneyinde yer almaktadır. Bölgeye ulaşım İstanbul'dan Adapazarı-Eskişehir yolu ile Geyve üzerinden, Ankara'dan ise Beypazarı-Nallıhan-Göynük karayolu üzerinde yer alan Dedeler köyünden güneye ayrılan tali yolla sağlanmaktadır. Çalışma alanı, 1/25.000 ölçekli Adapazarı H 25 b4, c1 ve d2 paftalarında yer almaktadır.

Çalışma alanı, kuzeyden ve güneyden tepelerle çevrelenmiştir. Başlıca tepeler kuzeyde; Aladağ T (813 m), Delikkaya T (785 m), Orman T (809 m), güneyde Kozaklıbelen T (659 m), Kocabelen T (608 m) ve doğuda ise Değirmen T (665 m)'dir. Bölgenin akarsuları ise Ovaçay deresi, Çayköy deresi, Boyalıca dere, Bölücekova deresi ve Çatak çayları'ndan oluşturmaktadır. Bölgedeki yerleşim merkezleri ise; Himmetoğlu köyü başta olmak üzere kuzeyde Çayköy, Bölücekova köyleri, doğuda Ahmetbeyler, batıda ise Kuyupınar köyleridir.

Himmetoğlu Köyünde yer alan kömür Göynük ilçesinin önemli geçim kaynakları arasındadır. Himmetoğlu bölgesinin linyit yatakları, uzun yıllar TKİ Orta Anadolu linyitleri ismi altında işletilmiştir. TKİ günümüzde bölgedeki kömür üretimini durdurmuş ve bu bölgedeki Orta Anadolu Kömür İşletmeleri Müdürlüğü'nü kapatmıştır. Yatakta şu anda kömür üretimi yapılmamaktadır.



Şekil 1.1 Çalışma alanının yer bulduru haritası

1.2 Çalışmanın Amacı

Organik karbon miktarı iz elementlerin şeyller içerisinde biriktirilmelerinde önemli rol oynar. Bu çalışma kapsamında, Himmetoğlu (Bolu) bölgesi bitümlü şeyllerinin organik

karbon ve V, Cr, Fe, Mo, Mn konsantrasyonları arasındaki ilişki incelenmiş ve bitümlü şeyller içerisindeki element zenginleşmelerinin sebepleri araştırılmıştır.

1.3 Önceki Çalışmalar

Himmetoğlu formasyonu ilk olarak Turgut ve Dümenci (1980) tarafından tanımlanmıştır. Çalışma alanının jeolojisine yer verilen incelemede, linyitin yaşı palinomorflara bağlı olarak Geç Miyosen olarak saptanmış ve Himmetoğlu formasyonunun kalınlığı 250 metre olarak belirlenmiştir.

Sarı (1985), Himmetoğlu yöresinin ekonomik jeolojisi adlı yüksek lisans tez çalışmasında, Üst Miyosen yaşlı Himmetoğlu formasyonunda bulunan 1-13 metrelik iki adet linyit damarının varlığından söz etmekte ve linyitlerin kimyasal analizlerine yer vererek bölgenin ekonomik potansiyelini irdelemektedir.

Sonel vd. (1987), Himmetoğlu yöresinin jeolojisi ve linyit oluşukları adlı çalışmalarında, Üst Kretase sonunda başlayan ve Paleosen’de de devam eden bir regresyonun kontrolünde, karasal kırıntılıları içeren Kızılçay formasyonunun çökeldiğini belirtmişler ve Kızılçay formasyonu üzerine çökelen Üst Miyosen yaşlı Himmetoğlu formasyonunun orta kesimlerindeki kömür oluşumlarının ortamı ve kömür rezervlerinden söz etmişlerdir. Çalışmacılara göre çökeltme ortamı, tipik bataklık ve göl tortullarıyla temsil edilmekte ve yaklaşık 60 milyon tonluk kömür rezervi bulunmaktadır.

Taka (1988), Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasının bitümlü şeyl olanakları ve sondajları adlı raporunda, linyit seviyesinin üzerinde yer alan ve kalınlığı 1-19 metre arasında değişen bitümlü şeyl zonunun rezervi ve kalorifik değeri ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmaya göre, ortalama kalori değeri 1390 kcal/kg olan 65 milyon ton bitümlü şeyl rezervi hesaplanmıştır.

Şener (1992), Himmetoğlu (Bolu - Göynük) Neojen baseninin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi adlı çalışmasında, Genellikle Neojen yaşlı volkanosedimanter göl ortamlarında gelişen bitümlü şeyl sahalarına örnek teşkil etmesi amacı ile Himmetoğlu sahasını tip saha olarak seçmiş ve ayrıntılı olarak incelemiştir.

Sarı ve Sonel (2000), Gölsel bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri ve ekonomik kullanım olanakları başlıklı çalışmalarında Himmetoğlu/Bolu (Miyosen), Seyitömer/Kütahya (Miyosen), Ulukışla/Niğde (Miyosen) ve Kabalar/Bolu (Paleosen-Eosen) gölsel havzalarına ait bitümlü kayaç örneklerini ekonomik kullanılabilirlikleri yönünden değerlendirilmişlerdir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, bitümlü kayaçların termik santrallerde enerji hammaddesi olarak yakılmaları, gübre sanayiinde kullanılmaları yönünden yorumlanmıştır.

Bulkan (2003), Himmetoğlu (Göynük-Bolu) yöresindeki kömür-bitümlü şist birlikteliğinin paleoekolojik nedenleri isimli çalışmasında, havzadaki kömür ve bitümlü şistlerin çökelimine yol açan koşulları ve bu farklı litolojilerin çökmesi sırasındaki ekolojik koşullardaki hızlı ve tekrarlı değişimlerin nedenlerinin ortaya konması amaçlanmıştır. Formasyon içerisinde kömür ve bitümlü şist içeren seviyeler belirlenmiş, bu birimlerin çökme ortamı ve bu ortamdaki ekolojik koşullar saptanmaya çalışılmıştır.

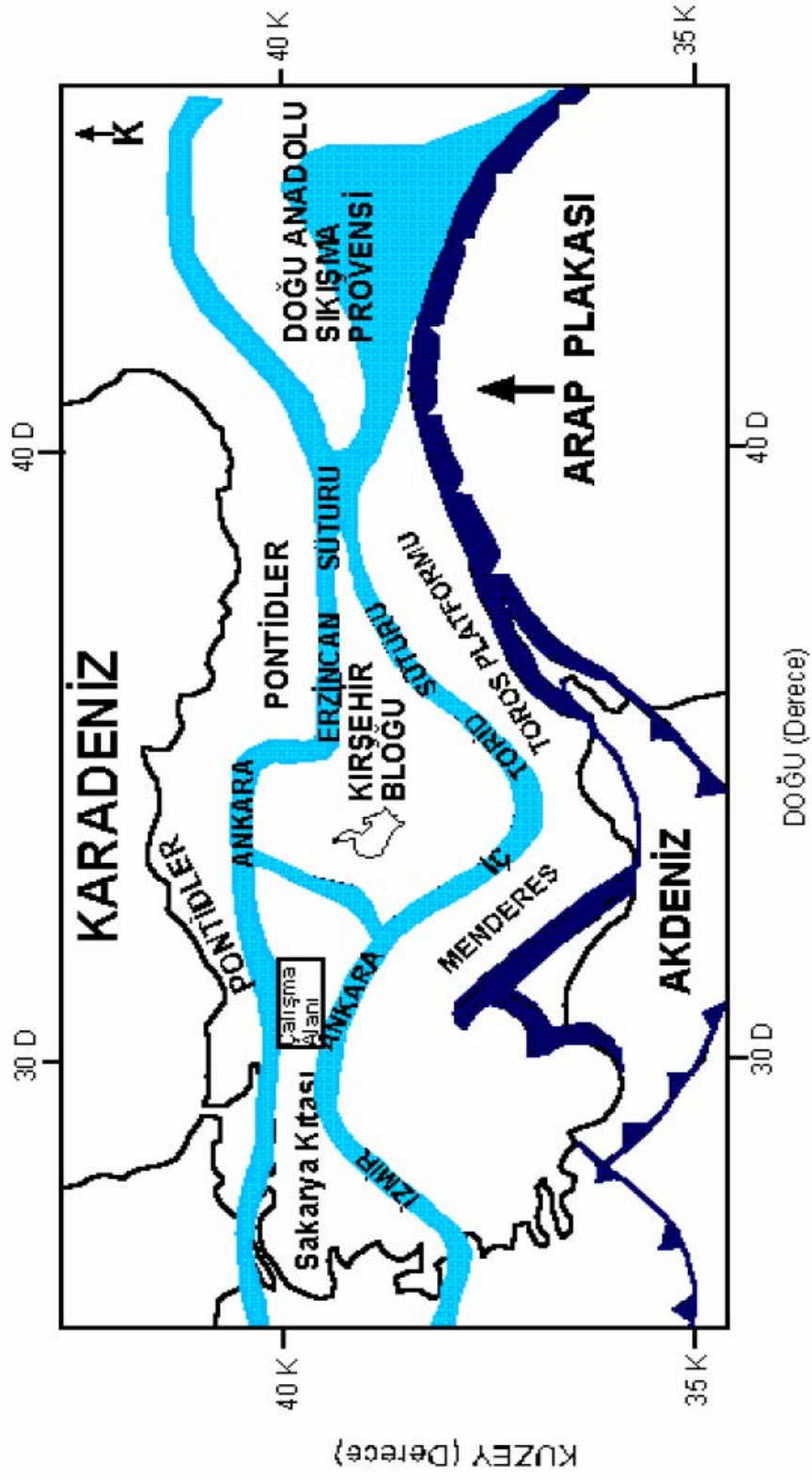
Geze (2007) Miyosen yaşlı Himmetoğlu formasyonu organik kayaçlarının (Göynük-Bolu) organik jeokimyasal yönden incelenmesi adlı çalışmada, organik maddece zengin Himmetoğlu formasyonuna ait kömür ve bitümlü kayaçların kaynak kaya karakteristiklerini ve fasiyes tipleri incelemiştir.

1.4 Bölgesel Jeoloji

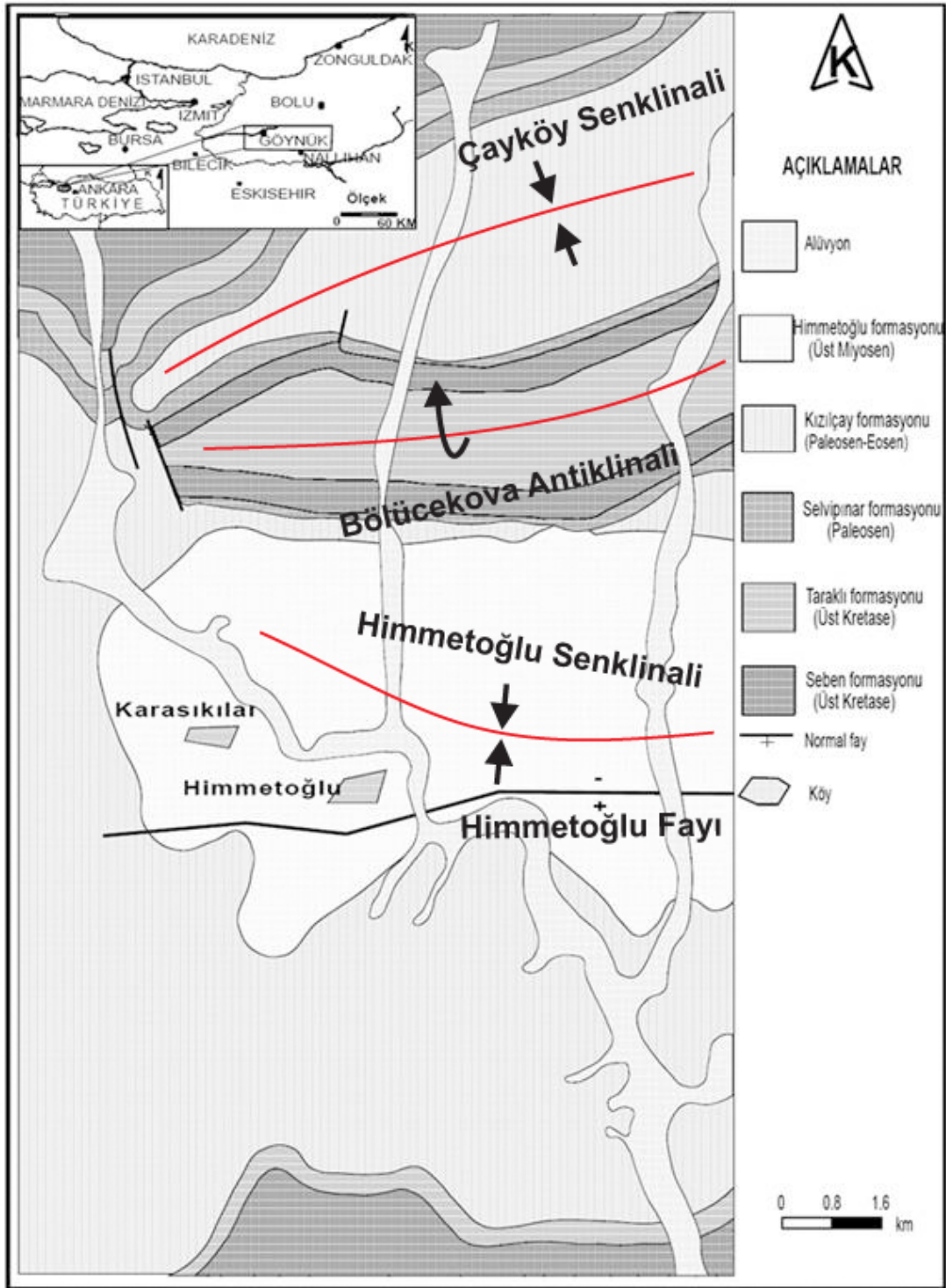
Türkiye 5 ana tektonik birliktelikten meydana gelmiştir. Çalışma alanı olan Himmetoğlu sahası Pontitlerin batı kesiminde, Sakarya Kıtası adı verilen parçasında yer alır. Çalışma alanı; Kimmeriyen, Hersiniyen ve Alpin orojenik olaylarından etkilenmiş bir kuşakta bulunmaktadır.

Sakarya Kıtası, güneyde İzmir-Ankara kenet kuşağı zonu ve kuzeyde Ankara-Erzincan sütün zonuyla sınırlanmaktadır (Şekil 1.2).

Kretase sonlarında tüm Sakarya yöresini içine alan büyük bir jeosenklinalin varlığı söz konusudur. Tabanı sürekli olarak çöken bu jeosenklinalde, filiş karakterindeki birimler çökelmiştir. Üst Kretase sonlarına doğru bölge yükselmiş, filiş çökellerinin yerlerini sığ denizel çökeller olarak Seben formasyonu çökelmiştir. Bölgede denizin çekilmeye ve sığlaşmaya başlamasıyla kumtaşı-şeyl ardalanmasından oluşan Taraklı formasyonu çökelmiştir. Bu çekilme olayı, Paleosen’de de devam etmiştir. Kuzeyde oluşan doğu-batı doğrultulu sahil çizgisi önünde meydana gelen sığ ve enerjili denizde resifal karakterde Selvipınar kireçtaşları çökelmiştir. Bölgenin yükselmesinin devam etmesi nedeniyle daha sonraları tamamen karasal bir karakter kazanan Kızılçay formasyonu depolanmaya başlamıştır. Bölge yükselimlerinin hızlı olması sebebi ile erozyon ve sedimantasyon hızı şiddetli olmuş, Kızılçay formasyonu ise kısa zamanda konglomera, kumtaşı ve çamurtaşı ardalanmasından oluşan kalın bir istife dönüşmüştür. Bundan sonra Neojen başlarına kadar süren hareketler neticesinde Miyosen göl havzası oluşmuştur. Bu havzada kömür ve diğer birimlerin çökelişi başlamıştır. Ege graben sisteminin kuzey ucunda yer alan Himmetoğlu bitümlü şeyl sahası, D-B yönlü grabenleşme sistemleri içerisinde oluşan irili ufaklı gölsel ortamlardan birinde gelişmiştir. Himmetoğlu Miyosen havzası, 45 km²’lik küçük bir göl havzası özelliğindedir ve havzada 2800 m’lik sedimanter bir istif çökelmiştir.



Şekil 1.2 Çalışma alanının bölgesel jeolojik konumu (Gürsoy, 1998)



Şekil 1.3 Çalışma alanının jeoloji haritası (Sarı 1985)

1.5 Yapısal Jeoloji

Bölge genel olarak Alp orojenezinin etkisinde şekillenmiştir. Stratigrafik ve yapısal unsurların oluşumu bu sayededir. Çalışma alanı Ketin (1966) tarafından Kuzey Anadolu Sıradağları/Pontidler olarak adlandırılan tektonik birliğin batısındadır.

1.5.1 Faylar ve kıvrımlar

Miyosen öncesi paleotektonik dönemde K – G sıkışmaya maruz kalan çalışma sahasında kıvrımlanma yapıları gözlenirken neotektonik dönemde K - G gerilmeler sonucu normal faylar gelişmiştir.

Himmetoğlu köyü Karasıkılar mahallesinden başlayarak kuzeye doğru çıkan doğuya doğru devam eden normal atımlı fay sahanın en belirgin fayıdır (Şekil 1.3). Kızılçay ve Himmetoğlu formasyonlarının kontağından geçerek bu iki formasyonu birbirinden ayırmıştır. Himmetoğlu Köyü güneybatısında başlayan D-B doğrultusunda uzanan fay “Himmetoğlu Fayı” olarak adlandırılmıştır. Himmetoğlu fayının güney bloku üzerinde yapılan sondaj çalışmalarında kömüre rastlanmaması ve kömür damarlarının bu fayla kesilmiş olması, bu fayın Miyosen’den sonra meydana geldiğini göstermektedir.

Bölgede etkili olan tektonik kuvvetler sonucunda birçok irili ufaklı kıvrımlar gelişmiştir. Bu kıvrımların en önemlileri; Himmetoğlu ve Çayköy senklinalleri ile Bölücekova antiklinalleridir.

Himmetoğlu senklinali Bölücekova antiklinalinin güneyinde Kızılçay formasyonu içerisindeki çanak şeklindeki göl havzasını Miyosen tortullarının doldurması sonucunda oluşan senklinaldir.

1.5.2 Uyumsuzluklar

Paleosen yaşı Kızılçay Formasyonu ile Üst Miyosen yaşı Himmetoğlu Formasyonu arasındaki açısal uyumsuzluk çalışma alanındaki en belirgin uyumsuzluktur, aynı zamanda bu uyumsuzluk bir zaman boşluğunu ifade etmektedir.

En üst birim olan Kuvaterner birimleri kendisinden yaşı tüm birimlerin üzerini uyumsuz olarak örter.

1.6 Materyal ve Metod

Bu tez çalışmasında Miyosen yaşı Himmetoğlu formasyonunun bitümlü şeylleri materyallerimizi oluşturmaktadır. Bitümlü şeyllerin farklı tabakalarından alınan örneklerinde iz element miktarlarının saptanabilmesi için ACME Laboratuvarlarında (Kanada) ICP-MS metodu kullanılmıştır.

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı-niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir.

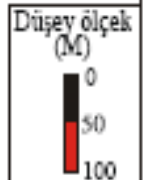
Toplam organik karbon (TOC) analizleri TPAO'da WR-12 tipi karbon analiz cihazı ile yapılmıştır.

2. ÇALIŞMA ALANININ JEOLJİSİ

2.1 Stratigrafi

Himmetoğlu Miyosen havzası bir göl havzası özelliğindedir, etrafı yüksek tepelerle çevrilidir. Havzanın yakın çevresinde Mesozoyik ve Senozoyik birimleri çökelmiştir. İnceleme alanımızda en yaşlı kayaç topluluğu Kretase yaşlı Seben formasyonudur ve Mesozoyik'e aittir. Seben formasyonu da yine Kretase yaşlı Taraklı formasyonu tarafından uyumlu olarak üzerlenir. Senozoyik ise; Paleosen Selvipınar formasyonu ve Paleosen-Eosen Kızılçay formasyonu ile Üst Miyosen Himmetoğlu formasyonundan oluşur. En genç birim ise Kuvaterner yaşlı alüvyonlardır (Şekil 2.1).

ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	FORMASYON	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	TANIMLAMA
SENZOYİK	TERSİYER	KUVATRENE				
		ÜST MİYOSEN	HİMMETOĞLU FM	250		Çakıltaş, kumtaş
						Bitümlü marn-tüf-silttaş ardalanması
						Bitümlü şeyl
MESOZOYİK	KRETASE	ORTA-ÜST PALEOSEN/ALT EÖSEN	KIZILÇAY FM	500		Linyit
						Çakıltaş-kumtaş-yeşil renkli kil
		MODİTREN	KIZILÇAY FM	75		Çamurtaş-silttaş ardalanması
						Marn- kireçtaş ardalanması
						Çamurtaş-kumtaş-çakıltaş ardalanması
MESOZOYİK	KRETASE	MAASTRİHTYEN	TARAKLI FM	160		Resifal kireçtaş
						Orta-kalın tabakalı kumtaş
		SEBEN FM		300		Marn



Şekil 2.1 Çalışma alanının genelleşmiş stratigrafik kesiti (Bulkan 2003)

2.1.1 Seben Formasyonu

Tip yeri ve tip kesiti, Seben yöresinde bulunan formasyon ilk kez Saner (1977) tarafından Seben formasyonu olarak adlandırılmıştır. Kozalıklıbeleni Tepe güneydoğusunda ince kumtaşı bantları içeren mavi-yeşil renkli şeyl, marn çökelimleri yer almaktadır.

Beseme (1967)'ye göre Seben formasyonunun çökelimi duraylı bir şelf ortamında olmuştur.

Seben formasyonunun hakim litolojisi marndır. Gri ve açık yeşil renkte marn ve şeyllerden oluşan birimin bazı bölgelerinde ince taneli kumtaşı ve silttaşı ardalması görülmektedir. Birimin üzerinde bulunan Taraklı formasyonuna yaklaştıkça kumtaşı seviyeleri artmaktadır. Birim planktik fosiller içermektedir. Petrografik olarak litik vaketaşı özelliğindedir zaman zaman çok ince taneli kumtaşları gözlenmektedir. Birimin alt sınırı inceleme alanı içerisinde görülmemektedir. Üzerine ise uyumlu olarak Taraklı formasyonu gelir. Birimin kalınlığı Hufnagel (1991) tarafından 300 m olarak ölçülmüştür. Önceki çalışmalarda birimin yaşı Meastrihyen-Paleosen olarak belirlenmiştir (Hufnagel 1991 ve Şener 1993).

2.1.2 Taraklı Formasyonu

Seben formasyonu üzerine uyumlu olarak gelen orta- kalın tabakalı kumtaşları 160 m kalınlığa sahip olup, ilk kez Saner (1977) tarafından Taraklı formasyonu olarak adlandırılmıştır.

Üst Kretase sonlarında çökelmiş regresif bir istifdir. Birimin hakim litolojisi kumtaşıdır. Fakat bazı bölgelerde istif kumtaşı-şeyl ardalması şeklindedir. Kumtaşları genellikle gri renkli ve karbonat çimentolu olup, zaman zaman karbonatlı kumtaşı özelliği kazanmaktadır. Kumtaşlarında tabaka kalınlıkları 0.2- 0.5 m arasında değişmektedir.

Birimin üzerinde bulunan Selvipınar Formasyonuna geçişte karbonat oranında artış görülmektedir. Bu üst kesimlerdeki litoloji, siltli, makro kavkılı vaketaşı özelliğindedir.

Birim Kalkan (1991)'a göre Üst Maestrihtiyen yaşlı olup, altında yer alan Meastrihyen yaşlı Seben Formasyonu ve üstündeki Monsiyen yaşlı Selvipınar Formasyonu ile uyumludur.

2.1.3 Selvipınar Formasyonu

Resifal kireçtaşlarından oluşan formasyon ilk kez Eroskay (1965) tarafından Selvipınar Kireçtaşı olarak adlandırılmıştır.

Tip yeri, Osmaneli'nin 11 km güneydoğusundaki Medetli köyüdür ve tip kesiti Medetli kuzeybatısındaki Selvipınar Tepesinde ölçülmüştür. Birimin kalınlığı 60-100 m civarındadır. Genel olarak beyaz ve bej renkli olup çok sert ve ince dokuludur.

Formasyon alt seviyelerinde orta kalın katmanlı kireçtaşları, orta seviyelerinde marn aralanmalı kireçtaşları, üst seviyelerde ise masif görünümlü kireçtaşlarından oluşmuştur. Bölgedeki tektonik etkiler kireçtaşlarına, kırıklı ve bloklu bir yapı özelliği kazandırmıştır. Kireçtaşlarının büyük çoğunluğu parçalanmış çatlaklı ve bol fosillidirler. Kireçtaşları, kalın katmanlı, sert, erime boşluklu olup alg ve mercan gibi makro fosiller içermektedir.

Formasyon altta Meastrihyen yaşlı Taraklı formasyonu ile ve üstte Orta- Üst Paleosen-Erken Eosen yaşlı Kızılçay formasyonu ile uyumludur. Formasyonun yaşı Sarı vd (1987)'e göre Paleosen, Besbelli (1991) ve Şener (1992)'e göre ise Monsiyen (Paleosen) yaşındadır. Birim Sarı (1985)'e göre resif oluşumuna elverişli, normal tuzlu, bol güneşli denizel lagün ortamında çökelmiştir.

2.1.4 Kızılçay Formasyonu

Birim ilk defa Eroskay (1965) tarafından Kızılçay formasyonu olarak adlandırılmıştır. Daha sonra Altınlı (1975b) tarafından denizel, gölsel ve akarsu ortamlarının karakteristiklerini yansıttığı için Kızılçay grubu olarak değerlendirilmiştir. Birimin tip yeri ve tip kesiti, Gölpazarı doğusundaki Kızılçay vadisidir. Selvipınar kireçtaşları

üzerine uyumlu olarak oturan bu kayaçlar kırmızı, bordo, yer yer alacalı renkli konglomera, kumtaşı, kiltası ve çamur taşından oluşmuşlardır ve diğer kayaçlardan rahatlıkla ayırt edilebilirler. Geniş bir yayılım gösterirler. Çökeltme sırasında ortamın çalkantılı olması nedeniyle diziliş içinde dikey ve yanal geçişlere sık sık rastlanmaktadır.

Hufnagel vd. (1991) çalışmalarında Kızılçay formasyonunu üç ayrı zonda incelemiştir. Bu zonlar; kırmızı ve kırmızımsı kahverengi çakıllı, volkanik katkılı kum ve silttaşı ve marnlardan oluşan 250-500 m kalınlığındaki Alt Kırmızı Zon, gri-açık gri renkte kireçtaşları ve yeşil renkli marnlardan oluşan 15-150 m kalınlıktaki Orta Beyaz Zon ve en üstte bulunan kırmızı-kırmızımsı kahverengi marn, volkanik katkılı kum ve silttaşlarının oluşturduğu 250 m ve üzeri kalınlığa sahip Üst Kırmızı Zon'dur.

Birimin üst sınırı Üst Miyosen yaşlı Himmetoğlu Formasyonu ile uyumsuzdur. Birimin kalınlığı 500 - 1400 metreler arasında değişmektedir. Kızılçay formasyonunun denizel Paleosen'e ait kireçtaşları mercceklerinde, Oatracoda sp., Lithothomium sp., Laffitenia sp. Miliolidae sp, Rudist sp, Nummulites sp fosilleri saptanmıştır (Sarı ve Sonel 1995). Fosil içeriğine göre Kızılçay formasyonunun denizel seviyelerinin Paleosen yaşında olduğu saptanmıştır. Saner (1977) ise birimin yaşını Orta/Üst Paleosen-Erken Eosen olarak belirlemiştir.

2.1.5 Himmetoğlu Formasyonu

Formasyon ilk kez Turgut ve Dümenci (1980) tarafından Himmetoğlu formasyonu olarak adlandırılmıştır. Formasyonun tip yeri Himmetoğlu Köyü kuzeyinde olup tip kesiti, ilk kez Ovaçay Dere'de Sonel vd. (1987) tarafından ölçülmüştür.

Havza genelinde 120-250m toplam kalınlığa sahip olan formasyon Kızılçay formasyonu üzerine aşıl uyumsuzlukla gelmektedir.

Birim alttan itibaren marn ve çakıllı kumtaşlarıyla başlar ve üste doğru marn ve siltli marnlarla devam eder. Himmetoğlu formasyonu, linyit türü kömür ve bitümlü şeyl içermesiyle karakteristiktir.

Formasyona Sonel vd. (1987) tarafından kömürlerin palinolojik tayinleri sonunda tespit edilen spor ve polenlere göre Üst Miyosen yaşı verilmiştir. Kömür örnekleri üzerinde yapılan palinolojik determinasyonlara göre verilen bu yaş, daha önceki araştırmacılar tarafından stratigrafik konuma göre verilmiştir (Turgut ve Dümenci 1980, Taka 1988, Besbelli 1991).

Yapılan organik jeokimyasal incelemelerde bitümlü şeyllerde toplam organik karbon değerleri 13,9 ile 56,34 arasında iken, kömürlerdeki değeri ise 12,54 ile 91,84 arasında değişmektedir. Üst Miyosende havzadaki iklim şartlarının göl ortamında algal yaşamı destekleyen genellikle yağışlı ve nemli olduğu söylenebilir. Böyle iklimlerde göle sürekli bol çözünmüş oksijenli ve fosfat ve nitratlar gibi besince zengin ırmak sularının boşalması göldeki algal yaşamı destekleyici bir etki yapmıştır.

Göynük-Himmetoğlu sahasında bulunan bitümlü şeyller genellikle şeyl ve marnlar içinde serbest halde bulunurlar. Kilittaşları, silttaşları içinde ise serbest halde ve bantlar halinde yer almaktadırlar. Buradaki bitümlü şeyllerin renkleri gri, açık kahverengi ile koyu kahverengi arasında değişim göstermektedir. Bitümlü şeyllerin rengi kayacın bitümlü olup olmadığına dair kesin bir kanıt olmamakla birlikte rengin koyulaşması bitümün arttığını gösterir.

Şekil 2.2’de verilen ölçülü stratigrafik (ÖSK 1) kesit tabanda 8m’ lik bir kömür birimi ile başlamaktadır. Bu birimin üzerinde bitüm içerikli kireçtaşı tabakası görülmektedir. Bu birimin üzerine ise ardalanmalı şekilde marn ve lamine kireçtaşları gelmektedir. Marnlar içerisinde gastropod fosillerine rastlanmıştır. Bu ardalanmalı tabakaların ardından 12 cm kalınlığındaki bitümlü şeyl tabakası gelir. Bu birimin üzerine ise lamine marn, bitümlü şeyl, bitümlü lamine kilitaşı ve onu takip eden lamine marnlar gelmektedir. Kesit yaklaşık 50 cm kalınlığındaki bitümlü şeyl tabakası ile devam eder. Bu birimin üzerinde marn, kömür, kireçtaşı ardalanması görülmektedir.

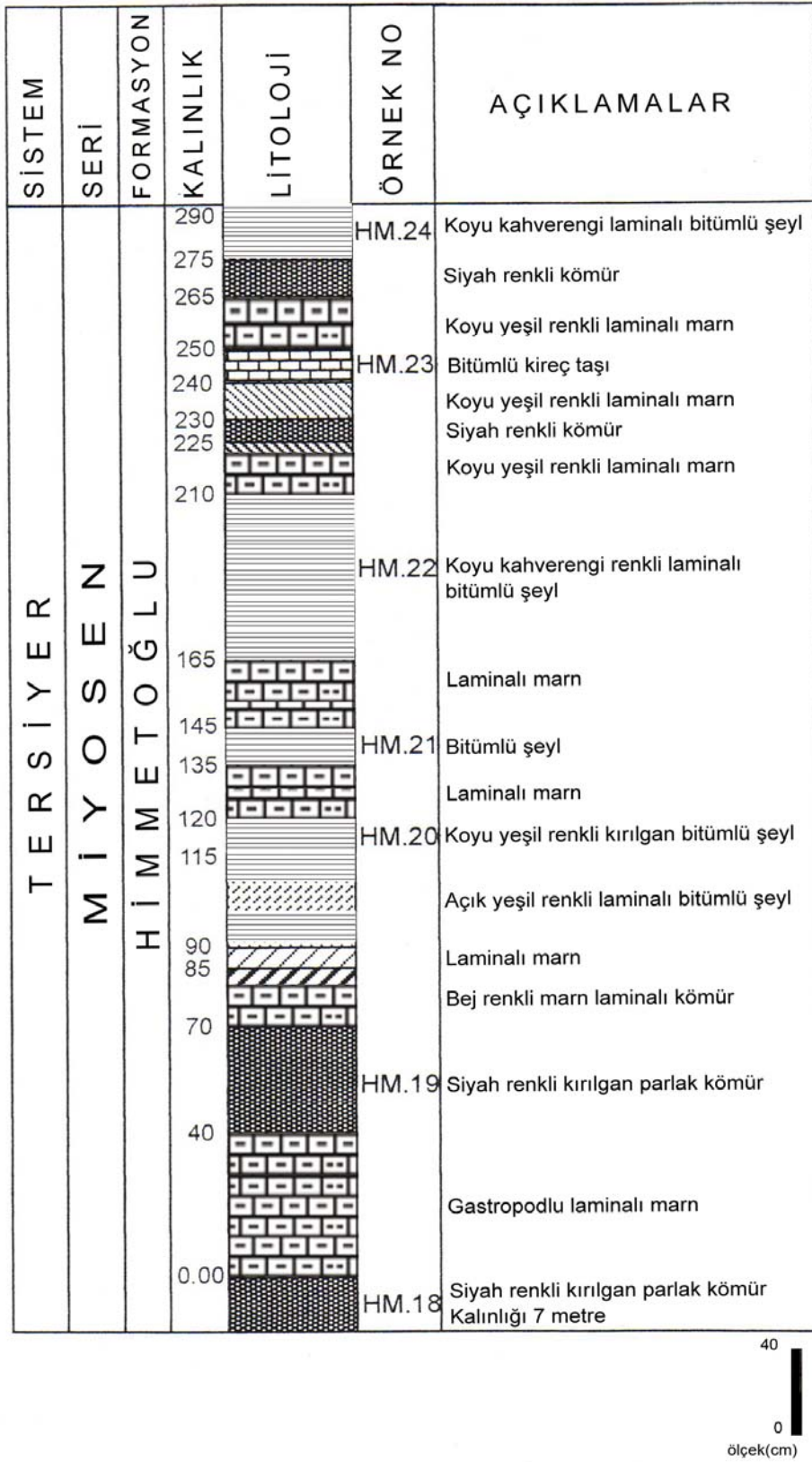
Şekil 2.2’de kalınlığı 7m olan kömür damarı ile devam eden bu ölçülü stratigrafik kesit (ÖSK 1) marn biriminin üzerinde 40 cm’ lik bir kömür tabakası ile devam eder. Üst kısımlarda da marn, kömür, bitümlü şeyl ardalanması olarak devam etmektedir.

Şekil 2.3 ile verilen ölçülü stratigrafik kesit (ÖSK-2) açık kömür ocağında ölçülmüştür. Bu kesit tabanda 2 m’lik bir kömür damarı ile başlamaktadır. Kömür damarının üzerinde bitki izli silttaşı, kömür, kumtaşı şeklinde ardalanmalı devam eden istif 60 cm’ lik kırılğan kömür tabakası ve yine ardalanmalı şekilde marn, kumtaşı ve kömür bantları şeklinde devam etmektedir. 15 cm’ lik organik maddece zengin bitümlü şeyl tabakası ve onun üzerinde laminalı kumtaşı tabakası bulunmaktadır. Organik maddece zengin bitümlü şeyl tabakası üzerinde kömür, kumtaşı ardalanması ile devam eder. 65 cm’ lik organik maddece zengin bitümlü şeyl tabakası ile devam eden istifte bu tabakanın üzerinde marn ve yine 20 cm kalınlığında organik madde bakımından zengin bitümlü şeyl tabakası gelmektedir. Üst kısımlarda da marn ve kumtaşı ardalanması devam eder.

SİSTEM	SERİ	FORMASYON	KALINLIK	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	H İ M M E T O Ğ L U	365			Kiltaşı ve marn alterasyonu
			352		HM.17	Laminalı bitümlü şeyl
			342		HM.16	Siyah renkli laminalı kömür
			332		HM.15	Koyu renkli bitümlü kireçtaşı
			312		HM.14	Bitümlü laminalı açık yeşil marn
			292		HM.13	Siyah renkli kırılğan kömür
			277			Laminalı marn
			267		HM.12	Koyu kahverengi renkli bitümlü şeyl
			217			Laminalı marn
			212			Bitümlü laminalı kiltası
			197		HM.11	Bitümlü şeyl
			192		HM.10	Laminalı marn
			182		HM.9	Bej renkli bitümlü şeyl
			170		HM.8	Beyaz renkli laminalı kiltası
					HM.7	Gastropodlu laminalı marn
			110		HM.6	Koyu renkli kömür
			80		HM.5	Laminalı kiltası
					HM.4	Gri renkli marn
			40		HM.3	Koyu renkli kömür
			25		HM.2	Koyu renkli bitümlü kireçtaşı
			0.00		HM.1	Siyah renkli kırılğan parlak kömür Kalınlığı 8 metre

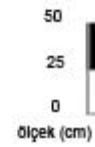
40
0
ölçek (cm)

Şekil 2.2 Himmetoğlu formasyonunun ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK-1)



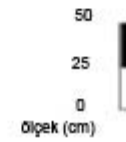
Şekil 2.2 Himmetoğlu formasyonunun ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK- 1 devam)

SİSTEM	SERİ	FORMASYON	KALINLIK	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	H İ M M E T O Ğ L U	742			
			712		YG20	Karbonat oranı yüksek, killi, yer yer silis bantlı seviye
					YG19	Beyaz renkli laminalı kumtaşı
			637			
			622		YG18	Koyu gri renkli organik maddece zengin bitümlü şeyl
					YG17	Krem renkli kömür kırıntılı marn
			562			
					YG16	Kahve-siyah renkli pirit sıvımalı kömür
			537			
			517		YG15	Kömür bantlı ince taneli kumtaşı
					YG14	Kolay kırılğan kahverenkli ince kumtaşı
					YG13	
			487			
					YG12	Kolay kırılğan, çatlaklı kömür
			417			
					YG11	Beyaz krem renkli marn-kömür
			392		YG10	ardalanması
					YG9	Kolay kırılğan kil içerikli kömür
			357			
					YG8	Kolay kırılğan, killi kömür
			347			
					YG7	Kolay kırılğan parlak kömür
			287			
			284		YG6	İnce taneli kumtaşı
					YG5	Kolay kırılğan kömürlü seviye
			254			
			244		YG4	Kolay kırılğan killi kumtaşı
					YG3	Kolay kırılğan mat kömür
			217			
					YG2	Kolay kırılğan, bitki izli silttaşı
			200			
					YG1	Kolay kırılğan, parlak görümlü kömür (ölçek dahilinde değildir)



Şekil 2.3 Himmetoğlu formasyonunun ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK-2)

SİSTEM	SERİ	FORMASYON	KALINLIK	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	H İ M M E T O Ğ L U	475		YG34	Organik maddece zengin bitümlü şeyl
			455		YG33	Kömür yumrulu mam
			375		YG32	Koyu kahverenkli kırılgan organik maddece zengin bitümlü şeyl
			310		YG31	Bitki fosilli, karbonat oranı yüksek mam
			280		YG30	Karbonatlı kumtaşı yer yer kömür yumrulu
			232		YG29 YG28 YG27	Açık kahve krem renkli silis bantlı, karbonat oranı yüksek gastropodlu, mam ince taneli kumtaşı üste doğru kıl oranı yüksek kıltaşı mam özelliği kazanır.
			142		YG28	Bitümlü şeyl
			132		YG25	Siyah renkli pirit sıvımalı çatlaklı kömür
			102		YG24	Siyah renkli silisli seviye
			90		YG23	Koyu kahverengi kömür bantlı ince taneli kumtaşı
			50		YG22	Kolay kırılgan pirit sıvımalı kömür
			35		YG21	Organik maddece zengin bitümlü şeyl



Şekil 2.3 Himmetoğlu formasyonunun ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK-2 devam)

SİSTEM	SERİ	FORMASYON	KALINLIK	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	H İ M M E T O Ğ L U	200		YG38	Kolay kırılğan ince taneli kumtaşı
			260			
					YG37	Açık kahverengi, yer yer laminalı, bitki kalıntılı, bitümlü şeyl bantlı ince taneli kumtaşı
			180			
			140		YG36	Kolay kırılğan, kahverengi, bitki kırıntılı marn
					YG35	Yer yer marn yumrulu, bitki fosilli, ince taneli kumtaşı-marn



Şekil 2.3 Himmetoğlu formasyonunun ölçülü stratigrafik kesiti (ÖSK-2 devam)

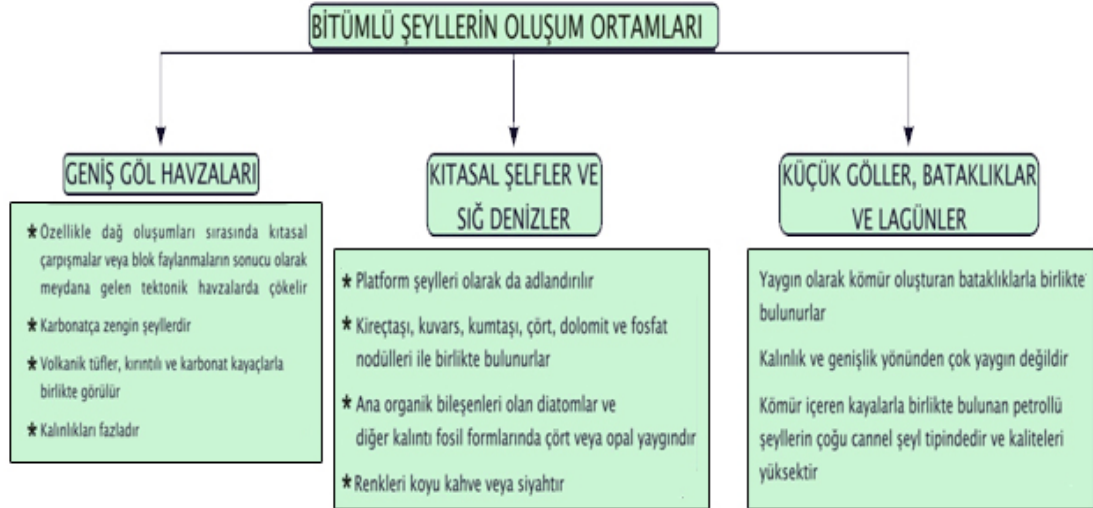
2.6 Kuvaterner

Kuvaterner dere yataklarını dolduran alüvyonlardan oluşmaktadır. Alüvyon malzemeleri, tutturulmamış silt, kum ve çakıl boyutundaki yuvarlak taneli ve blok boyutundaki köşeli parçalardan oluşmaktadır.

3. BİYOJEOKİMYASAL İNCELEMELER

3.1 Bitümlü Şeyl

Bitümlü şeyller organik çözücülerde çözünmeyen ve “kerojen” adı verilen organik madde ile organik çözücülerde çözülebilen ve bitüm adı verilen organik maddeleri içeren, ince taneli ve genellikle laminalı bir yapıya sahip sedimanter kayalar olarak tanımlanmaktadır. Bitümlü şeyllerden distilasyonla önemli miktarlarda gaz ve petrol elde edilir. Bitümlü şeyller oluşum ortamlarına göre üç başlık altında toplanırlar (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Bitümlü şeyllerin oluşum ortamları

3.1.1 İz Element/Metal Bileşimleri

Bitümlü şeyller genellikle iz elementleri çevre kayalarına göre oldukça yüksek oranlarda biriktirirler.

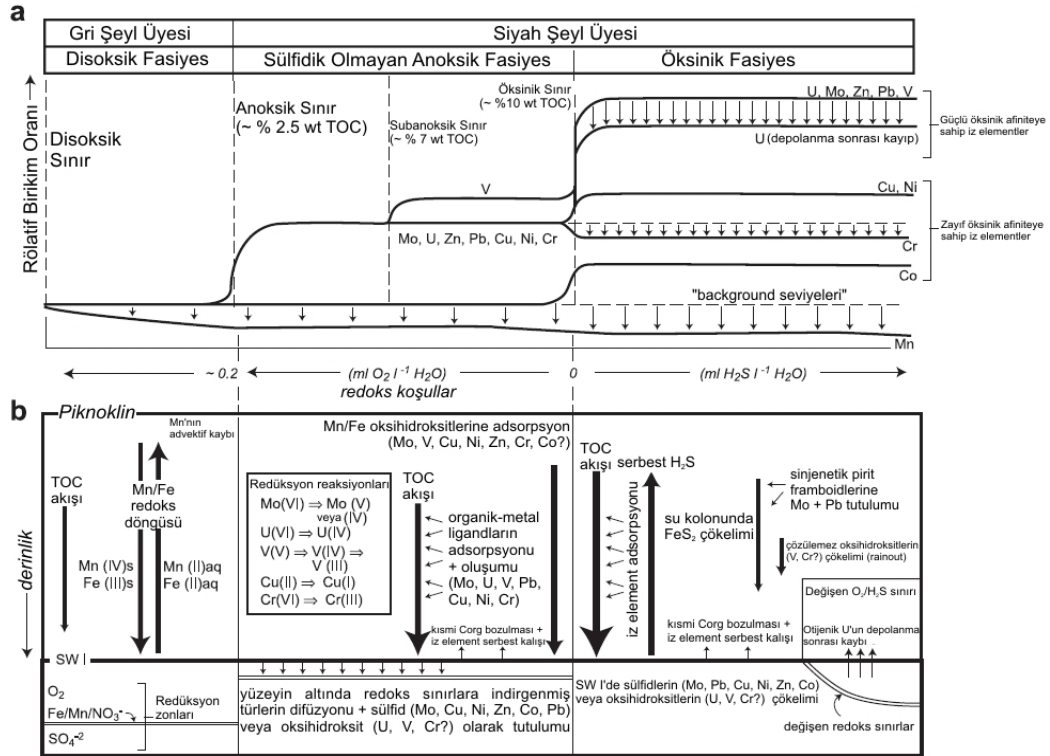
Genel anlamda iz element “Kayalar içerisinde 1000 ppm (% 0.1)’den az konsantrasyonlarda bulunan elementler” için kullanılır. İz elementler bazen kendileri

mineral şeklinde olabilirler, fakat çoğunlukla kayaç oluşturan minerallerdeki ana oksit elementlerine katılırlar (Rollinson 1993).

3.1.2 Redoks fasiyesi ile element konsantrasyonları

Toplam organik karbon ve iz elementler arasındaki ilişkiler birçok faktörün iz element birikimini etkilediğini ve bu faktörlerin redoks fasiyeslerine göre farklılıklar gösterdiğini ortaya koyar. Bitümlü şeyllerin depolanma ortamları sudaki çözünmüş oksijen miktarlarına ve redoks koşullarına göre oksik (>2 ml/lt) disoksik (0.2-2 ml/lt), anoksik (0-0.2 ml/lt) ve öksinik (0 ml/lt) olarak sınıflandırılırlar (Şekil 3.2). Bu ortamlardan öksinik ve anoksik ortam koşulları gerek organik madde birikimi ve gerekse element zenginleşmesi açısından son derece elverişlidir.

İz elementler, çözünemeyen metal oksihidroksitlerin çökelimi veya ötijenik sülfidler ile katı çözelti içinde tutulması veya diğer reaksiyonlarla sediman su ara yüzeyindeki çözülme Mn - Fe - oksihidroksitlerinin indirgenmesiyle serbestleşerek sedimana katılmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 İz element zenginleşmeleri ve redoks şartları (Algeo ve Maynard (2004))

3.2 Organik Madde Miktarları

Canlı organizmaların ölümü sonrasında uygun redoks şartlarında gömülmeleri ile organik madde birikimi gerçekleşmektedir.

Organik madde denizel veya karasal kökenli olabilir. Denizel kökenli fitoplankton, zooplankton gibi çeşitli algal artıkların ve karasal bitki artıklarının sedimanter kayalar içerisinde birikimleri için belirli bir süreç geçirirler.

Çeşitli araştırmacılara göre organik madde miktarına göre kaynak kayanın potansiyelini belirlemede kullanılan jeokimyasal parametreler Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

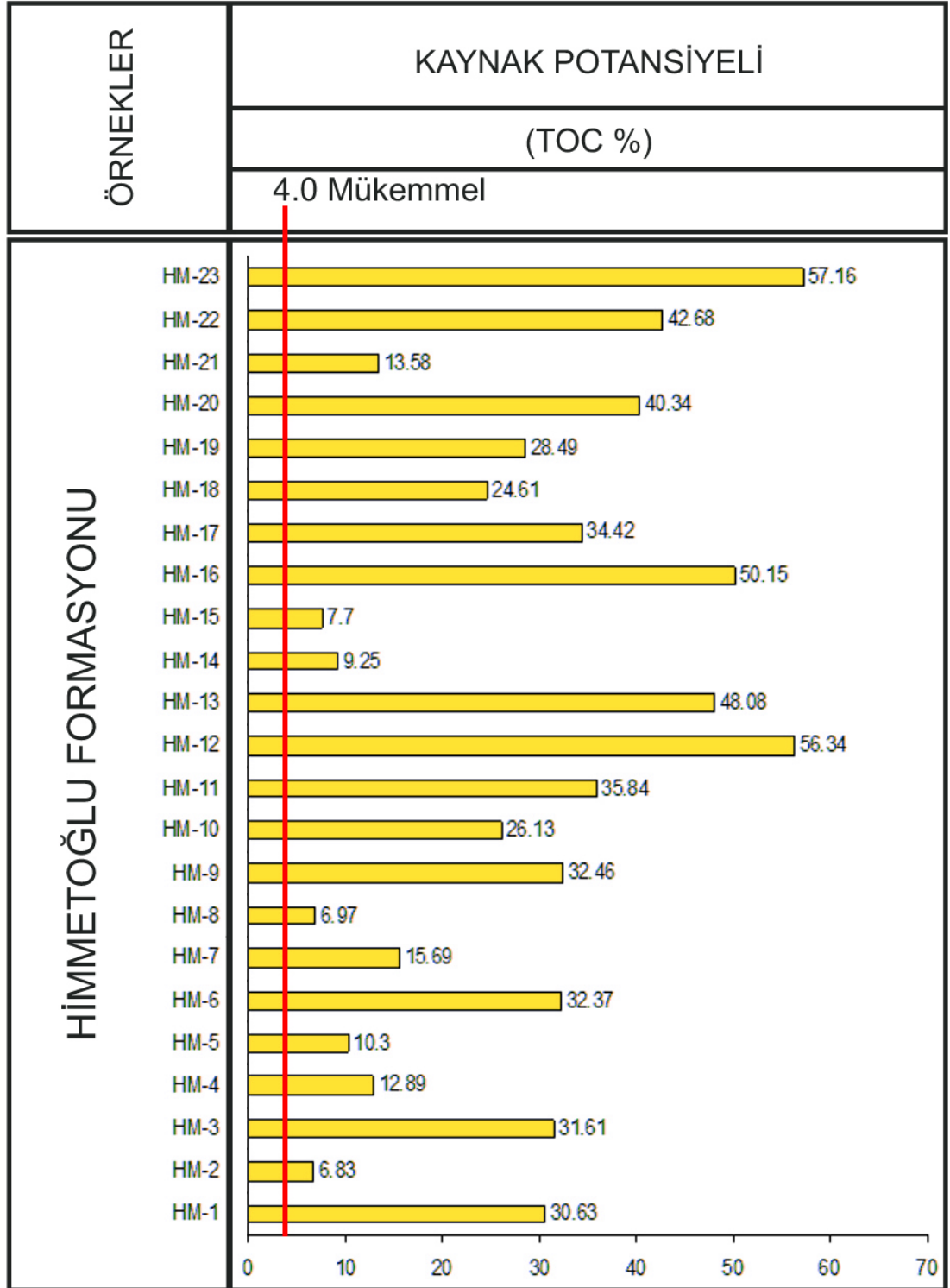
Çizelge 3.1 Farklı araştırmacılar tarafından belirlenen TOC sınır değerleri ve kaynak kaya sınıflaması

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

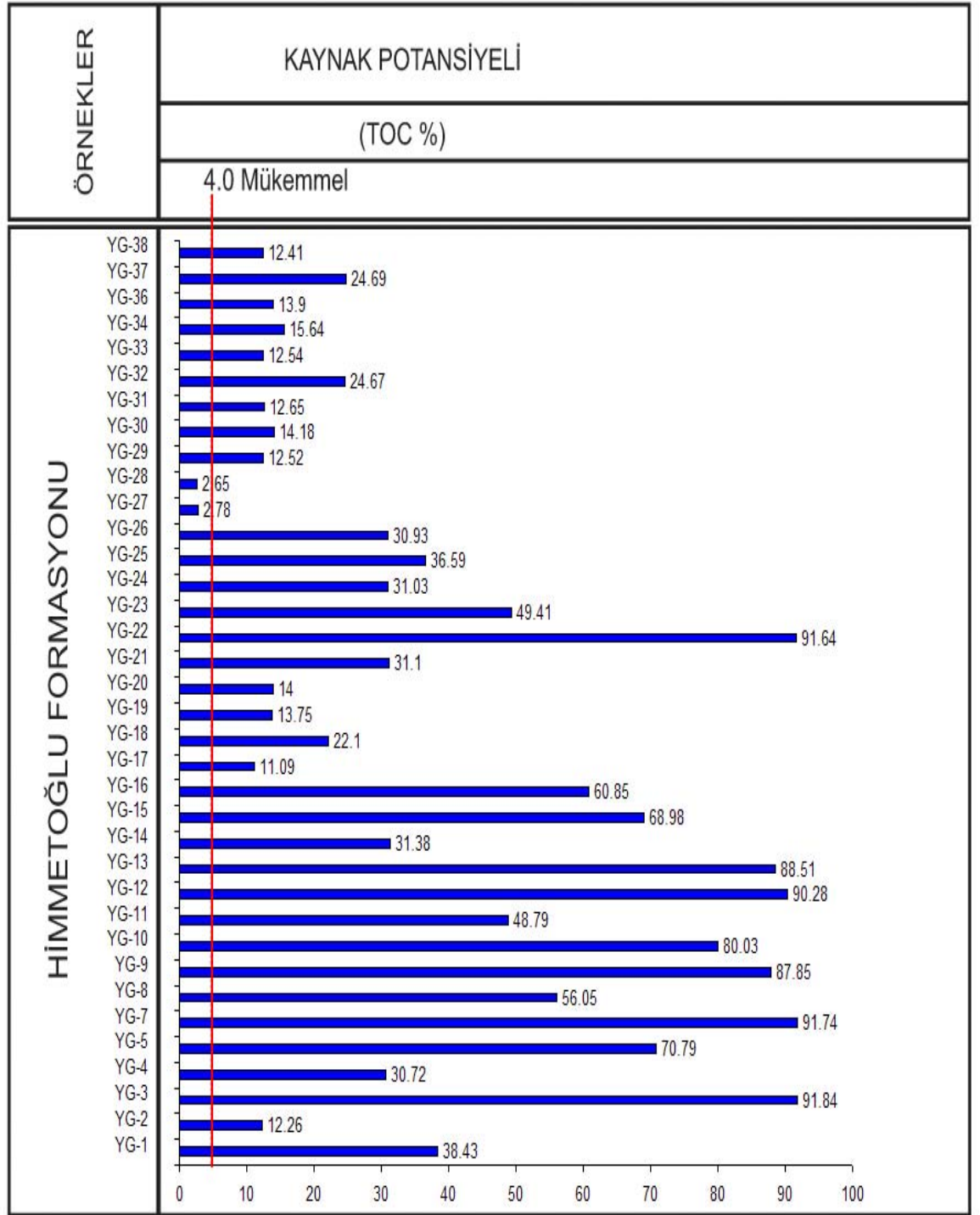
Himmetoğlu formasyonundan alınan örneklerin toplam organik karbon değerleri Çizelge 3.2 (HM örnekleri) ve Çizelge 3.3 (YG örnekleri) verilmiştir. HM kesiti örneklerinin hepsinde TOC değerleri 4’ün üzerinde olup, örnekler mükemmel kaynak kaya özelliğindedir (Çizelge 3.2).

YG kesiti örneklerinde ise YG 27-28 örneklerinin TOC değerleri 2’nin üzerinde olup çok iyi kaynak kaya özelliğindedir. Diğer örnekler ise 4’ün üzerinde değerlere sahiptir ve mükemmel kaynak kaya özelliğindedir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.2 Himmetoğlu bölgesinden alınan örneklerin TOC değerleri (HM örnekleri)



Çizelge 3.3 Himmetoğlu bölgesinden alınan örneklerin TOC değerleri (YG örnekleri)



3.3 Redoks Ortam Belirleyicileri

Redoksa duyarlı elementlerden yararlanılarak kayaçların çökel ortam koşullarının yorumu yapılabilmektedir. Çökel ortamları yorumları için araştırmacılar tarafından kullanılan değerler Çizelge 3.4’ te verilmiştir.

Çizelge 3.4 kayaçların depolanma ortamlarının redoks koşullarına göre sınıflaması

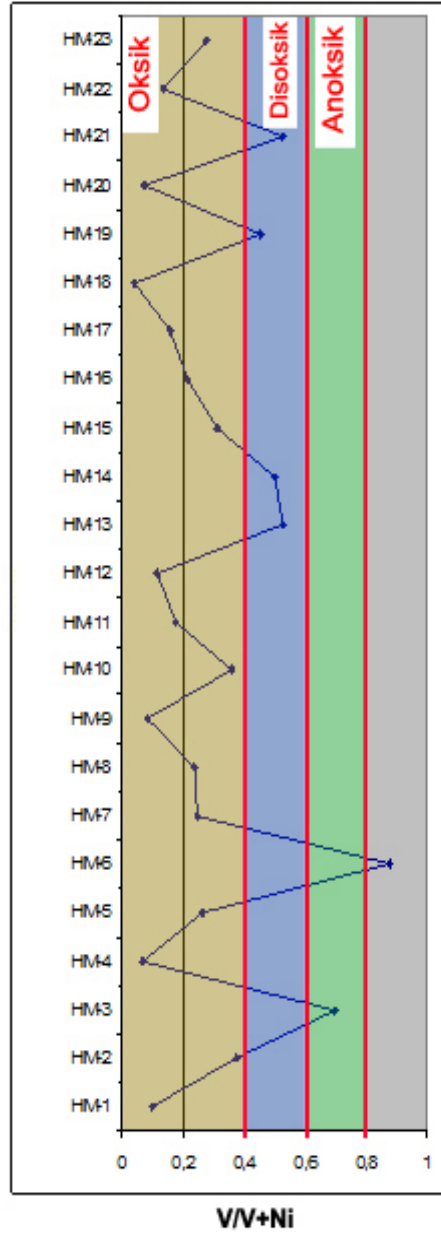
Redoks çizelgesi	Oksijen seviyesi (ml / lt)	V / (V+Ni) Hatch ve Leventhal (1992)	V/Cr Jones ve Manning (1994)	Ni/Co Jones ve Manning (1994)
Öksinik	0	0.84-0.89	>4	>7
Anoksik	0-0.2	0.54-0.82	>4	>7
Disoksik/Suboksik	0.2-2	0.46-0.60	2-4	5-7
Oksik	>2	<0.46	<2	<5

HM kesitine ait örneklerin V/V+Ni oranlarına göre HM-1’den HM-13 örneklerine kadar olan kısımda redoks ortamının genellikle oksik koşullarda olduğu, yalnızca HM-3 ve HM-6’ nolu örneklerin depolanması esnasında ortamın anoksik ve öksinik olduğu; V/Cr oranlarına göre yine benzer şartların geçerli olduğu; Ni/Co oranlarına göre ise depolanma şartlarının oksik-disoksik ve anoksik şeklinde bir değişime sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 3.4- 3.5).

HM-13 ve HM-14 nolu örneklerin depolanması sırasında ortamın redoks şartları V/V+Ni ve V/Cr element oranlarına göre disoksiktir. HM-15 ile HM-23 arasındaki çökelim sırasında ise ortam koşullarının genellikle oksik olduğu görülmektedir. Ni/Co oranlarına göre ise HM-15 ve HM-23 arasındaki çökellerin oksik - disoksik ve anoksik salınımlı bir redoks çökelim ortamında depolandığı görülmektedir (Şekil 3.3- 3.5).

Çizelge 3.5 HM örneklerinin depolanma ortamlarının redoks koşulları

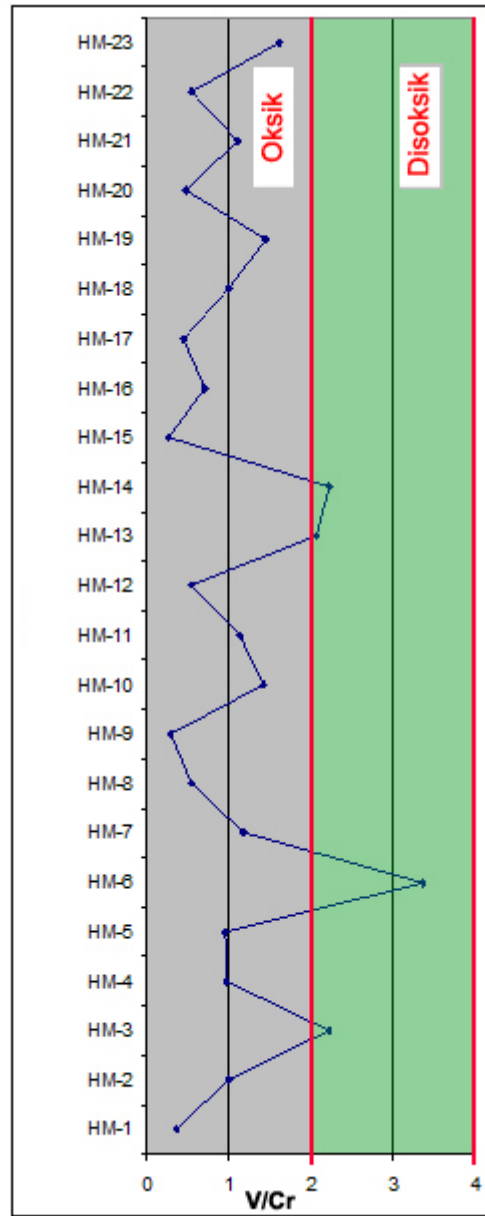
	V/V+Ni	ORTAM	V/Cr	ORTAM	Ni/ Co	ORTAM
HM-23	0,27806	Oksik	1,61677	Oksik	7,1	Anoksik
HM-22	0,13536	Oksik	0,55172	Oksik	5,2	Disoksik
HM-21	0,52632	Disoksik	1,11111	Oksik	0,1	Oksik
HM-20	0,07414	Oksik	0,4878	Oksik	7	Anoksik
HM-19	0,45213	Oksik	1,45299	Oksik	5	Oksik
HM-18	0,04053	Oksik	1	Oksik	13,3	Anoksik
HM-17	0,1566	Oksik	0,44872	Oksik	4,2	Oksik
HM-16	0,21622	Oksik	0,72072	Oksik	6,9	Disoksik
HM-15	0,3125	Oksik	0,27027	Oksik	0,5	Oksik
HM-14	0,5	Disoksik	2,22222	Disoksik	2,2	Oksik
HM-13	0,52632	Disoksik	2,07547	Disoksik	5,6	Disoksik
HM-12	0,11719	Oksik	0,55556	Oksik	7,8	Anoksik
HM-11	0,17647	Oksik	1,13924	Oksik	6,8	Disoksik
HM-10	0,36145	Oksik	1,42857	Oksik	5,4	Disoksik
HM-9	0,08299	Oksik	0,3	Oksik	4,5	Oksik
HM-8	0,2381	Oksik	0,55556	Oksik	4,3	Oksik
HM-7	0,24691	Oksik	1,17647	Oksik	6,2	Disoksik
HM-6	0,87855	Öksinik	3,36634	Disoksik	1,8	Oksik
HM-5	0,26316	Oksik	0,96774	Oksik	3	Oksik
HM-4	0,06838	Oksik	0,97561	Oksik	8,2	Anoksik
HM-3	0,69701	Anoksik	2,22222	Disoksik	3,8	Oksik
HM-2	0,375	Oksik	1	Oksik	0,3	Oksik
HM-1	0,1	Oksik	0,37738	Oksik	5,6	Disoksik



Şekil 3.3 HM örneklerinin V/ V+Ni oranları grafiği

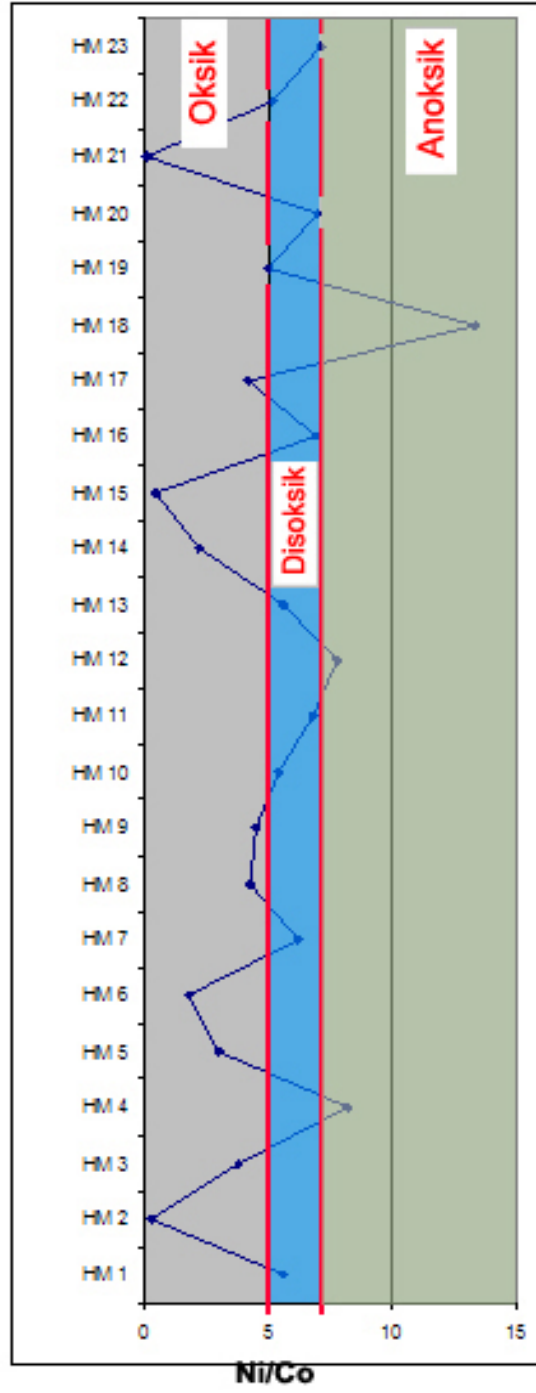
V/V+Ni oranlarına göre HM nolu örneklerin depolanması esnasında havza tabanının önce genellikle disoksik ve anoksik olduğu, sonradan mevsimsel döngülere bağlı olarak üste doğru göl ortamının iyi oksijenlendiği görülmektedir (Şekil 3.3).

HM örnekleri V/Cr oranlarına göre genel olarak oksik redoks ortamını belirtmekte olup HM 3,6,13 ve 14 numaralı örnekler ise disoksik ortamı göstermektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 HM örneklerinin V/ Cr oranları grafiği

Ni/ Co element oranlarına göre ise havzada HM-1' den HM-7'ye kadar oksik - disoksik salınımlı devam eden bölge HM-7 ile HM-13 arasında disoksik devam edip HM-13'den HM-23'e kadar tekrar oksik - disoksik bölge arasında salınım hareketine devam etmektedir (Şekil 3.5).



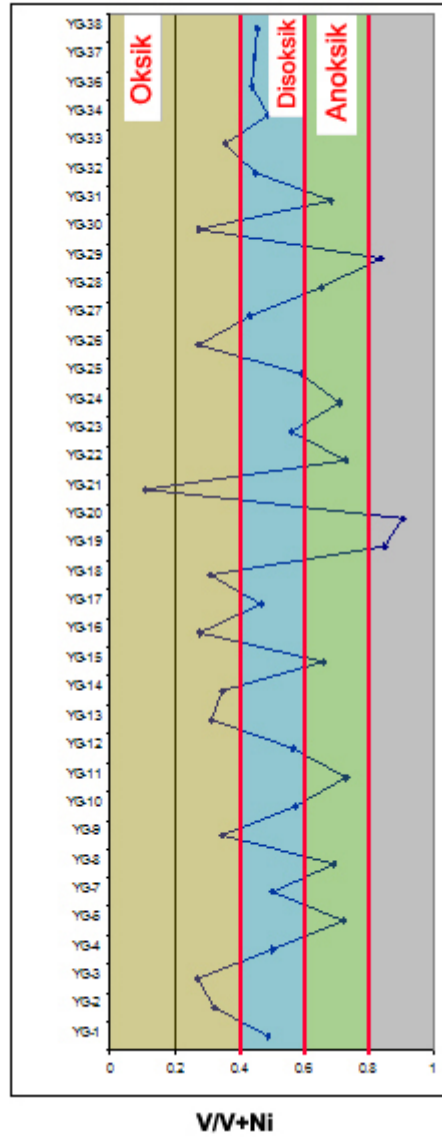
Şekil 3.5 HM örnekleri Ni/ Co oranları grafiği

Çizelge 3.6 YG kesiti örneklerinin redoks ortamları

	V/V+Ni	ORTAM	V/Cr	ORTAM	Ni / Co	ORTAM
YG-38	0,4564	Oksik	2,5382	Disoksik	3,6	Oksik
YG-37	0,44851	Oksik	0,9254	Oksik	3,7	Oksik
YG-36	0,43822	Oksik	0,5886	Oksik	3,6	Oksik
YG-34	0,49007	Disoksik	0,7241	Oksik	4	Oksik
YG-33	0,35809	Oksik	0,8067	Oksik	1	Oksik
YG-32	0,45102	Oksik	0,6473	Oksik	2,8	Oksik
YG-31	0,68517	Anoksik	1,2096	Oksik	0,9	Oksik
YG-30	0,2762	Oksik	1,2039	Oksik	1,4	Oksik
YG-29	0,83821	Anoksik	33,421	Anoksik	0,1	Oksik
YG-28	0,65439	Anoksik	1,4447	Oksik	1	Oksik
YG-27	0,434	Oksik	1,1634	Oksik	1,3	Oksik
YG-26	0,27539	Oksik	1,1555	Oksik	3,7	Oksik
YG-25	0,59248	Disoksik	2,4093	Disoksik	1,1	Oksik
YG-24	0,71017	Anoksik	0,4841	Oksik	0,2	Oksik
YG-23	0,5615	Disoksik	1,4447	Oksik	0,5	Oksik
YG-22	0,73158	Anoksik	1,9956	Oksik	0,4	Oksik
YG-21	0,11137	Oksik	0,5192	Oksik	4,3	Oksik
YG-20	0,90713	Öksinik	2,5243	Disoksik	0,1	Oksik
YG-19	0,8496	Öksinik	2,1491	Disoksik	0,3	Oksik
YG-18	0,31109	Oksik	0,5389	Oksik	4,5	Oksik
YG-17	0,46755	Oksik	0,3866	Oksik	1,2	Oksik
YG-16	0,27814	Oksik	1,2219	Oksik	2,1	Oksik
YG-15	0,66072	Anoksik	3,0774	Disoksik	1,3	Oksik
YG-14	0,34821	Oksik	1,4327	Oksik	1,1	Oksik
YG-13	0,3154	Oksik	1,1240	Oksik	3,9	Oksik
YG-12	0,56632	Disoksik	0,8458	Oksik	1,7	Oksik
YG-11	0,7302	Anoksik	1,1323	Oksik	2	Oksik
YG-10	0,57562	Disoksik	0,9572	Oksik	1,3	Oksik
YG-9	0,34938	Oksik	1,0780	Oksik	2,2	Oksik
YG-8	0,69288	Anoksik	1,0517	Oksik	1,2	Oksik
YG-7	0,50507	Disoksik	1,0197	Oksik	2,2	Oksik
YG-5	0,72135	Anoksik	5,9466	Anoksik	3,7	Oksik
YG-4	0,50045	Disoksik	5,6764	Anoksik	1,8	Oksik
YG-3	0,27122	Oksik	0,3997	Oksik	2,5	Oksik
YG-2	0,32423	Oksik	0,7540	Oksik	1,5	Oksik
YG-1	1	Disoksik	2,5043	Disoksik	2,2	Oksik

YG kesiti örneklerinin V/ V+Ni oranlarına göre YG-1'den 18 numaralı örneğe kadar redoks ortamı oksik, disoksik ve anoksik şartlar arasında salınımlı olarak devam etmektedir. Ancak bu aralıkta su kolonu genellikle oksijensiz olup, organik madde birikimi ve korunumu açısından uygundur. YG 19 - 20 numaralı örneklerde ortam öksiniktir. Öksinik redoks koşullarında çökelme ortamındaki su kolonunda çözünmüş oksijen miktarının 0 (sıfır) olması canlı faaliyetlerinin bulunmadığını, ortamın tamamen sülfidik koşullarda olduğunu göstermektedir. YG-21 numaralı örnek oksik ortamda yer alır. YG-20 numaralı örneğin depolanmasından sonra depolanma ortamının iyi havalandırıldığı (YG-21) ancak bu şartların devamlı olmadığı görülmektedir. Çünkü YG-22 ile YG-26 nolu örneklerin depolanması sırasında ortamın redoks koşullarının disoksik ve anoksik şartlarda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni göl ortamına oksijen temin eden akarsu kaynaklarının üretmiş olduğu çözünmüş oksijen miktarının göldeki canlıların ihtiyaç duydukları taleplerini yeterince karşılayamamasıdır.

YG-26 ile YG-38 nolu örnekler arasında da benzer redoks koşulları hüküm sürmüş ve ortam genellikle organik maddenin korunumu için genellikle uygun olan disoksik ve anoksik olarak kalmıştır (Şekil 3.6).

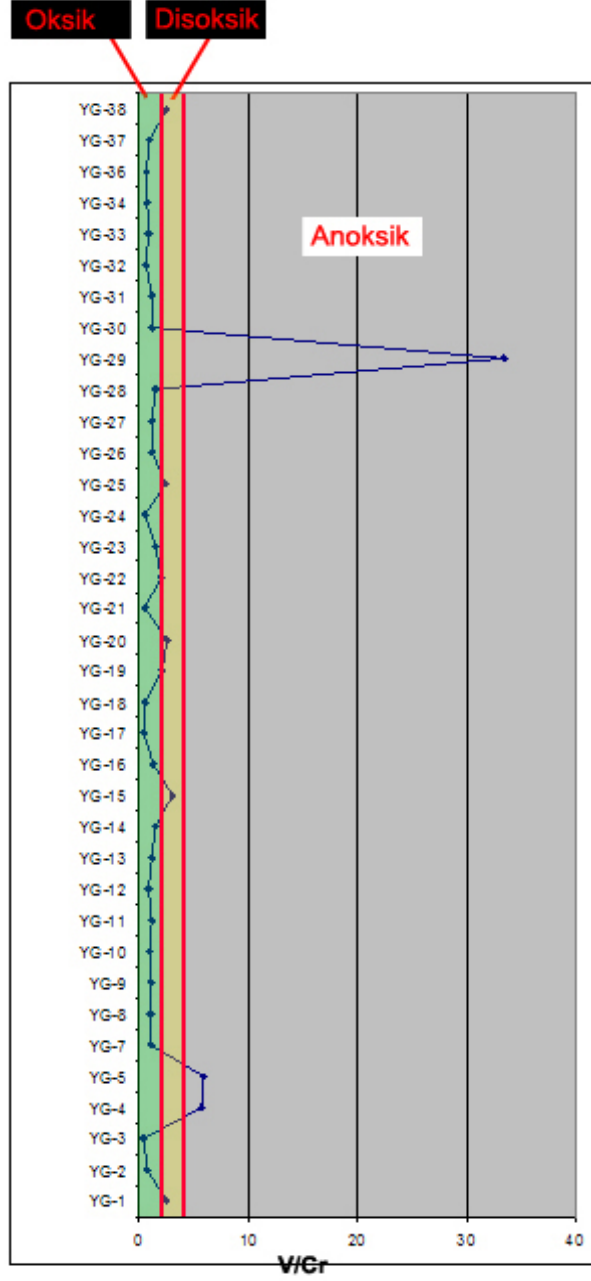


Şekil 3.6 YG örneklerinin V/ V+Ni oranları grafiği

YG-1'den 5'e kadar oksik, disoksik ve anoksik geçişler görülmektedir. YG-7'den 14'e kadar oksik devam etmektedir. YG-15'den 20'ye kadar oksik disoksik geçişler devam eder. YG-20 ile 28 numaralı örnekler arası oksik ortam görülür. YG-29 numaralı örnek anoksik ve YG 30-38 arasında ise ortam oksiktir (Şekil 3.7).

V/Cr oranlarına göre YG nolu örneklerin depolanma ortamının redoks koşulları YG-4, YG-5 ve YG-29 nolu örnekler dışında çoğunlukla oksiktir. Yalnız bu yorumlamada kullanılan elementlerden Cr'un kırıntılıları işaret eden bir kaynaktan geldiğini unutmamak gerekir. V/Cr oranlarında çökel ortamının genellikle oksik çıkması göz

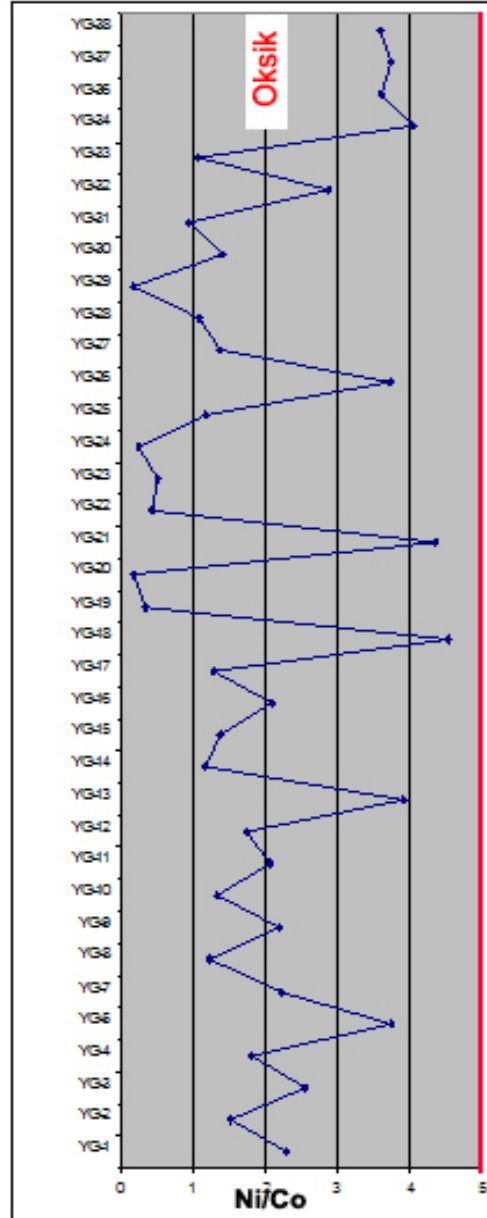
havzasının çevresindeki ana kayaların Cr'ca zengin olduğu ve gölde de depolanmanın genellikle kırıntılılar şeklinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7 YG örneklerinin V/ Cr oranları grafiği

Ni / Co oranlarına göre ortamın redoks koşullarının oksik olarak belirlenmesi yine V / Cr oranının kullanılmasında Cr'un oynamış olduğu rolün aynısıdır. Yani Co' da Cr gibi

karasal kaynaklı detritikleri işaret eden bir elementtir. YG nolu örneklerin depolanmaları esnasında çökel havzasının baskın şekilde akarsu etkisinde olduğunu ve elementlerin kaynak alanlarının genellikle basene yakın olduğunu ve kırıntılı çökeliminin etkin olduğunu göstermektedir. Ni/ Co oranlarına göre YG nolu örneklerinin tümünde oksik redoks ortamı görülmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 YG örneklerinin Ni/Co oranları grafiği

3.4 Element Zenginleşme Faktörü

Organik maddece zengin kayaçlar çok önemli petrol ve gaz kaynağı olmalarının yanında ekonomik bakımdan ihtiyaç duyulan elementlerin zenginleşmeleri yönünden de çok önemli rol oynarlar.

Elementlerin zenginleşme faktörü şu şekilde hesaplanmaktadır:

EF_X element $X = (X/AI)$ örnek / (X/AI) ortalama örnek (Brumsack 2006). Eğer EF_X 1'den büyük ise, o zaman X elementi ortalama şeyle oranla zenginleşmiştir, EF_X 1'den küçükse X elementi ortalama şeyle oranla tüketilmiştir şeklinde yorumlanır.

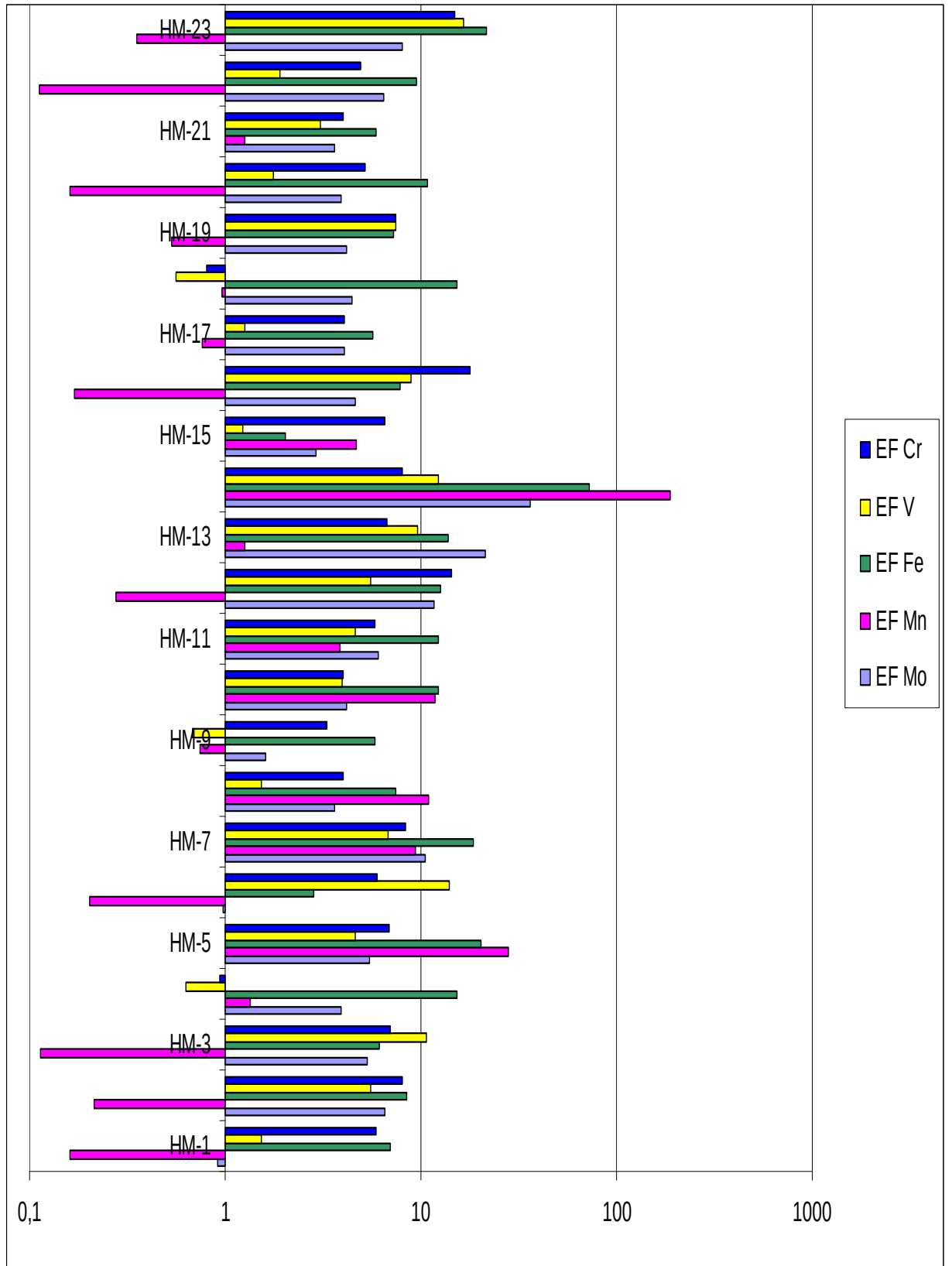
HM ve YG örneklerinde element zenginleşme faktörü hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

HM kesitindeki kömür örneklerinde görülen zenginleşme: HM: 1-3-6-13-16-18-19-23 nolu örnekler kömür örnekleri olup kendi aralarında incelendiklerinde Mn elementinde bir zenginleşme görülmemektedir. Sadece HM-13 numaralı örnekte 1,26 oranında zenginleşme göstermiştir. Diğer elementlerde (V, Cr, Mo, Fe) ise belirgin zenginleşmeler göstermektedir (Çizelge 3.7, Şekil 3.9).

HM kesitindeki bitümlü şeyl örneklerinde görülen zenginleşme: HM: 9-11-12-17-20-21-22 örnekleri bitümlü şeyl örnekleri olup, kendi aralarında incelendiklerinde Mn elementi diğer elementlerle farklılık göstererek sadece iki örnekte (HM: 11-21) zenginleşme göstermiş olup, diğerlerinde tüketilmiştir. V elementide HM-9 örneğinde tüketilirken diğer örneklerde zenginleşme göstermektedir. Mo, Cr, Fe elementleri ise bitümlü şeyl örneklerinin hepsinde zenginleşme göstermiştir (Çizelge 3.7, Şekil 3.9).

Çizelge 3.7 HM örnekleri element zenginleşme faktörleri

	EF Mo	EF Mn	EF Fe	EF V	EF Cr
HM-1	0,90	0,16	6,99	1,53	5,88
HM-2	6,54	0,21	8,47	5,53	8
HM-3	5,33	0,11	6,10	10,6	6,93
HM-4	3,91	1,35	15,3	0,63	0,93
HM-5	5,45	27,9	20,3	4,61	6,88
HM-6	0,96	0,20	2,82	13,9	5,98
HM-7	10,5	9,35	18,4	6,83	8,39
HM-8	3,63	10,8	7,48	1,53	4
HM-9	1,61	0,74	5,83	0,68	3,29
HM-10	4,15	11,7	12,3	3,95	4
HM-11	6,06	3,83	12,2	4,61	5,85
HM-12	11,6	0,27	12,5	5,53	14,4
HM-13	21,2	1,26	13,8	9,67	6,73
HM-14	36,3	187	72,8	12,3	8
HM-15	2,90	4,68	2,03	1,23	6,57
HM-16	4,62	0,16	7,85	8,95	17,9
HM-17	4,06	0,76	5,68	1,26	4,07
HM-18	4,46	0,95	15,2	0,55	0,80
HM-19	4,15	0,52	7,26	7,47	7,42
HM-20	3,89	0,16	10,8	1,75	5,20
HM-21	3,63	1,25	5,93	3,07	4
HM-22	6,43	0,11	9,51	1,89	4,95
HM-23	8	0,35	21,6	16,6	14,8



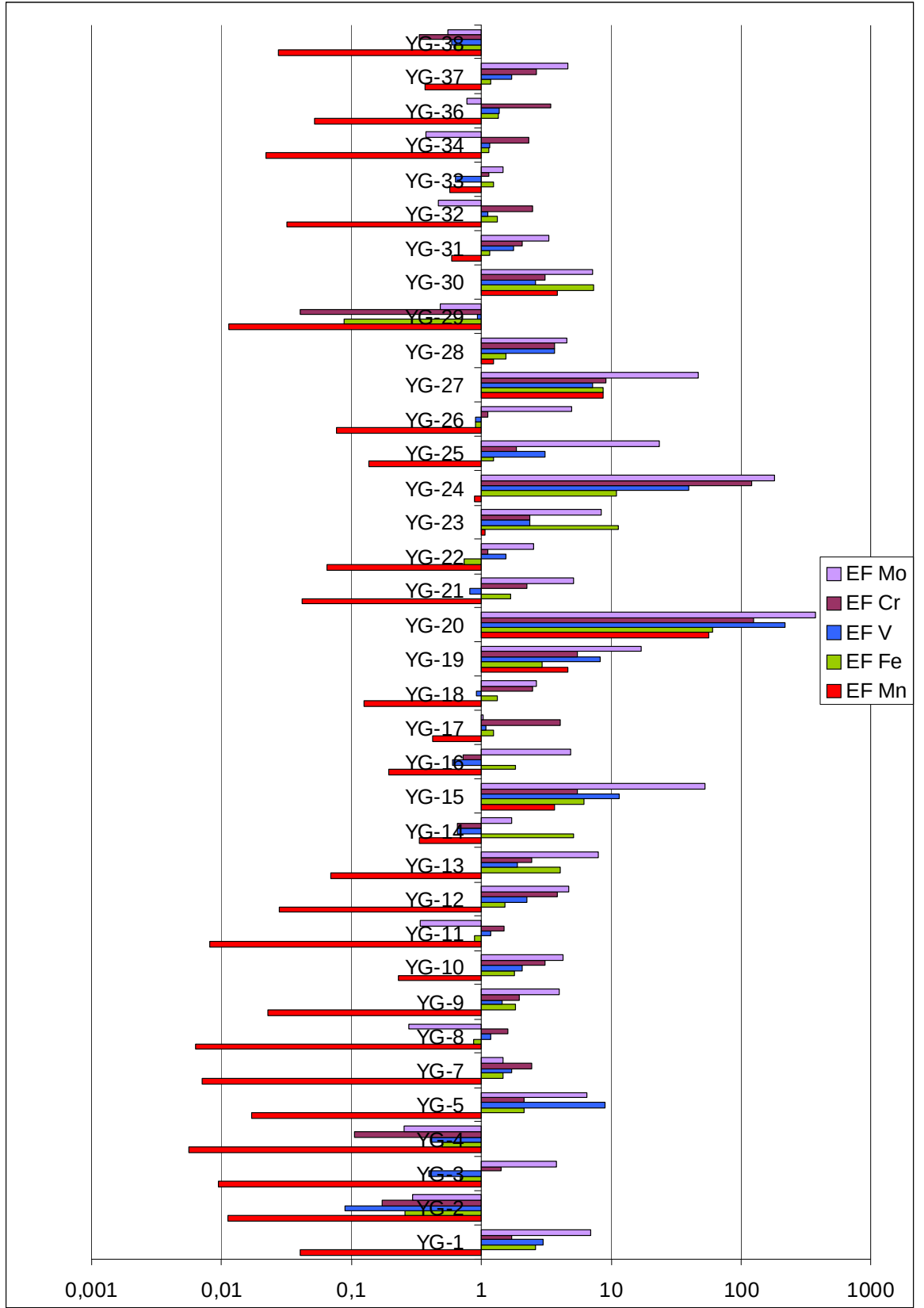
Şekil 3.9 HM 1-23 örneklerinin element zenginleşmeleri (V, Cr, Fe, Mn, Mo)

YG kesitindeki kömür örneklerinde görülen zenginleşme: YG: 1-3-5-7-8-9-11-12-13-14-15-16-22-23-25-30-33 nolu kömür örnekleri kendi aralarında incelendiklerinde Mn elementi sadece YG: 15-30 numaralı örneklerde zenginleşme göstermektedir. Cr elementi YG: 14-16 numaralı örneklerde tüketilirken diğer örneklerde zenginleşme göstermektedir. Benzer şekilde V elementi de YG: 3-14-16-33 numaralı örneklerde tüketilirken diğer örneklerde zenginleşme göstermektedir. Mo elementi YG: 8-11 örneklerinde tüketilirken diğer örneklerde zenginleşme göstermektedir. Fe elementi belirgin zenginleşme göstermektedir (Çizelge 3.8, Şekil 3.9).

YG kesitindeki bitümlü şeyl örneklerinde görülen zenginleşme: YG: 18-20-21-26-32-34-37 nolu bitümlü şeyl örnekleri kendi aralarında incelendiklerinde Mn elementinin YG-20 örneğinde 56,9 kez zenginleşme göstermiş olup, diğer örneklerde ise tüketilmiştir. Mo elementide YG-32-34 örneklerinde tüketilirken diğer örneklerde zenginleşmiştir. Cr, Fe, V elementlerin tüm bitümlü şeyl örneklerinde zenginleşme göstermektedir (Çizelge 3.8, Şekil 3.10).

Çizelge 3.8 YG örnekleri element zenginleşme faktörleri

	EF Mn	EF Fe	EF V	EF Cr	EF Mo
YG-1	0,04	2,60	2,95	1,70	6,96
YG-2	0,01	0,25	0,08	0,17	0,29
YG-3	0,00	0,69	0,39	1,43	3,76
YG-4	0,00	0,50	0,41	0,10	0,25
YG-5	0,01	2,15	8,86	2,15	6,50
YG-7	0,00	1,48	1,71	2,42	1,47
YG-8	0,00	0,86	1,17	1,61	0,27
YG-9	0,02	1,81	1,45	1,95	3,96
YG-10	0,22	1,80	2,06	3,11	4,26
YG-11	0,00	0,87	1,16	1,48	0,33
YG-12	0,02	1,53	2,24	3,83	4,71
YG-13	0,06	4,00	1,89	2,42	8,00
YG-14	0,33	5,12	0,65	0,66	1,69
YG-15	3,67	6,15	11,6	5,45	52,3
YG-16	0,19	1,81	0,60	0,71	4,86
YG-17	0,42	1,23	1,07	4,02	1,03
YG-18	0,12	1,34	0,92	2,48	2,65
YG-19	4,64	2,90	8,22	5,52	16,9
YG-20	56,9	60,3	219	125	374
YG-21	0,04	1,66	0,80	2,23	5,11
YG-22	0,06	0,73	1,55	1,12	2,52
YG-23	1,06	11,3	2,36	2,36	8,30
YG-24	0,89	11,0	39,8	118	183
YG-25	0,13	1,24	3,08	1,85	23,4
YG-26	0,07	0,91	0,90	1,12	4,95
YG-27	8,70	8,67	7,28	9,04	46,6
YG-28	1,23	1,54	3,67	3,67	4,56
YG-29	0,01	0,08	0,93	0,04	0,48
YG-30	3,85	7,36	2,60	3,12	7,25
YG-31	0,59	1,16	1,75	2,08	3,31
YG-32	0,03	1,33	1,11	2,48	0,47
YG-33	0,57	1,23	0,63	1,12	1,47
YG-34	0,02	1,13	1,16	2,31	0,36
YG-36	0,05	1,35	1,39	3,41	0,77
YG-37	0,36	1,16	1,70	2,65	4,69
YG-38	0,02	0,63	0,58	0,33	0,55



Şekil 3.10 YG 1-38 örneklerinin element zenginleşmeleri (V, Cr, Fe, Mn, Mo)

3.5 Element İncelemeleri

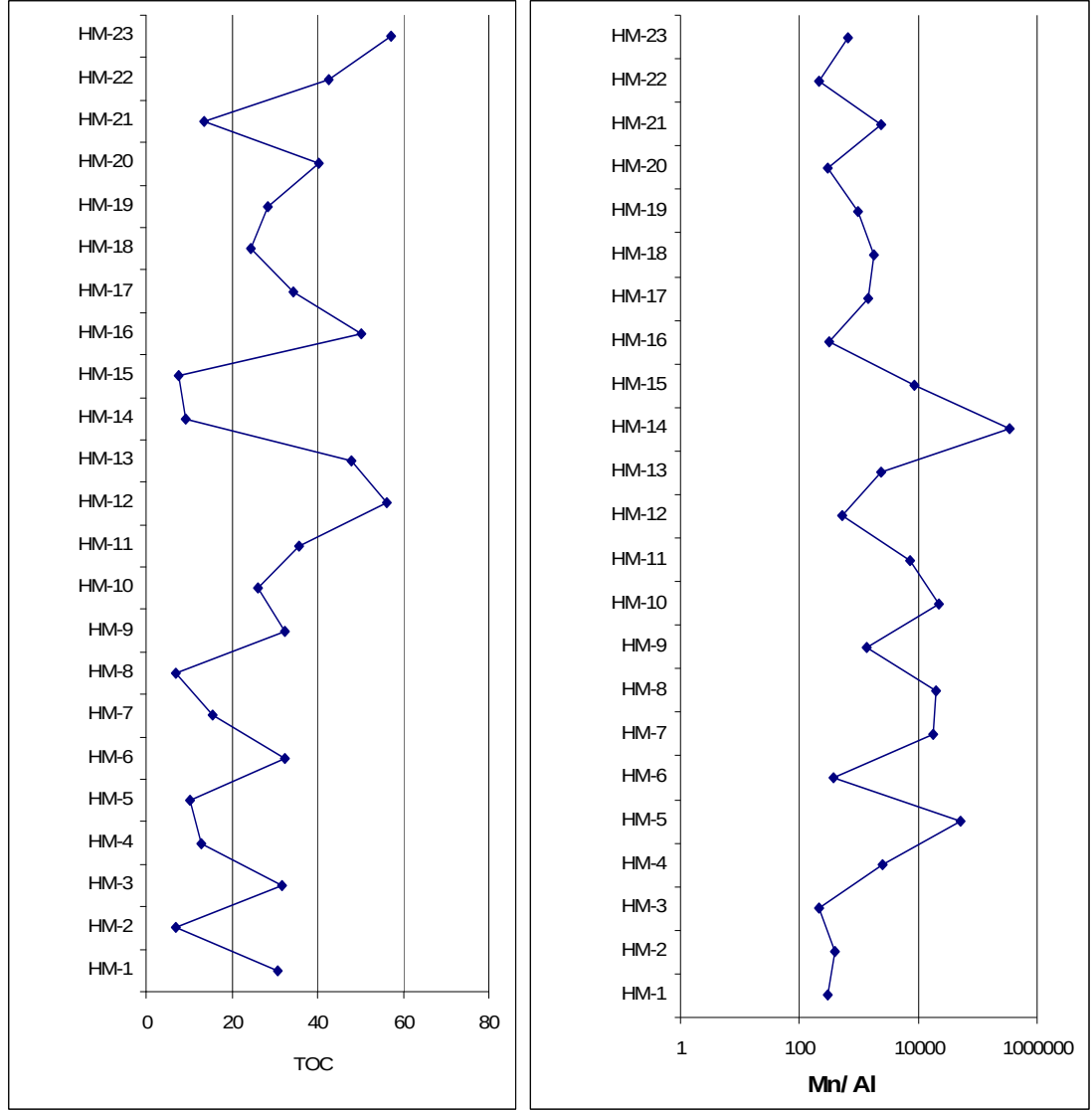
3.5.1 Mangan (Mn)

Oksik ortamlarda Mn, çözülemeyen Mn(III) veya Mn(IV) hidroksitler veya oksitler (MnO_2) şeklindedir; çözülmüş Mn organik veya mineral faz ile kolayca tutulmaz (bununla birlikte pirit içinde iz miktarda bulunabilir (Huerta-Diaz ve Morse, 1992).

Anoksik sistemler içindeki su sütunu içinde sediman su ara yüzeyinden veya sedimanın üzerinden çözülebilen Mn^{2+} veya $MnCl^+$ katyonları formunda yayılmaktadır (Algeo ve Maynard, 2004).

Anoksik şartlar altında Mn-oksihidroksitlerin yeniden mineralizasyonu oldukça yavaş olduğu için anoksik su sütununda Mn'nın döngüsü piknoklin sediman su ara yüzeyine Mn-oksihidroksitlerin gelmesine neden olmaktadır ve devam eden remobilizasyon sulu Mn(II)'nın yatay yönde hareket etmesine neden olmaktadır. Mn bağımsız hareket eden bir elementtir, organik maddeye direk olarak bağlanmaz ve sülfidlerle çökelmez. Mn sadece MnO tarzında depolanmaktadır. Oksijene bağlanarak çökeldiği için belirleyici olan sudaki oksijen miktarıdır.

HM kesiti örneklerinin TOC değerleri %60' lara kadar çıkmıştır. TOC değerleri ile Mn/Al değerleri genelde ortamın redoks depolanma koşulları ile uyumlu bir trend sergilerken HM 5-6 ve HM 14-15 örneklerinde farklı bir trend gösterirler (Şekil 3.11. a,b).



a)

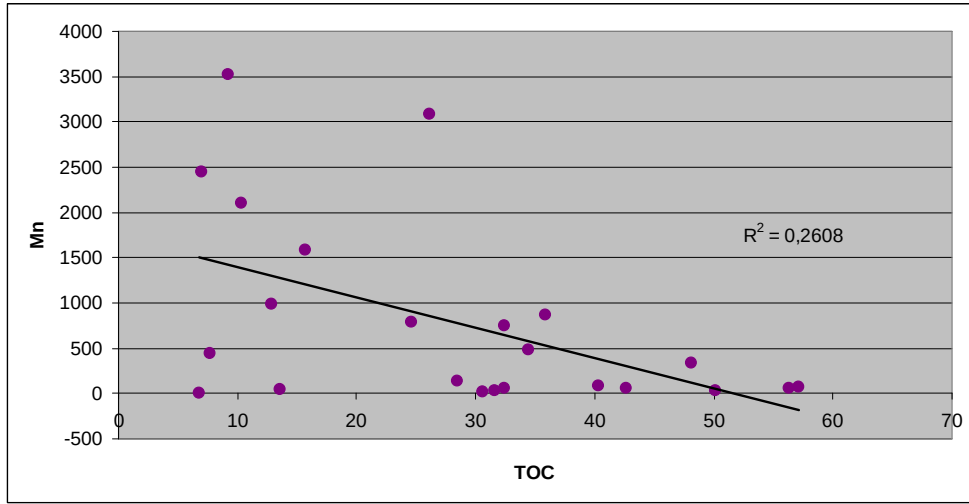
b)

Şekil 3.11 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri Mn/Al oranları (ppm)

Şekil 3.11 a. b dikkatli bir şekilde incelendiğinde TOC'un düşük değerler sergilediği örneklerde Mn / Al oranlarının arttığı, benzer şekilde de TOC'un yüksek değerler

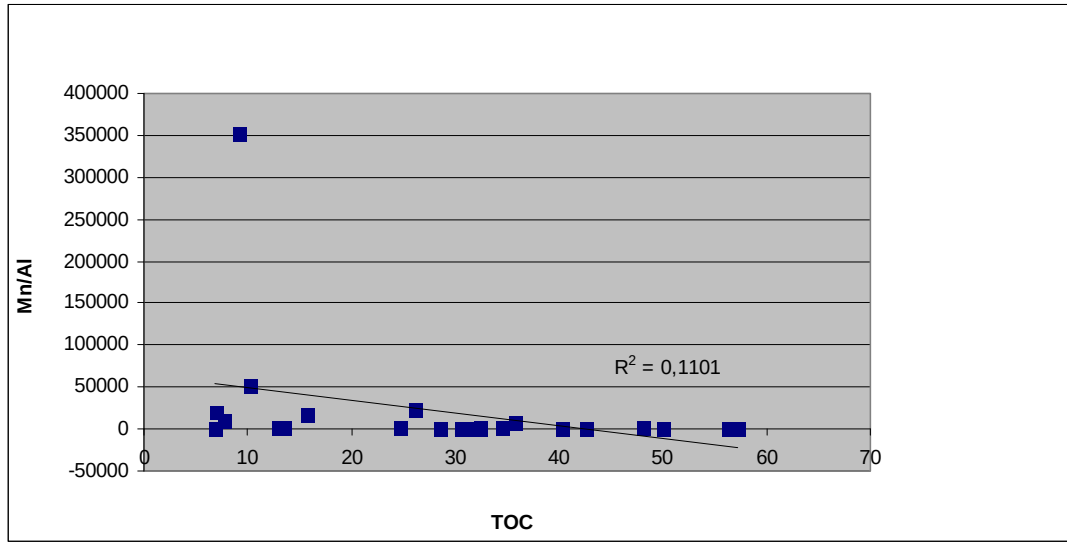
gösterdiği örneklerde de Mn / Al oranlarında düşmektedir. Bunun sebebi Mn elementinin ortamın redoks koşullarına bağlı olarak hareket etmesidir. Mn genellikle yükseltgen yani oksik su koşullarında çökelir. Halbuki TOC miktarı ise oksik su koşullarında korunamaz ve tüketilir. Bu nedenle Mn' ın genellikle organik maddeyle ile birlikte çökelmez. Bu durum şekil 3.12- 3.13'de de çok belirgin olarak görülmemektedir.

HM örneklerinin Mn değerleri ile TOC değerleri arasında düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.2608$) görülmektedir (Şekil 3.12).



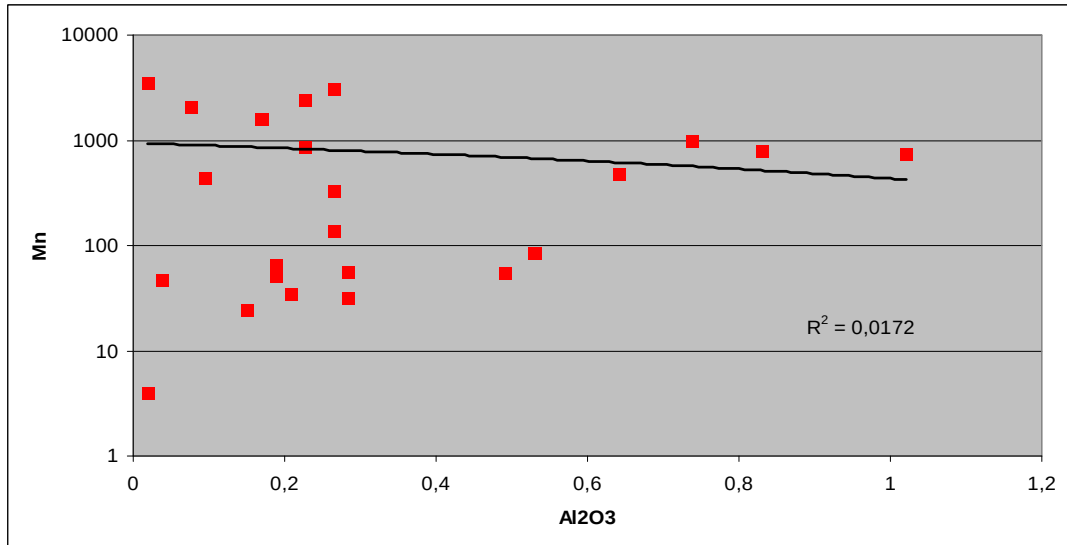
Şekil 3.12 Mn- TOC ilişkisi

HM örneklerinin Mn /Al değerleri ile TOC değerleri arasında Mn-TOC de olduğu gibi düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.1101$) görülmektedir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Mn/Al – TOC ilişkisi

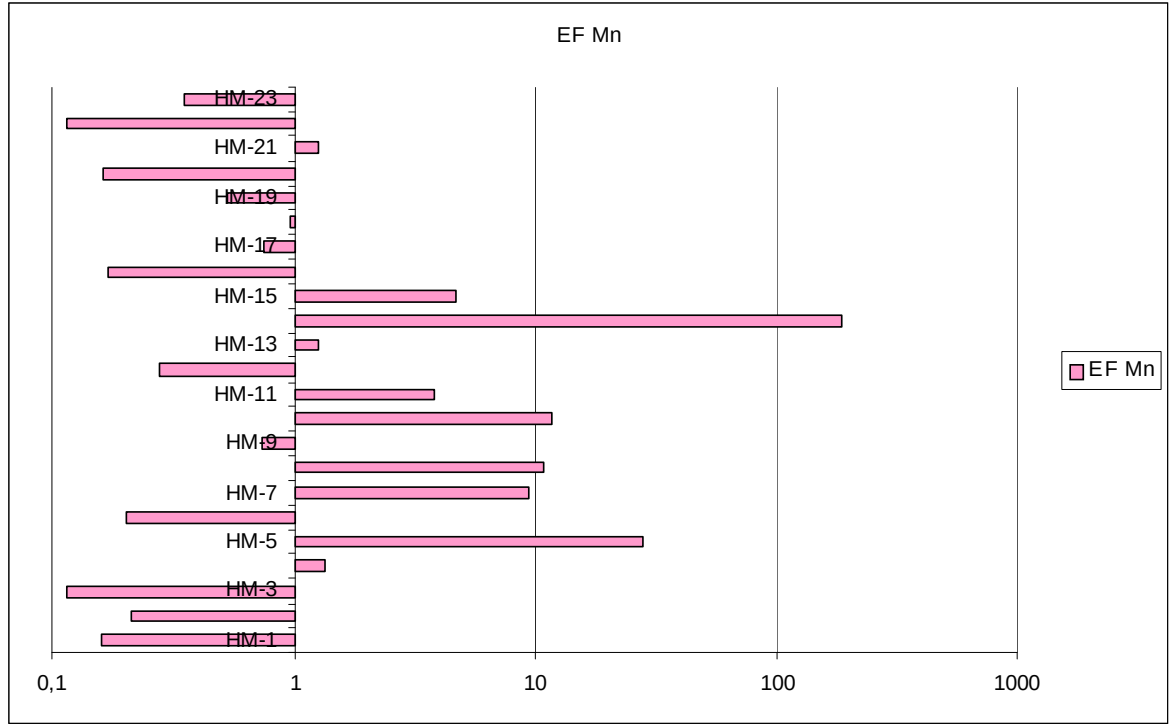
Mn ve Al_2O_3 ilişkisinde de düşük negatif korelasyon ($r^2=0.0172$) görülmektedir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 Mn – Al_2O_3 ilişkisi

Mangan elementinin zenginleşmeleri incelendiğinde 13 örnekte (HM 1, 2, 3, 6, 9, 12, 16, 17, 28, 19, 20, 22, 23) 1'in altında değerlere sahiptir. Yani çoğunlukla Mn elementi tüketilmiştir. Diğer örneklerde ise 1'in üzerinde değerlere sahip olup ortalama şöyle

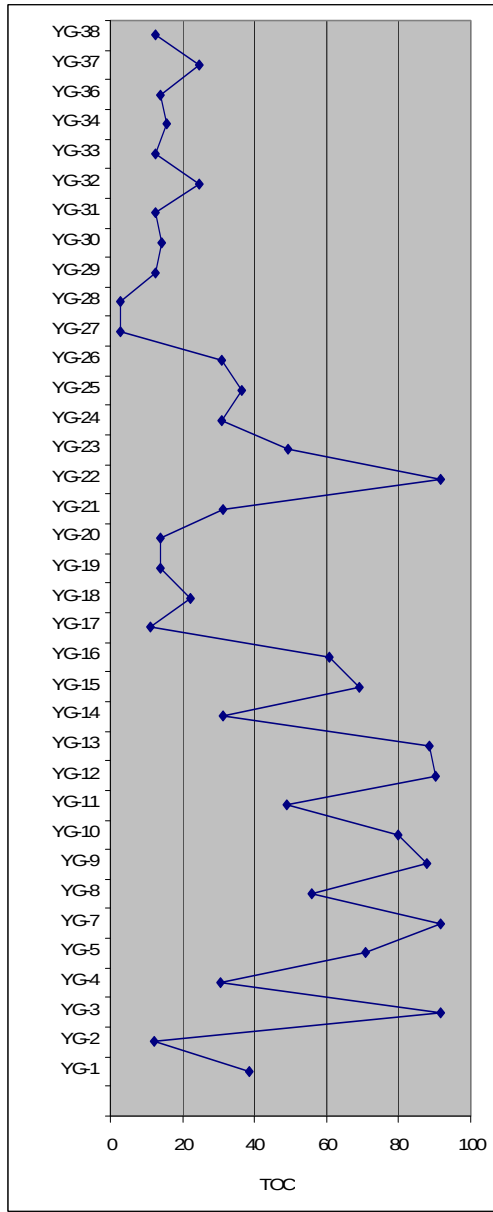
göre zenginleşmiştir. HM 14 örneğinde EF değerleri 100'ün üzerinde olup Mn elementinin zenginleşme miktarı çok yüksektir. HM 14 nolu örneğin depolanma redoks koşullarının oksik olduğu göz önünde tutulmalıdır.



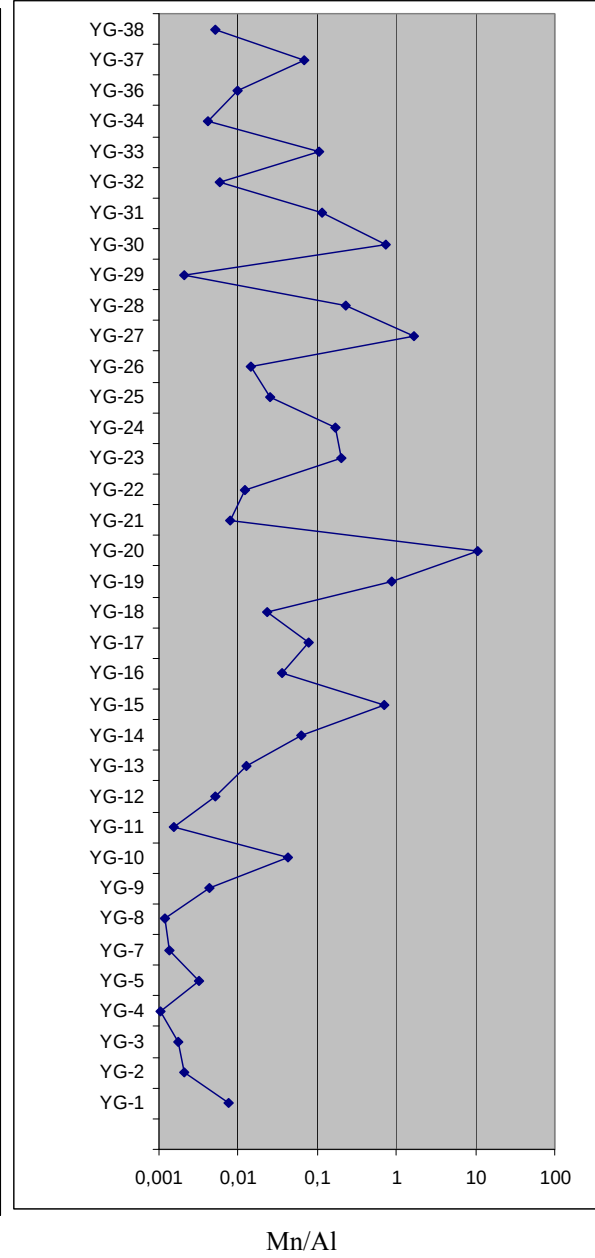
Şekil 3.15 HM 1-23 örneklerinde Mn zenginleşmesi

Mangan elementinin tüketildiği örneklerin genellikle disoksik ve anoksik koşullarda depolanmış örnekler iken, HM-14 gibi Mangan elementinin çok yüksek zenginleşme gösteren örneklerde ise genellikle bol oksijenli redoks ortam koşullarında depolandıkları görülmektedir.

YG nolu örneklerin TOC ve Mn / Al ilişkileri de HM kesiti örnekleri ile benzerdir. Örneğin YG 20 nolu örneğin TOC değeri düşük iken Mn /Al oranı çok yüksektir. TOC ile Mn ve Mn/Al oranları arasında görülen negatif ilişki gerek TOC ve gerekse Mn elementlerinin ortamın redoks jeokimyasal koşullarına bağlı olarak tezat ilişkiler sergilemesi nedeniyledir (Şekil 3.17- 3.18). Yani TOC indirgen, oksijensiz koşullarda bollaşırken tam tersine olarak Mn' da genellikle oksijenli su koşullarında bolluk gösteren bir metaldir.



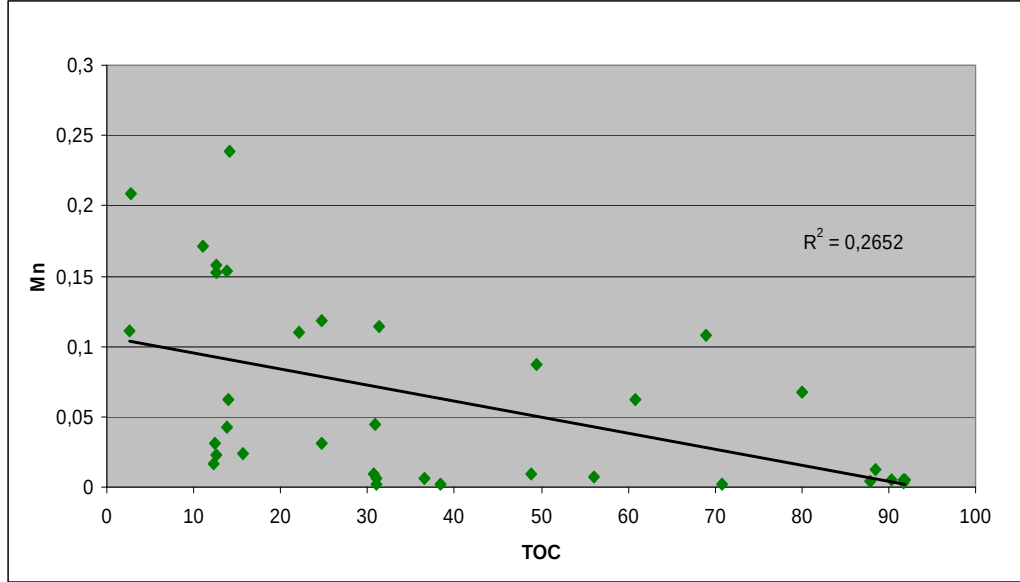
a)



b)

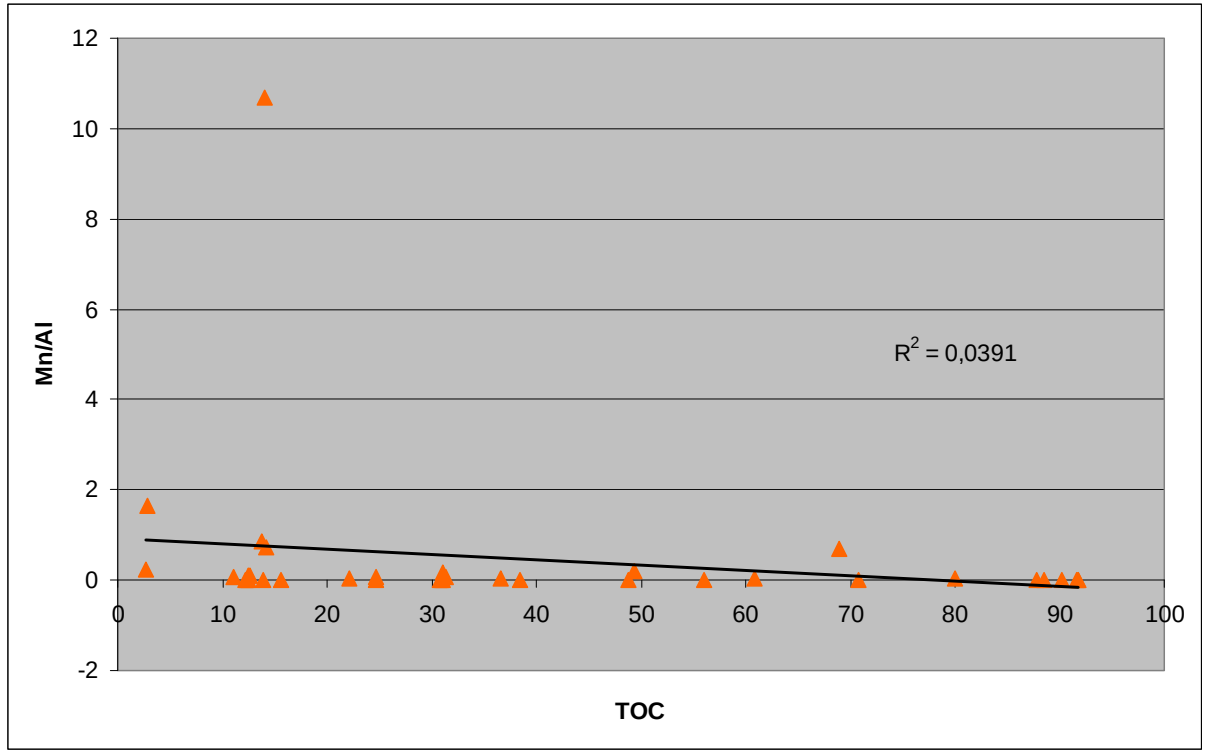
Şekil 3.16 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Mn/Al oranları (ppm)

Mn ile TOC arasında düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.2652$) görülmektedir (Şekil 3.17).



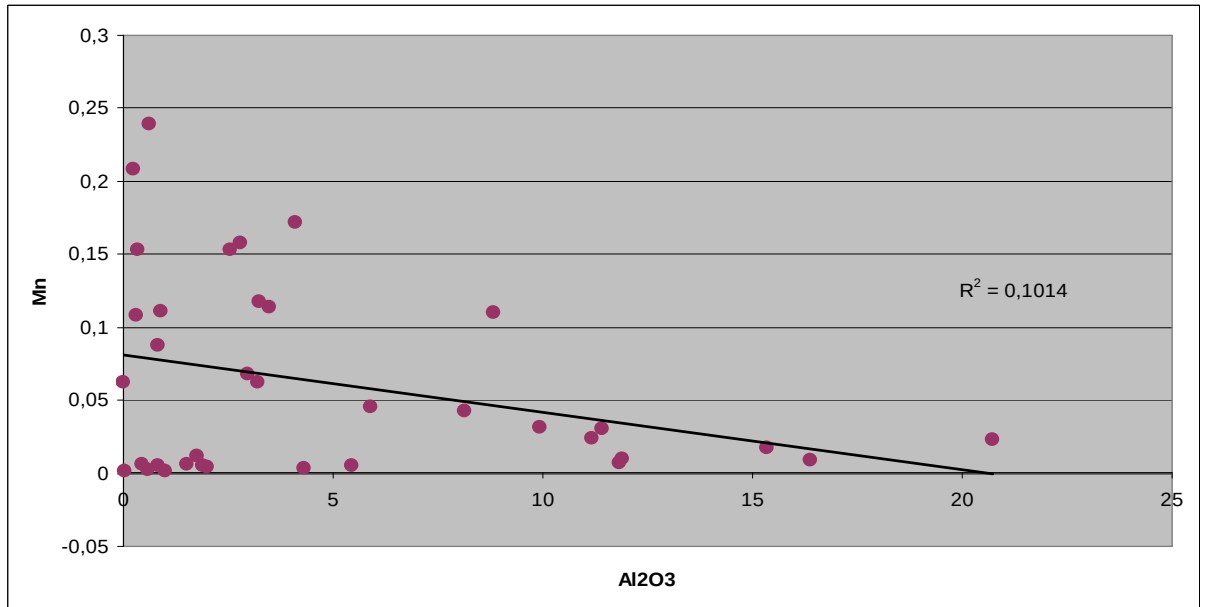
Şekil 3.17 Mn- TOC ilişkisi

Benzer şekilde Mn/Al ile TOC arasında düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.0391$) görülmektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 Mn/Al – TOC ilişkisi

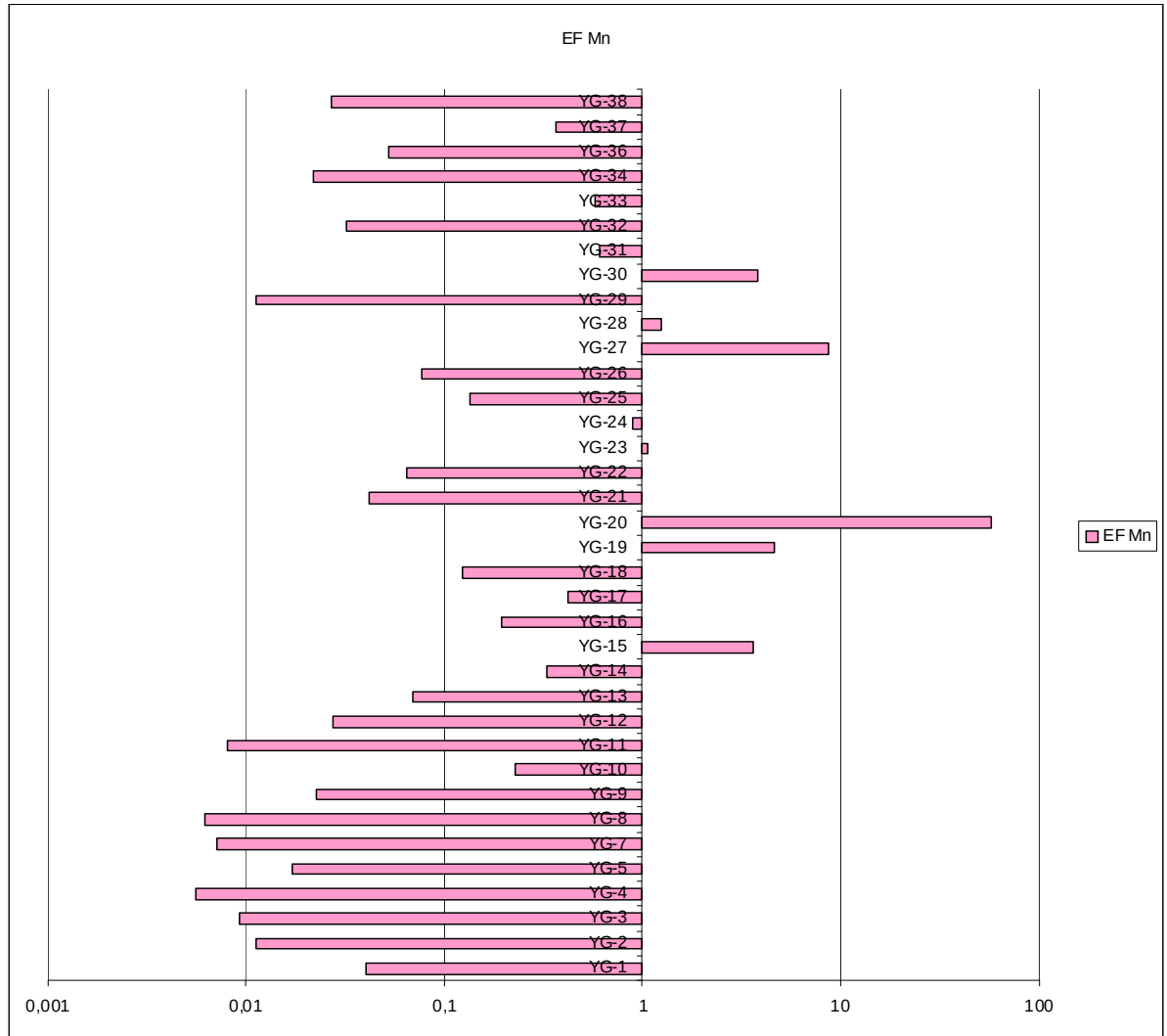
Mn ve Al_2O_3 arasında da düşük negatif korelasyon ($r^2 = 0.1014$) görülmektedir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19 Mn – Al_2O_3 ilişkisi

YG nolu örneklerin V/V+Ni element oranlarına göre redoks depolanma koşullarının YG-20 nolu örneğe kadar genellikle disoksik ve anoksik olduğu görülmektedir. Bu durum Mn elementinin zenginleşme faktöründe de çok net bir şekilde görülmekte olup, Mn elementinin zenginleşme faktörü 1'den küçüktür. YG-20 nolu örnek oksik koşullarda depolanmış olup, bu durum Mn elementinin zenginleşme faktörünün 1' den büyük olması ile belirgindir. YG kesitinin üst bölümünde benzer jeokimyasal redoks koşulları ve buna uyumlu olarak Mn zenginleşmeleri sergilemektedir.

Mangan elementi sadece 7 örnekte (YG 15,19,20,23,27,28,30) zenginleşme gösterirken diğer örneklerde tüketilmiştir.



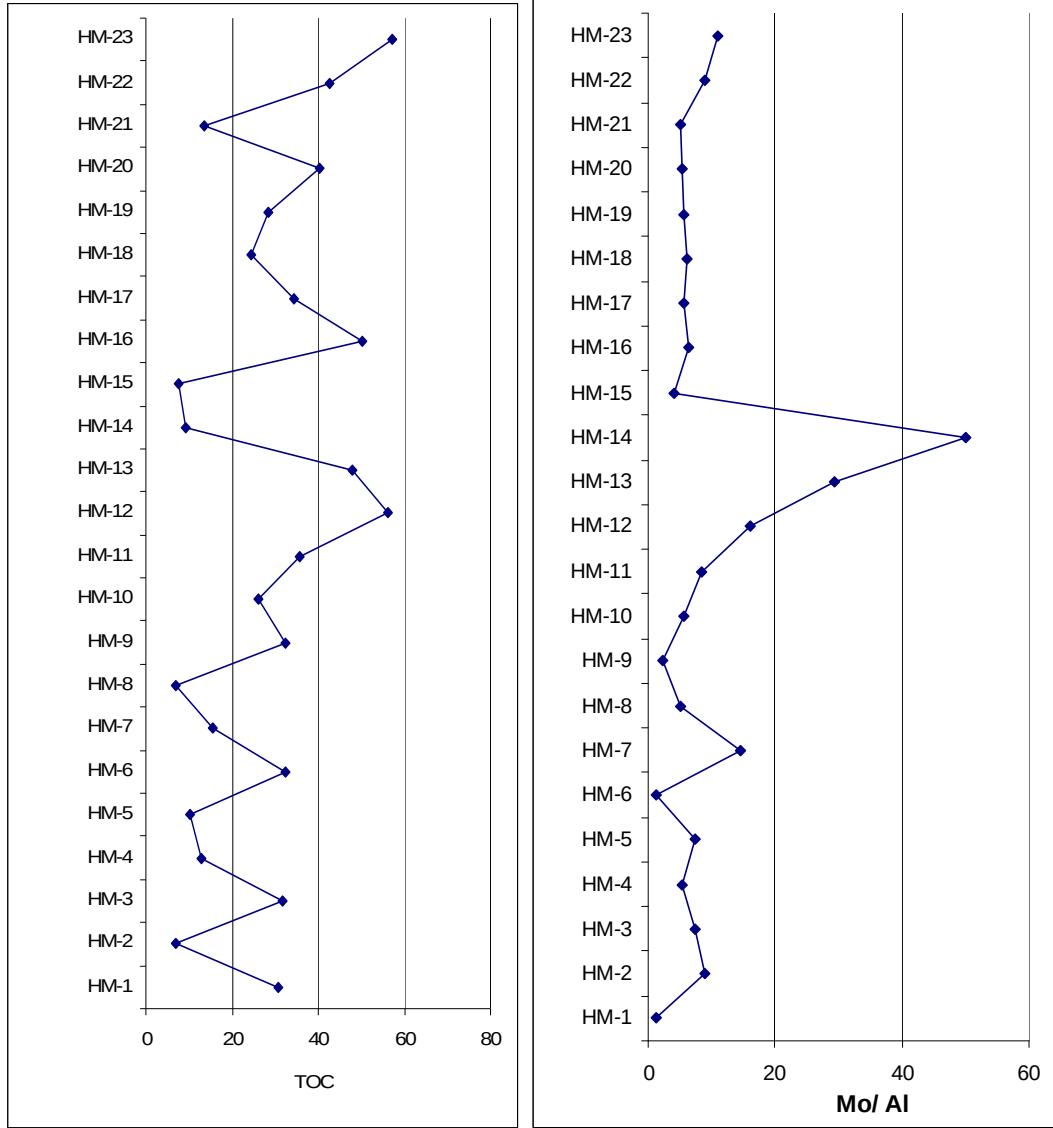
Şekil 3.20 YG 1-38 örneklerinde Mn zenginleşmesi

3.5.2 Molibden (Mo)

Mo elementi molibdat (MoO_4^{-2}) olarak veya Mo^{+4} formunda deniz suları içinde bulunmaktadır. Deniz suları içinde diğer iz elementlerin bollukları baz alındığında oransal olarak daha fazla miktarda bulunur.

Anoksik sediman gözenek suları içinde MoO_4^{-2} , bakteri indirgen sülfatlar ve Mo (V) veya Mo (IV) türlerine indirgenmeyle organik maddenin çürümesiyle serbestleşebilmektedir (Calvert ve Pedersen, 1993, Zheng vd. 2000).

HM kesiti örneklerinde TOC değerleri ile Mo/Al değerleri genelde uyumlu bir trend sergilerken HM 14 örneğinde belirgin bir farklılık göstermektedir (Şekil 3.21. a,b)



a)

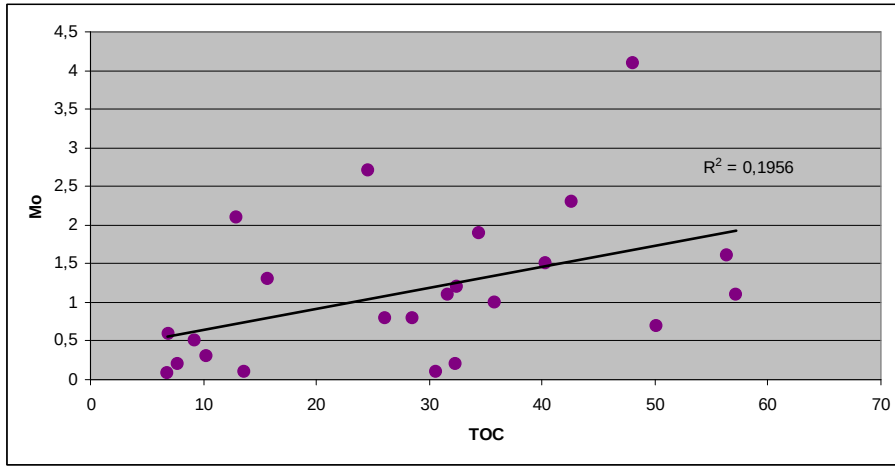
b)

Şekil 3.21 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri Mo/Al oranları (ppm)

HM nolu örneklerin redoks depolanma koşulları V/V+Ni element oranlarına göre yorumlandıklarında HM-3, HM-6, HM-13, HM-14, HM-19 VE HM-21 nolu örneklerden HM-3 Anoksik, HM-6 nolu örneğin öksinik diğer örneklerin ise disoksik oldukları görülmektedir. Kesitin geriye kalan tüm örnekleri ise oksijenli su koşullarında

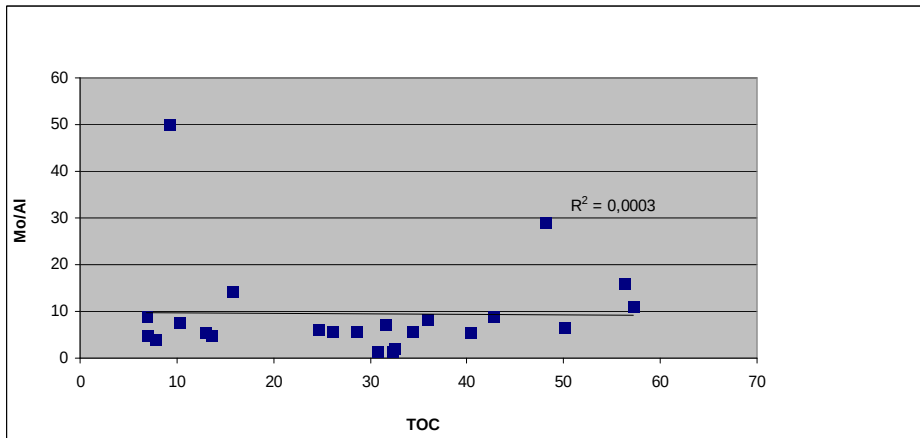
depolanmıştır. Molibden elementi ortamın redoks koşullarından çok fazla etkilenen bir metaldir. Zenginleşmesinde organik madde bolluğu yanında ortamın sülfidik şartları da son derece etkindir. Dikkat edilirse HM kesiti boyunca ortamın genellikle düşük sülfidik koşullara sahip olması Mo elementinin genellikle bollaşmasının düşük kalmasına yol açmıştır.

Yine düşük sülfidik şartlar altında organik madde zenginleşmesi ve Mo elementi arasında zayıf bir ilişkinin ortaya çıkmasına yol açmıştır (Şekil 3.22; 3.23). Mo ile TOC arasında düşük pozitif bir korelasyon ($r^2=0.1956$) görülmektedir (Şekil 3.22).



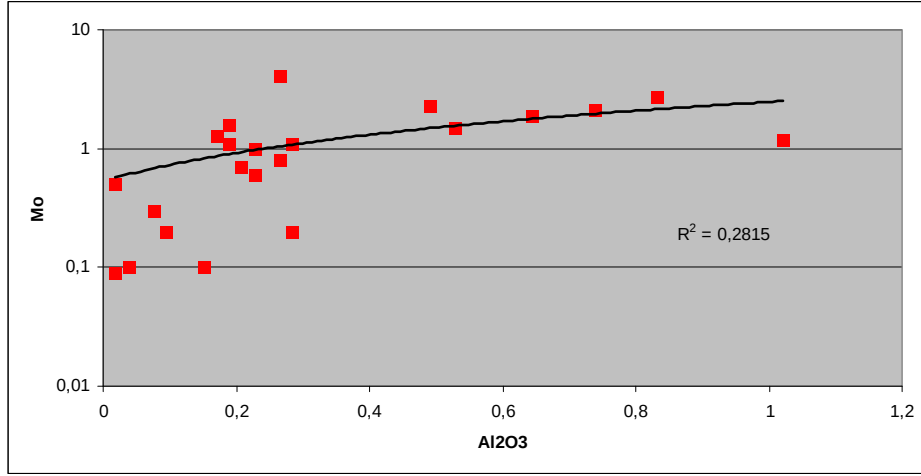
Şekil 3.22 Mo-TOC ilişkisi

Mo ile TOC arasında bir korelasyondan söz edilemez ($r^2=0.0003$) (Şekil 3.23).



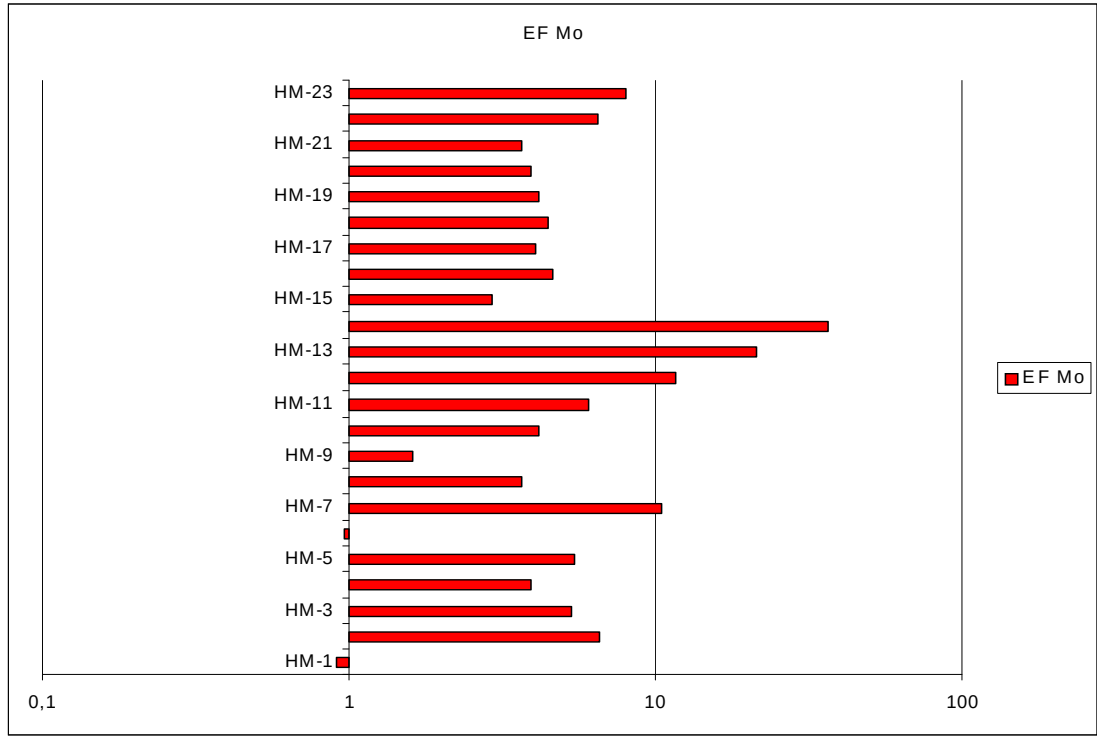
Şekil 3.23 Mo/Al -TOC ilişkisi

Mo ile Al_2O_3 arasında düşük pozitif korelasyon ($r^2=0.2815$) görülmektedir (Şekil3.24).



Şekil 3.24 Mo – Al_2O_3 ilişkisi

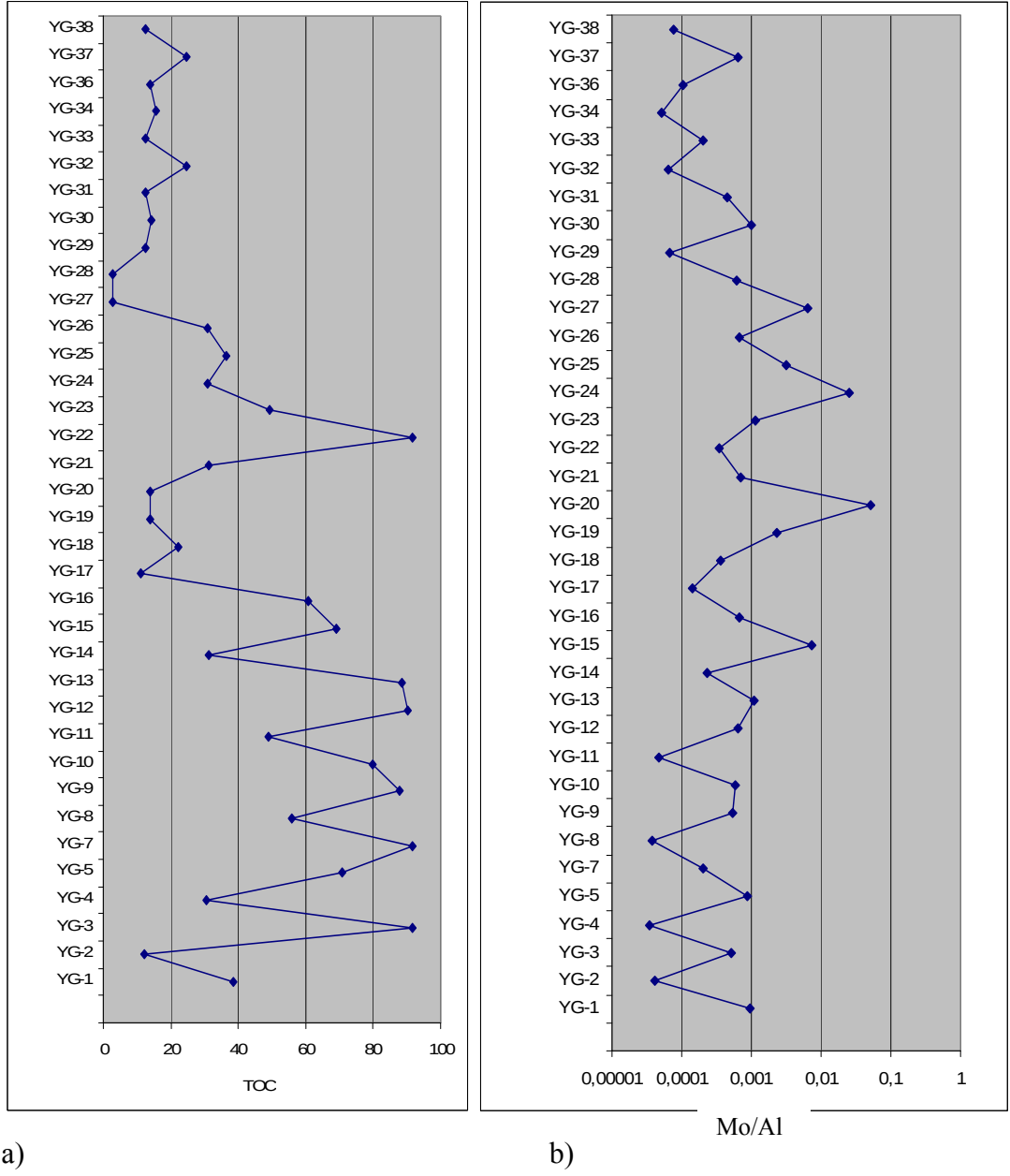
HM 1- 23 örneklerinde element zenginleşme faktörleri hesaplanmıştır. Buna göre; Molibden elementi sadece 2 örnekte (HM-1, HM-6) 1'in altında değerler gösterir yani bu iki örnekte Mo elementi tüketilmiştir. Diğer örneklerde ise değerler 1'in üzerindedir ve Mo elementi ortalama şöyle göre zenginleşmiştir. Mo elementi genel olarak bu HM kesitinde zenginleşen bir elementtir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25 HM 1-23 örneklerinde Mo zenginleşmesi

Molibden elementi genellikle çökel ortamlarında ya organik yapıya bağlanarak organometalik kompleksler oluşturur, yada metal sülfidler şeklinde örneğin MoS₂ olarak çökelir. HM kesiti boyunca ortam genellikle disoksik olduğu için sülfidik koşullar bakımından çok zayıftır. Dolayısıyla Mo zenginleşmesinde MoS₂ oluşumu son derece sınırlı kalmıştır. Ancak organik madde zenginleşmesinin genellikle yüksek olması Mo elementinin organometalik kompleksler şeklinde zenginleşmesinde son derece önemli rol oynamıştır.

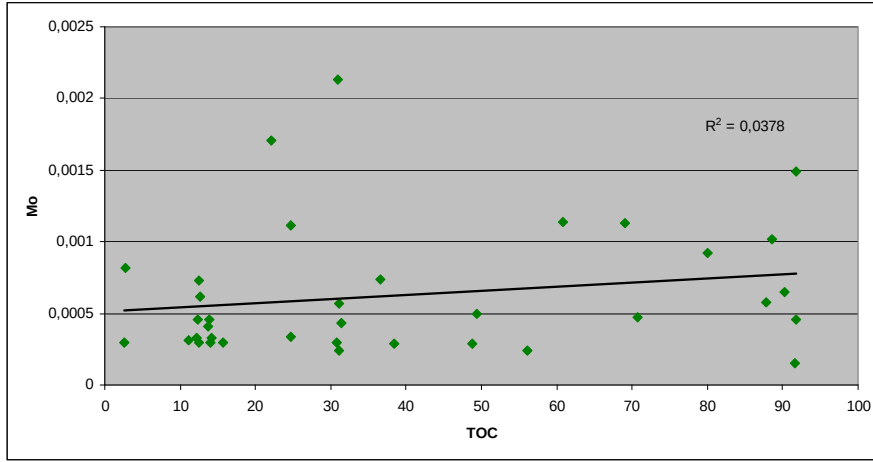
YG nolu ölçülü kesitte de TOC ve Mo elementi arasında çok belirgin olmamakla birlikte genellikle bir uyumun varlığından bahsetmek doğrudur (Şekil 3.26.a,b). Ancak bu kesit için göze çarpan en büyük farklılık YG-20 ve YG-22 nolu örneklerdedir.



Şekil 3.26 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Mo/Al oranları (ppm)

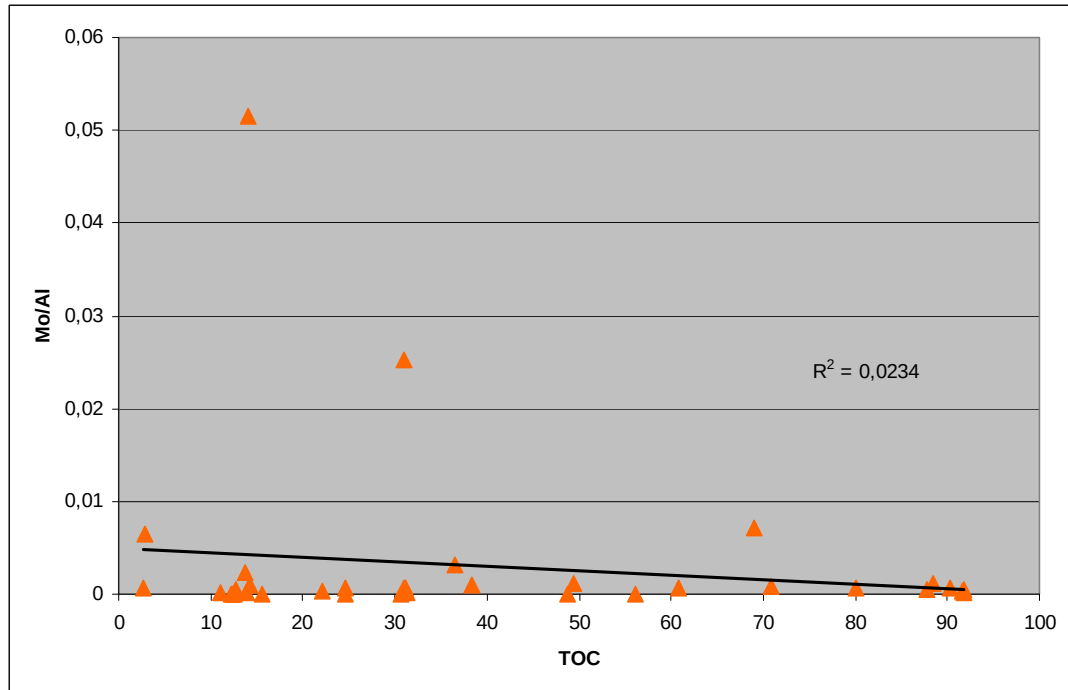
HM nolu kesitteki benzer jeokimyasal redoks şartları YG nolu kesit için de benzerdir. Yani düşük sülfidik şartlar TOC ile Mo elementi arasında zayıf bir korelasyon oluşmasına yol açmıştır (Şekil 3.27 - 3.28).

Mo ile TOC düşük pozitif korelasyon ($r^2=0.0378$) göstermektedir (Şekil 3.27).



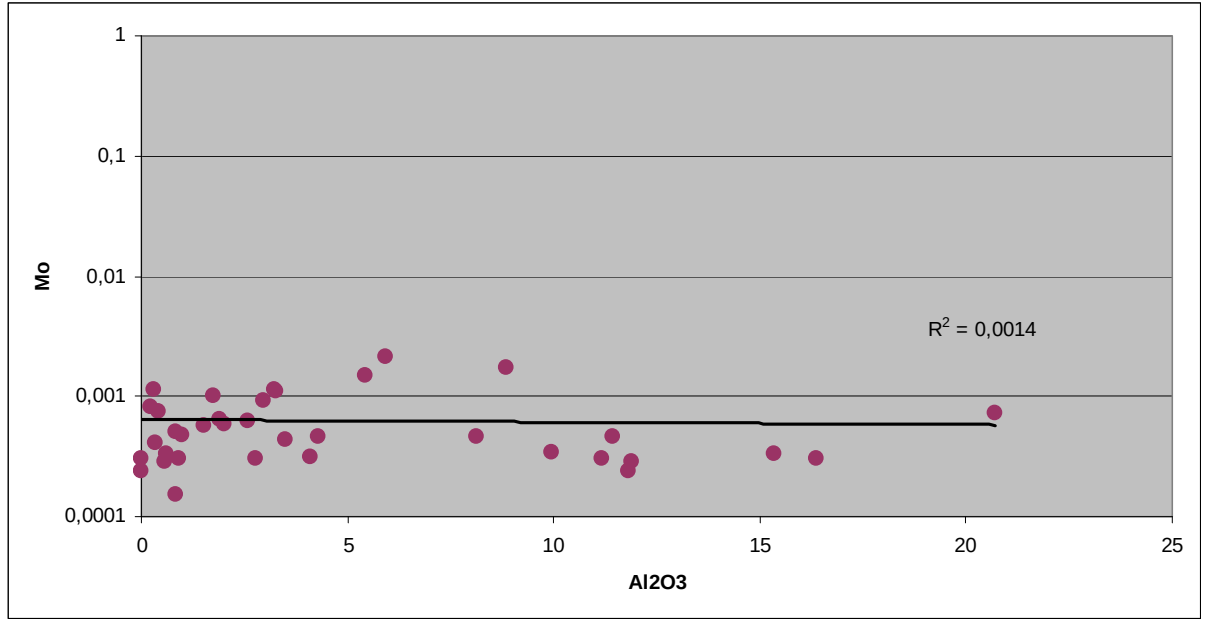
Şekil 3.27 Mo-TOC ilişkisi

Mo/Al ile TOC arasında düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.0234$) görülmektedir (Şekil 3.28).



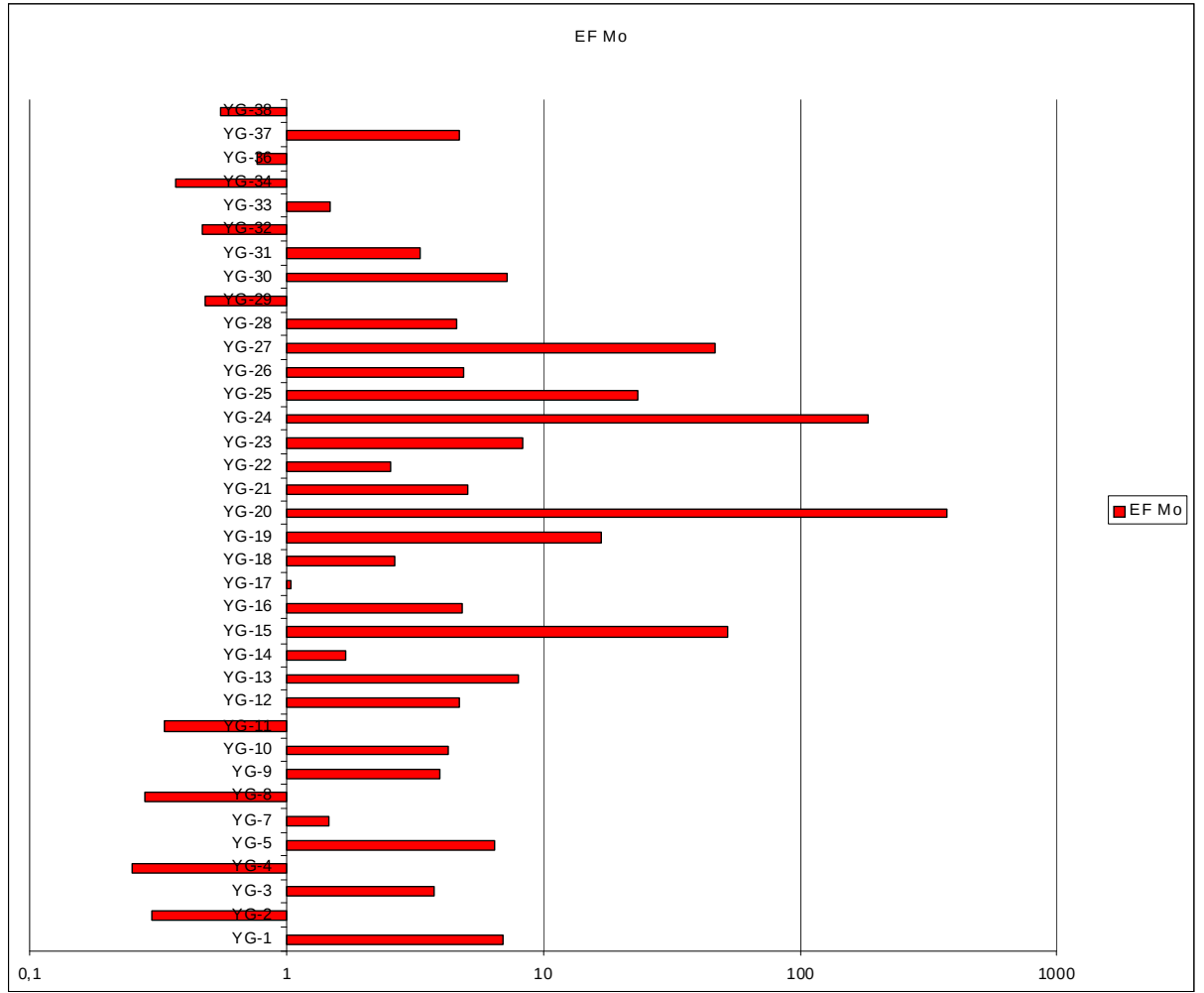
Şekil 3.28 Mo/Al -TOC ilişkisi

Mo – Al₂O₃ arasında belirgin bir korelasyon yoktur (Şekil 3.29).



Şekil 3.29 Mo – Al₂O₃ ilişkisi

YG nolu kesitin tabanında itibaren YG-1 ve YG-12 nolu örnekler arasında Mo elementinin yer yer zenginleşmesi ya da yitimi söz konusudur. YG-12 ile YG-29 nolu örneklerin tamamının zenginleştiği görülmektedir (Şekil 3.30). Bu durum YG-12 ile YG-29 nolu örneklerin depolandığı redoks koşullarının genellikle indirgen şartlar, kısmen de sülfidik şartlar olduğunu göstermektedir. YG-30 ile YG-38 nolu örnekler arasında ise Mo elementi kesitin tabanına benzer bir şekilde bazen zenginleşirken bazen de fakirleşmektedir.



Şekil 3.30 YG 1-38 örneklerinde Mo zenginleşmesi

3.5.3 Vanadyum (V)

Vanadyumun indirgenmesi anoksik ve öksinik şartlar altında farklı çözeltiler ile farklı vanadyum oluşum fazlarında oluşumun bir sonucu olarak iki basamakta gerçekleşir (Calvert ve Pedersen. 1993).

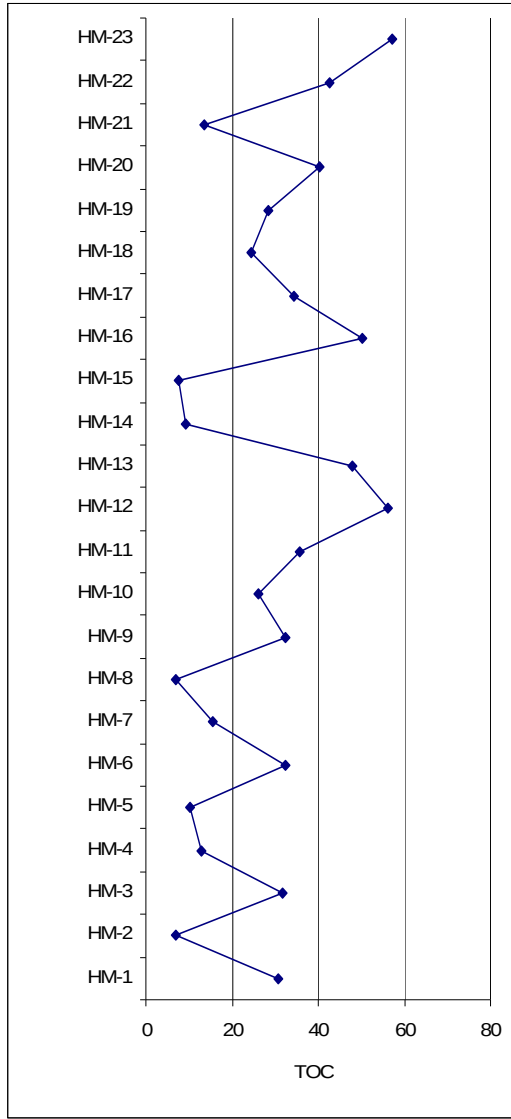
Orta indirgen şartlar altında V (V)- V (IV)'e dönüşür ve hidroksil türleri veya çözülemeyen hidroksitlerle ilişkili olarak vanadil iyon (VO^{2+}) oluşur. Vanadatların vanadile indirgenmesi humik ve fülvik asitlerin varlığıyla kolaylaşmaktadır (Algeo ve Maynard. 2004).

İyonik V (IV) türleri yüzey absorpsiyon süreçleri veya organik ligantların oluşumu ile çözültiden sedimanlara geçmektedir (Morford ve Emerson, 1999; Emerson and Huested, 1991), H_2S 'in varlığı V(IV)' ü V(III)'e indirgenmesine neden olmaktadır.

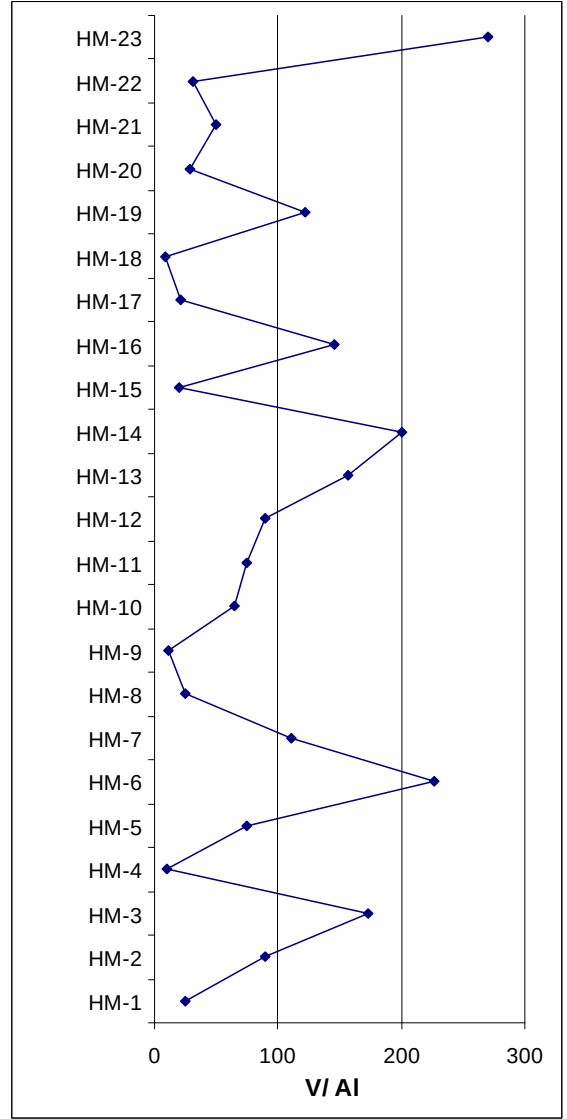
Katı oksitler veya hidroksit fazlar şeklinde çökelerek veya Jeoporfirinler olarak tutulmaktadır.

V organik maddenin yapısına girerek zenginleşir yada sülfidik ortamlarda çözülemez oksik, hidroksitler şeklinde ve çok az oranda sülfid fazda zenginleşir. Dolayısıyla TOC bakımından zengin sedimentlerde V elementi zenginleşmektedir.

V/Al ile TOC HM 20 örneği dışında uyumlu bir trend sergilemektedir (Şekil 3.31).



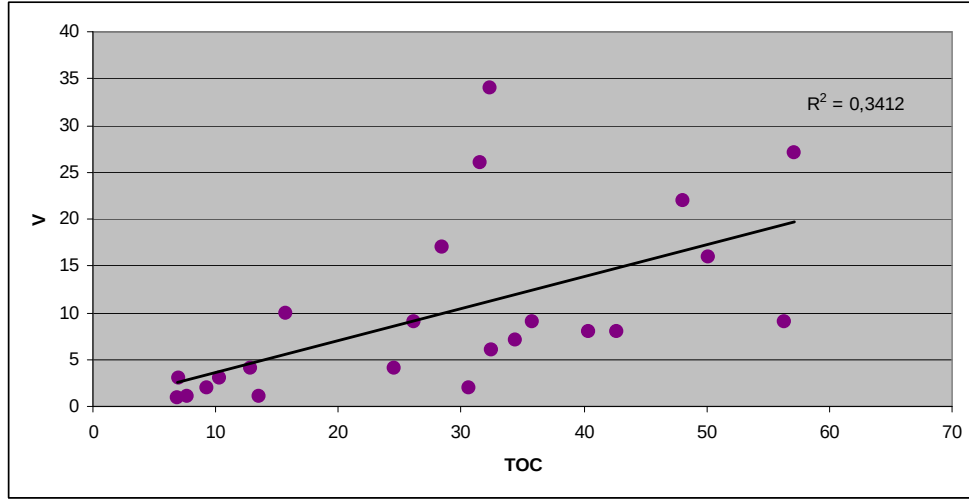
a)



b)

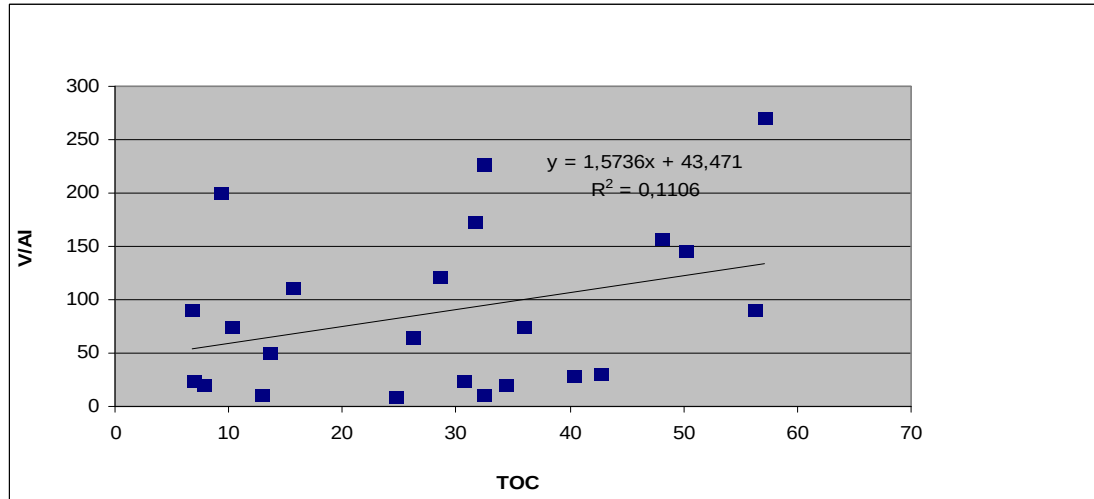
Şekil 3.31 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri V/Al oranları (ppm)

V ile TOC arasında düşük pozitif korelasyon ($r^2=0.3412$) görülmektedir (Şekil 3.32).



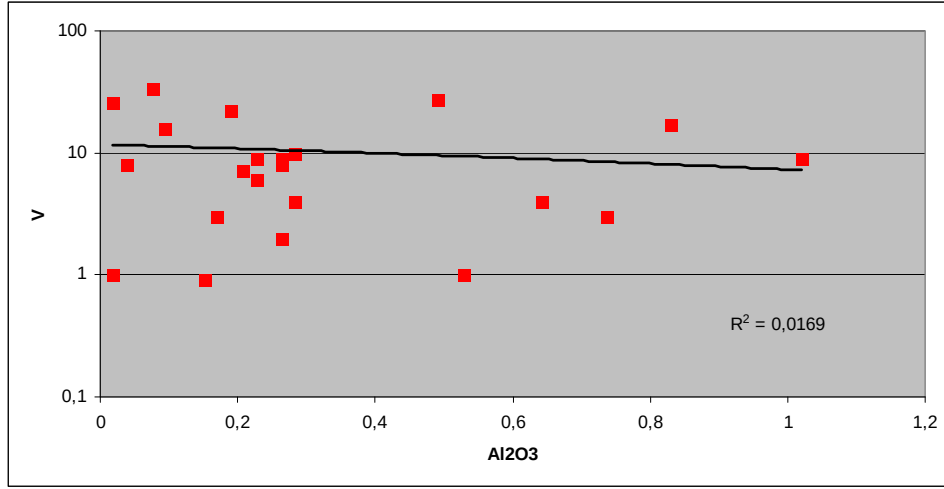
Şekil 3.32 V-TOC ilişkisi

V/Al ile TOC arasında da düşük pozitif korelasyon ($r^2=0.1106$) görülmektedir (Şekil 3.33).



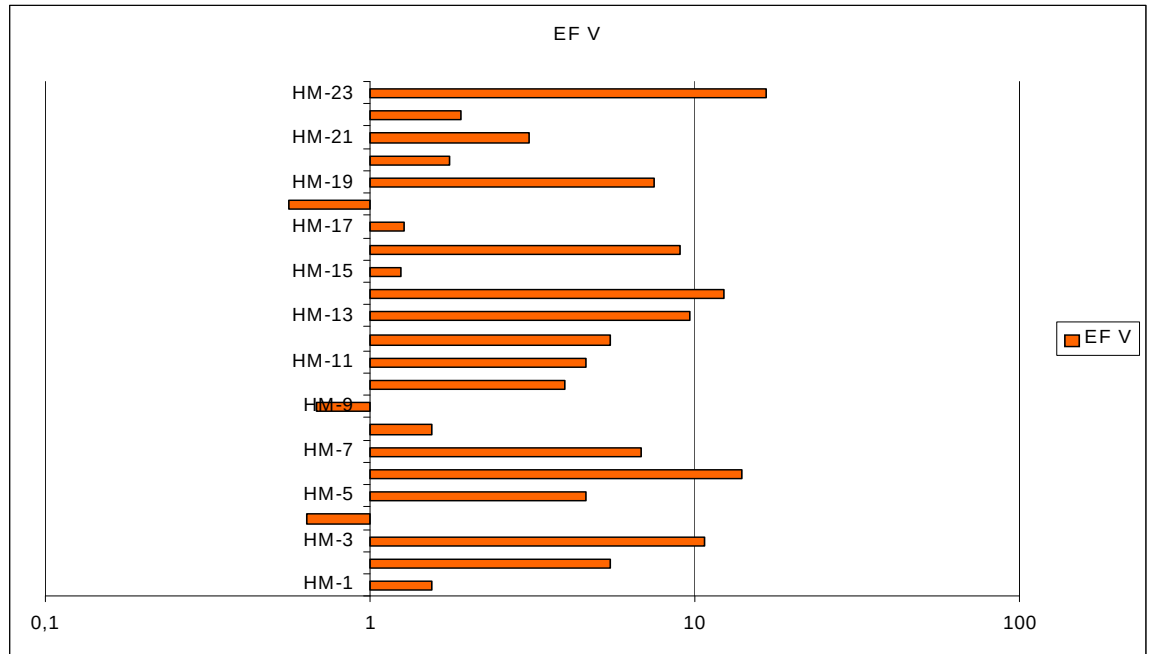
Şekil 3.33 V/Al -TOC ilişkisi

V ile Al_2O_3 arasında belirgin bir korelasyon yoktur (Şekil 3.34).



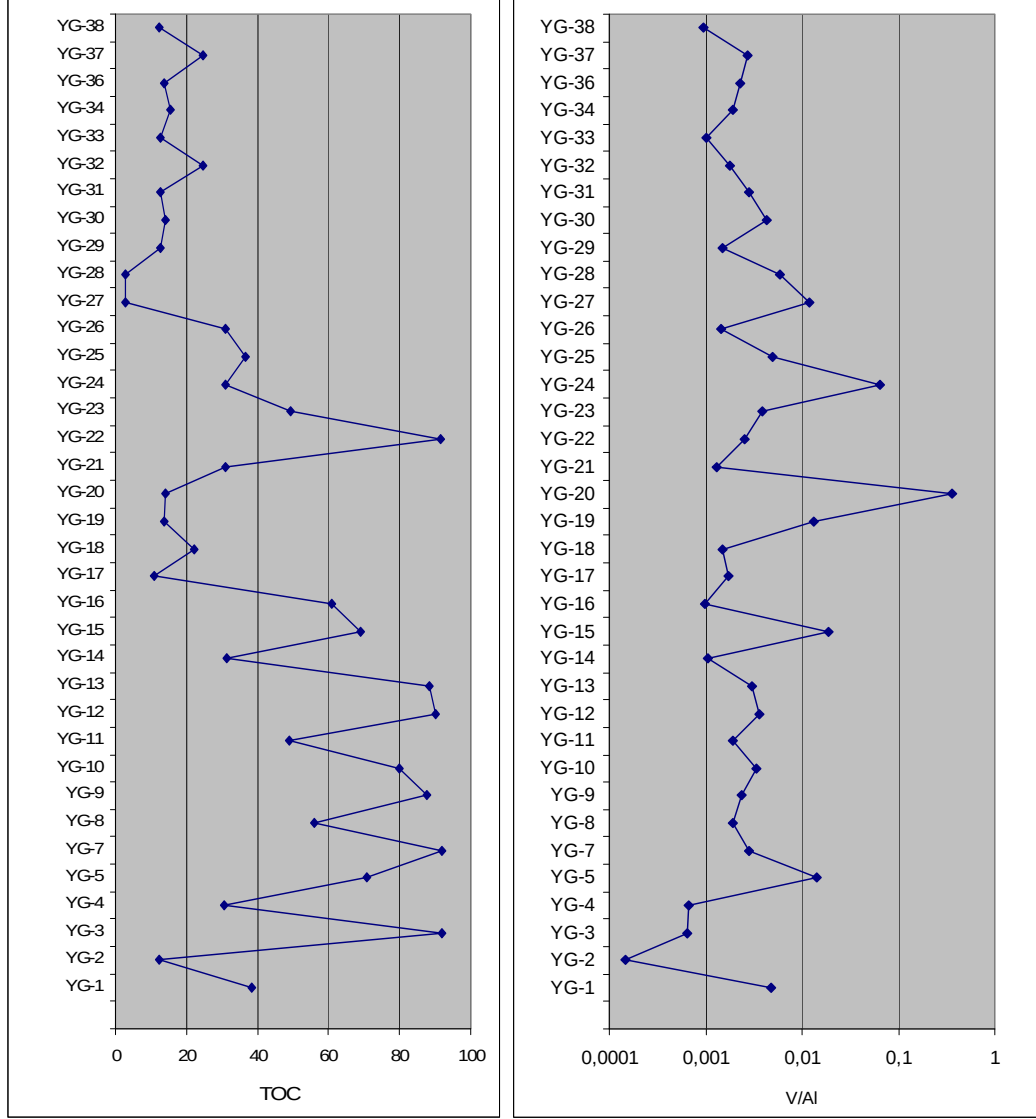
Şekil 3.34 V – Al_2O_3 ilişkisi

Vanadyum 3 örnekte (HM 4,9,18) 1'in altında değerlere sahiptir ve tüketilmiştir. Diğer örneklerde ise ortalama şöyle göre zenginleşme görülmektedir.



Şekil 3.35 HM 1-23 örneklerinde V zenginleşmesi

V/Al ile TOC arasında yine diğer örneklerle benzer olarak YG 3-20-22 numaralı örnekler dışında uyumlu bir trend görülmektedir (Şekil 3.36. a,b).

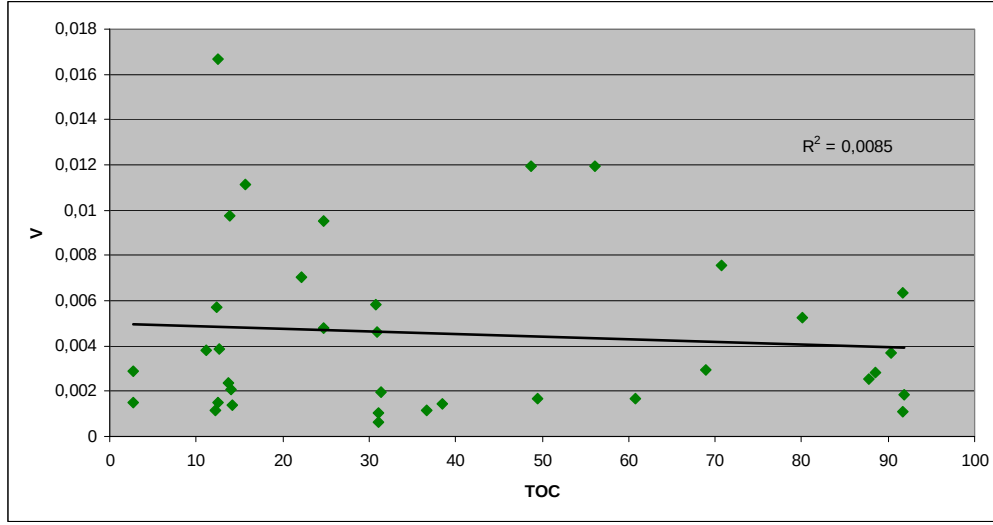


a)

b)

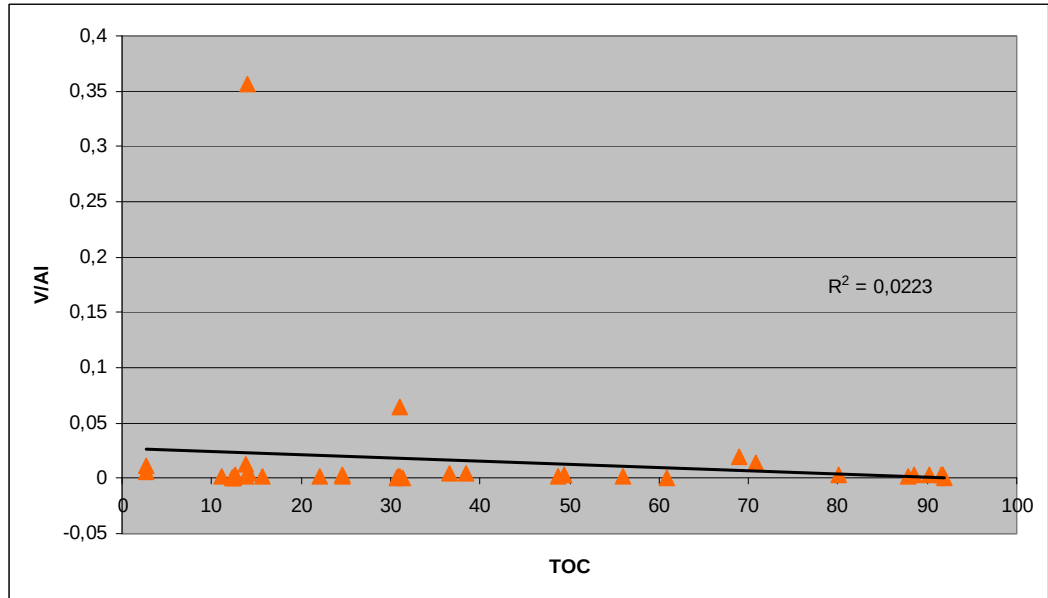
Şekil 3.36 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri V/Al oranları (ppm)

V ile TOC arasında bir korelasyon görülmemektedir (Şekil 3.37).



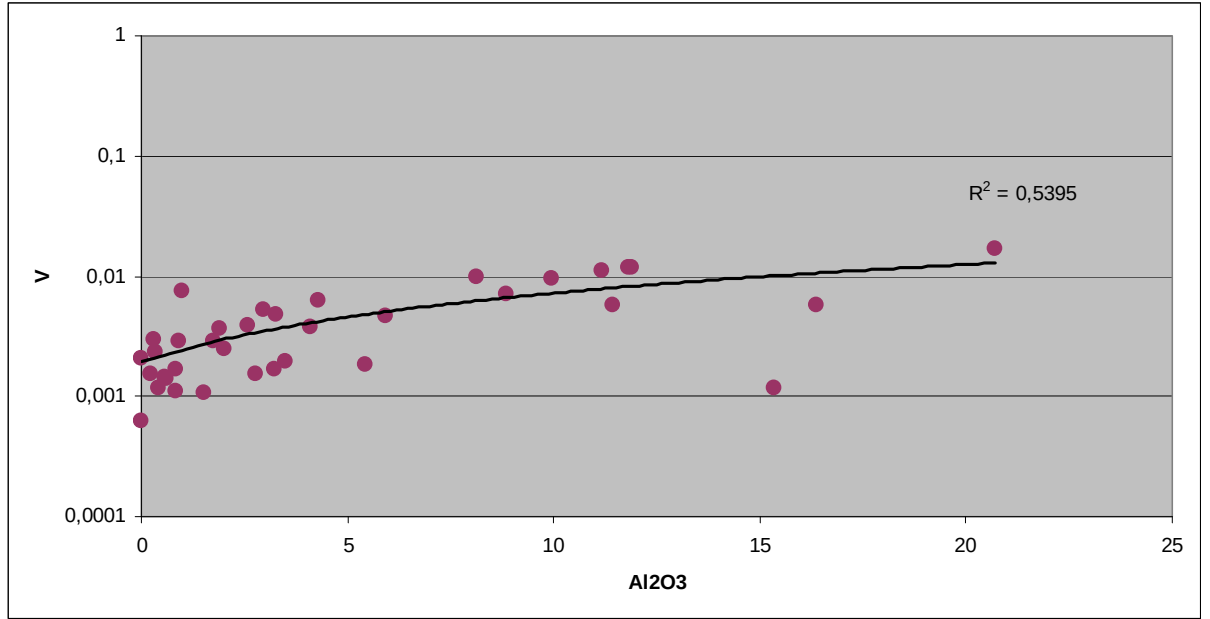
Şekil 3.37 V-TOC ilişkisi

V/Al ile TOC arasında düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.0223$) görülmektedir (Şekil 3.38).



Şekil 3.38 V/Al-TOC ilişkisi

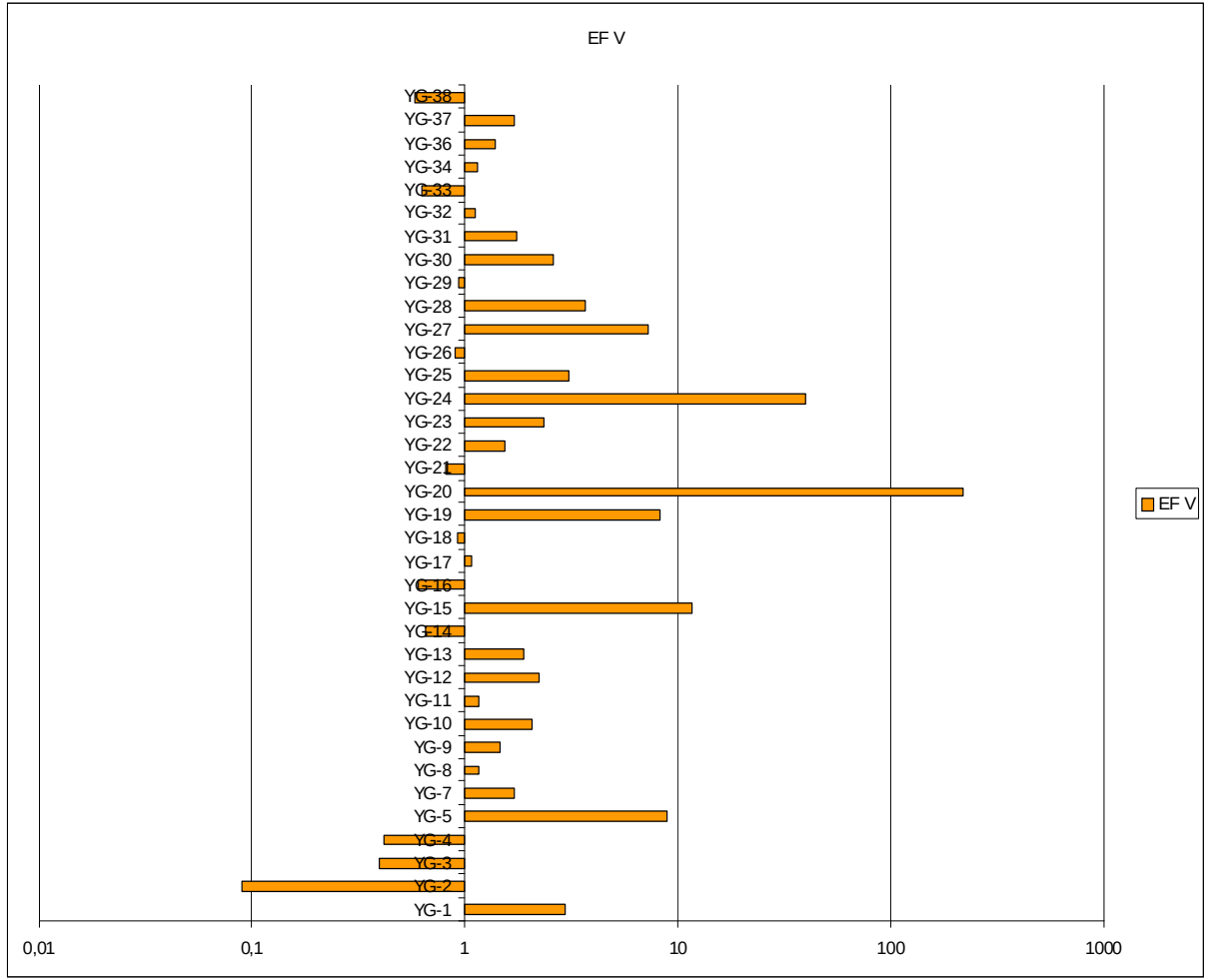
V ile Al_2O_3 arasında düşük pozitif korelasyon ($r^2=0.5395$) görülmektedir (Şekil 3.39).



Şekil 3.39 V– Al_2O_3 ilişkisi

Vanadyum, redoks depolanma ortamlarından genellikle anoksik ve öksinik şartlarda ya organometalik kompleksler şeklinde, çözülemeyen oksihidroksitler yada metal sülfidler şeklinde çökelebilen bir metaldir. Organik yapı içerisinde genellikle Vanadil porfirinler şeklinde bulunur. Bu nedenle genellikle Vanadyum zenginleşmesinde organik madde bolluğu çok büyük bir öneme sahiptir. Su kolonunun redoks koşullarının sülfidik yani anoksik ve öksinik koşullarda olması da Vanadyum çökelimini artırır. Çalışma alanımızdan ölçülen iki ayrı ölçülü stratigrafik kesitten HM nolu kesitin redoks koşullarının genellikle oksik olması Vanadyum bollaşmasında genellikle organik madde birikiminin etken olduğunu gösterir. Halbuki YG nolu kesitin redoks depolanma koşulları ise çoğunlukla disoksik ve anoksik olup kısmen sülfidik şartlar da devreye girmektedir.

Vanadyum elementi 11 örnekte (YG 2,3,4,14,16,18,21,26,29,33,38) tüketilirken kalan örneklerde zenginleşme göstermektedir.



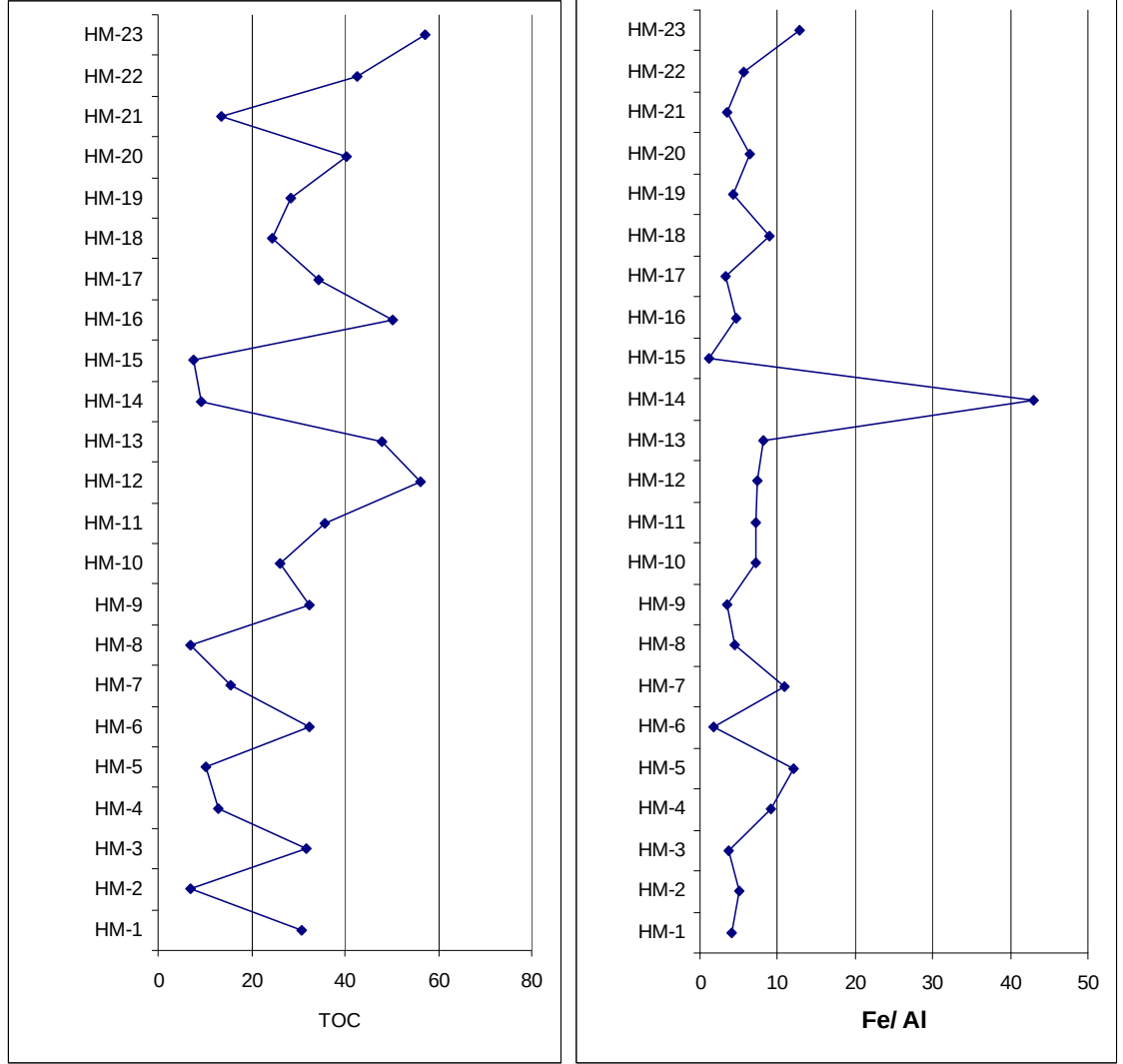
Şekil 3.40 YG 1-38 örneklerinde V zenginleşmesi

3.5.4 Demir (Fe)

Demir karasal ortamdan denizel ortama ya kırıntılı ya da organik kolloidlere bağlanarak taşınabilir. Demir sülfidik olmayan anoksik fasiyeslerde Fe-sülfidler ile katı çözelti şeklinde bulunabilir.

Şekil 3.41 a ve b' den de görülebileceği gibi TOC' la Demir (Fe) elementi arasında herhangi bir ilişki bulunmamaktadır. Çünkü Fe elementi organik madde ile doğrudan organometalik kompleksler, yada Fe porfirinler şeklinde bir birliktelik oluşturmaz. TOC ile Fe arasındaki bu negatif ilişki 3.42 - 3.43'de çok net bir şekilde belirgindir.

Fe/Al ile TOC değerleri arasında HM 6-14-16 örnekleri dışında uyumlu bir trend görölürken bu üç örnekte TOC ile farklı hareket eder (Şekil 3.41 a,b).

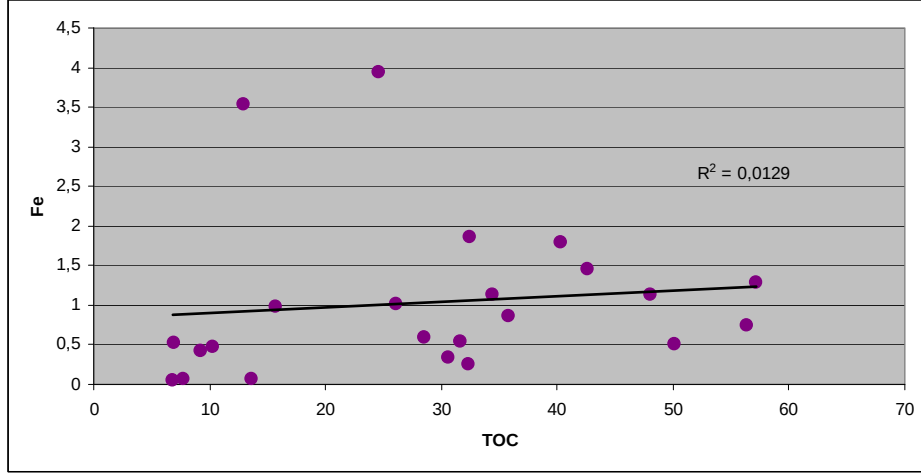


a)

b)

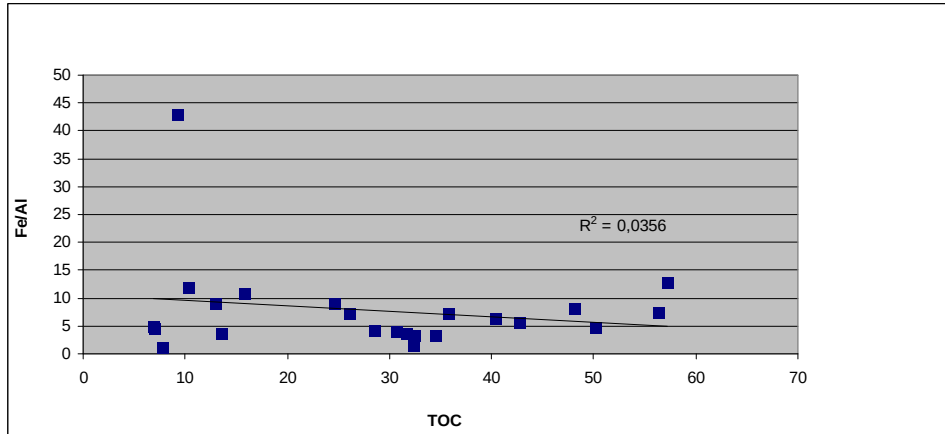
Şekil 3.41 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri Fe/Al oranları (ppm)

Fe ile TOC arasında düşük pozitif bir korelasyon ($r^2=0.0129$) görülmektedir (Şekil 3.42).



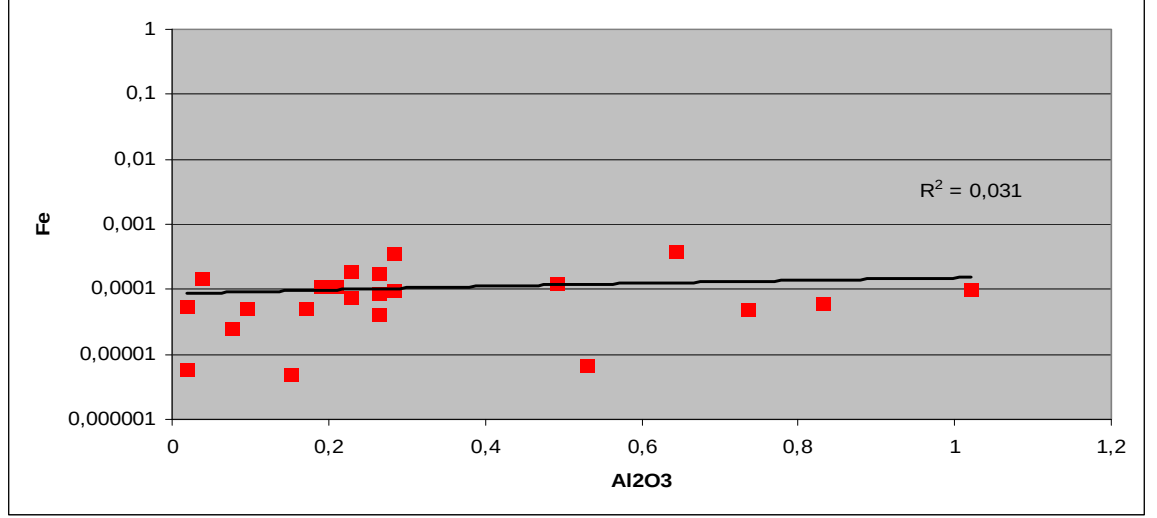
Şekil 3.42 Fe-TOC ilişkisi

Fe/Al ile TOC arasında düşük pozitif bir korelasyon ($r^2=0.0356$) görülmektedir (Şekil 3.43).



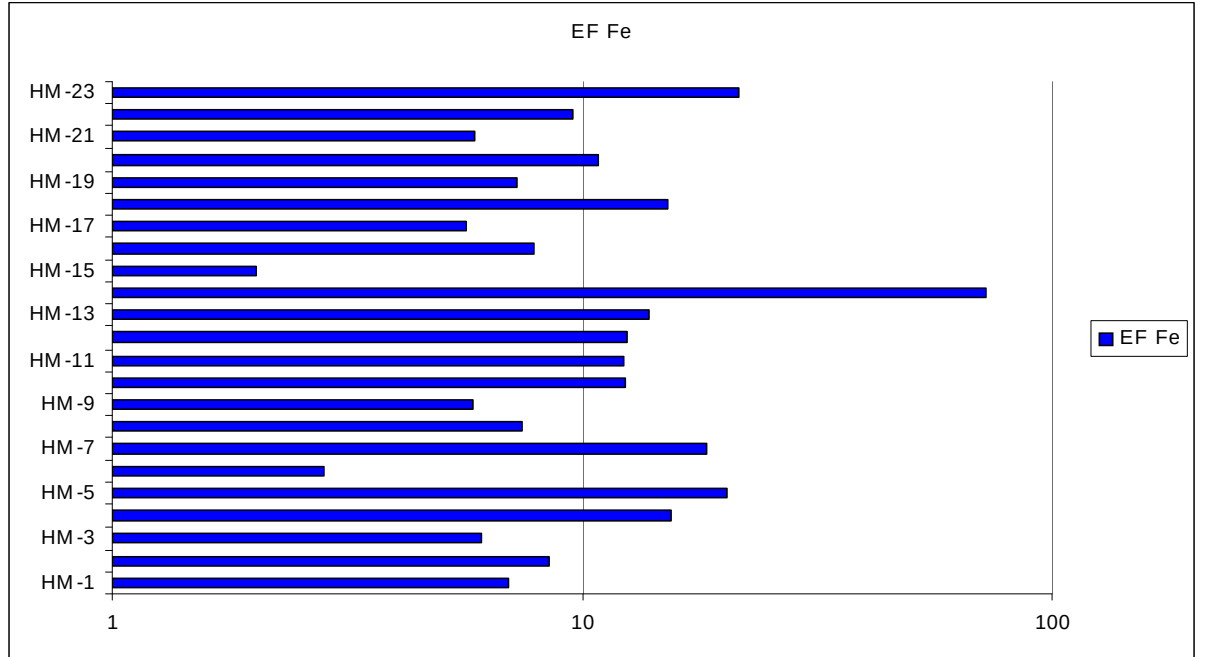
Şekil 3.43 Fe/Al-TOC ilişkisi

Fe ile Al_2O_3 arasında düşük pozitif bir korelasyon ($r^2=0.031$) görülmektedir (Şekil 3.44).



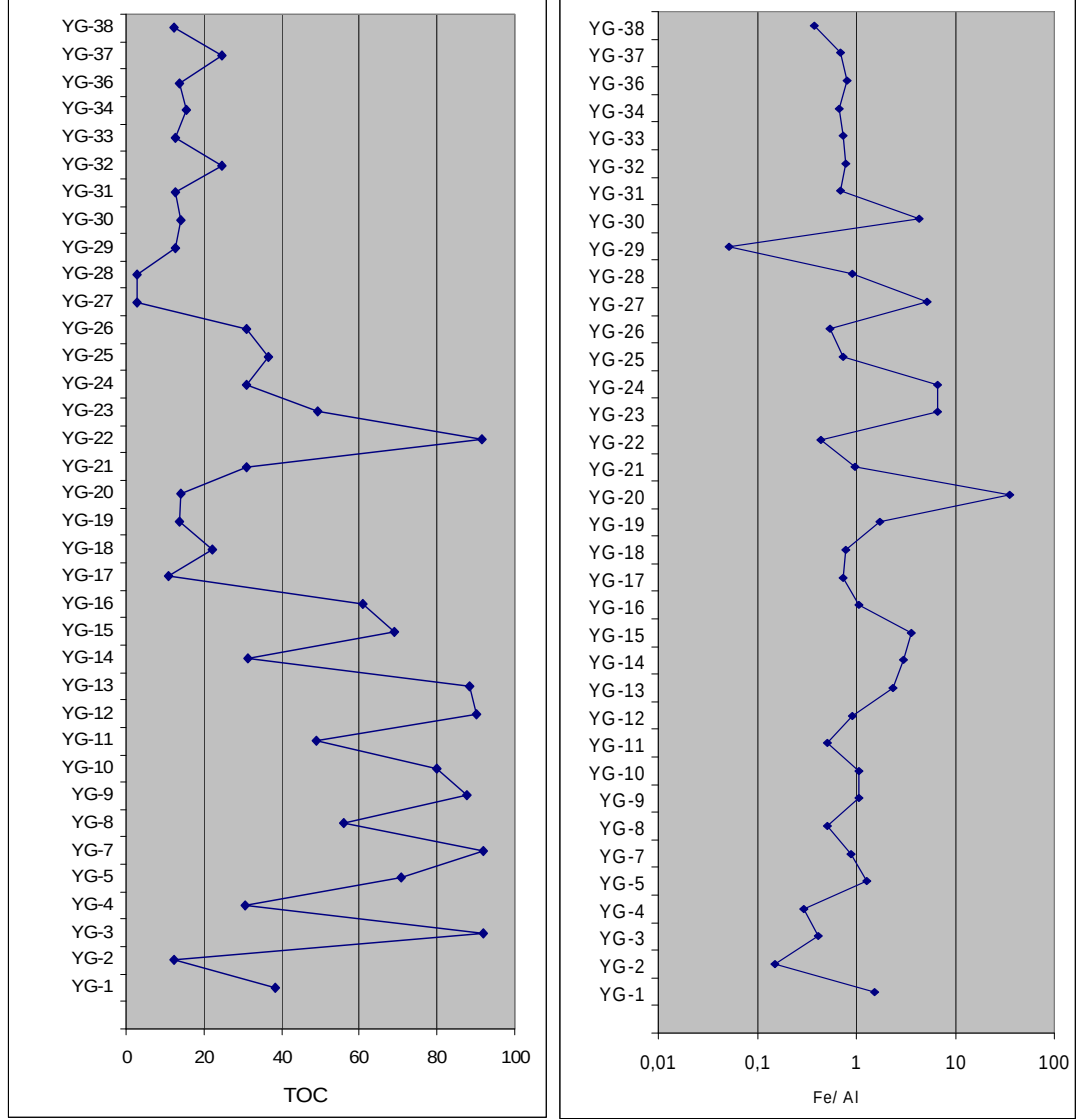
Şekil 3.44 Fe- Al_2O_3 ilişkisi

Demir elementi tüm örneklerde 1'in üzerinde değerlere sahiptir 23 örnekte de ortalama şöyle göre zenginleşme göstermektedir.



Şekil 3.45 HM 1-23 örneklerinde Fe zenginleşmesi

Fe/Al ile TOC YG 3-14-22-30 örneklerinin dışında uyumlu bir trend göstermektedirler (Şekil 3.46).

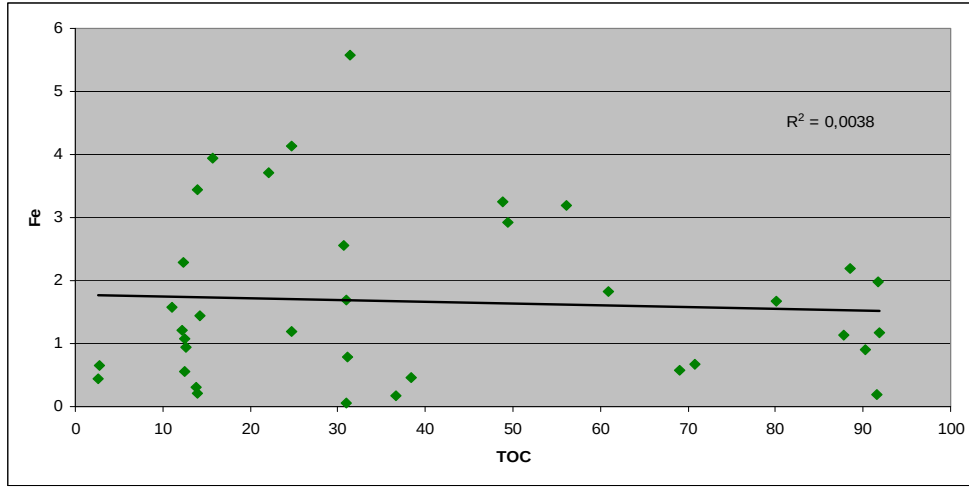


a)

b)

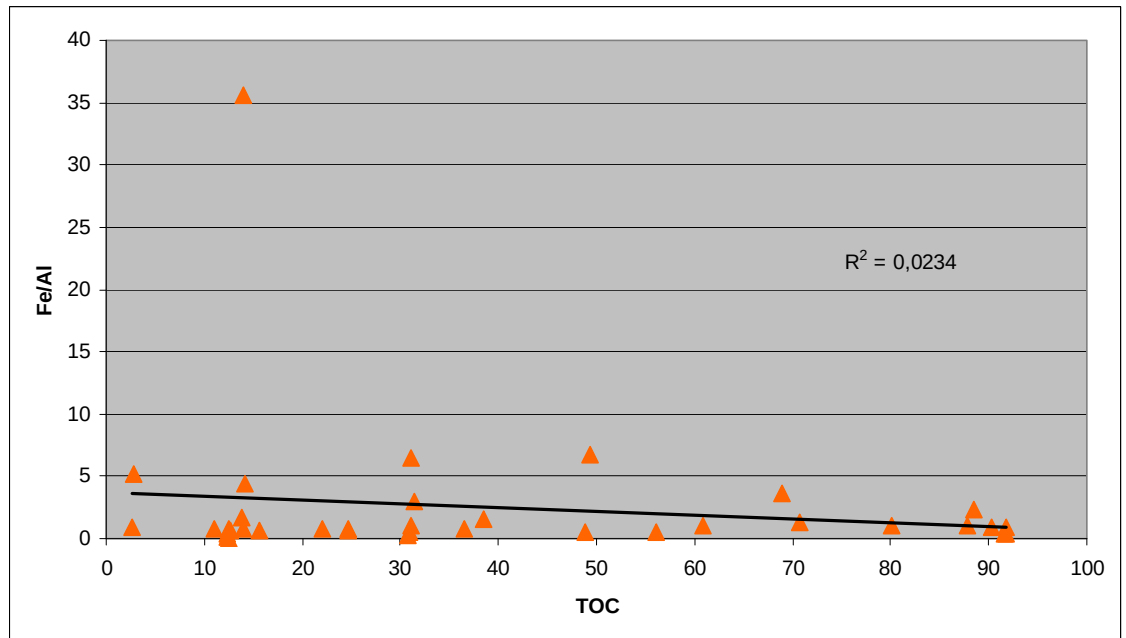
Şekil 3.46 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Fe/Al oranları (ppm)

Fe ile TOC arasında düşük pozitif bir korelasyon ($r^2=0.038$) görülmektedir (Şekil 3.47).



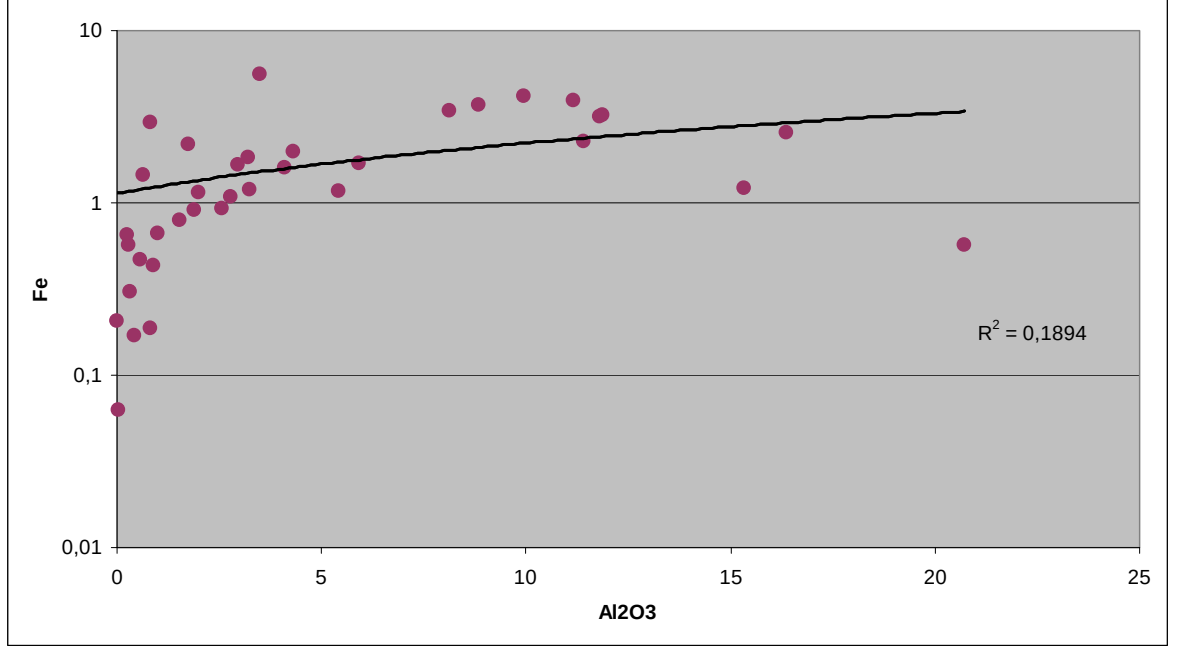
Şekil 3.47 Fe-TOC ilişkisi

Fe/Al ile TOC arasında düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.0234$) görülmektedir (Şekil 3.48).



Şekil 3.48 Fe/Al-TOC ilişkisi

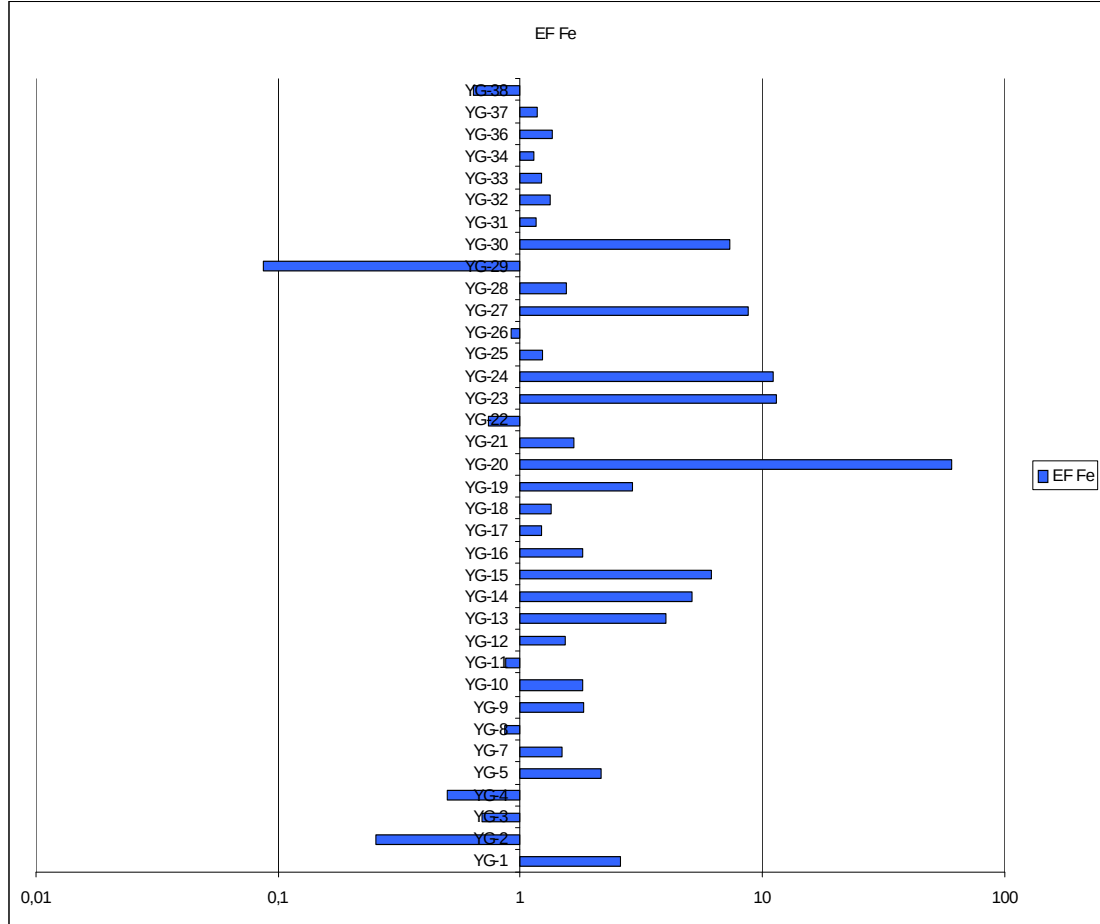
Fe ile Al_2O_3 arasında düşük pozitif bir korelasyon ($r^2=0.1894$) görülmektedir (Şekil 3.49).



Şekil 3.49 Fe- Al_2O_3 ilişkisi

Fe'in organik kökenli bir metal olmaması, depolanma ortamlarına genellikle karadan akarsular vasıtasıyla kırıntılılarla birlikte taşınması ile Fe' in bolluğu genellikle kırıntılı materyallerin depolanma ortamlarında bol olması şeklinde yorumlanır. Ancak Fe' in depolanma ortamlarının redoks koşullarının belirlenmesinde son derece önemli bir rolü vardır. Çünkü özellikle sülfidik ortam koşullarında Fe' in varlığı ortamda FeS, FeS₂ şeklinde sülfidik minerallerin çökelimini sonuçlandırır. Bu şekilde çökelmiş pirit ve markazitin organik maddece zengin kayaçların içindeki bollukları depolanma ortamlarının indirgen yani canlı yaşamı için uygun olmayan oksijensiz şartlarını işaret eder. Çalışma alanımızda ölçülmüş olan HM ve YG nolu ölçülü kesitlerde Fe'in çok yüksek zenginleşmeler göstermesi çökel ortamında kırıntılı çökellerin hakim olduğuna işaret eder. Ancak her iki kesitin çökeldiği redoks koşulları çok yüksek sülfidik şartlara sahip değildir. Bu nedenle çok fazla sayılabilecek oranda pirit oluşumu gerçekleşmemiştir.

Demir elementi 9 örnekte (YG 2,3,4,8,11,22,26,29,38) tüketilirken diğer örneklerde zenginleşmiştir.



Şekil 3.50 YG 1-38 örneklerinde Fe zenginleşmesi

3.5.5 Krom (Cr)

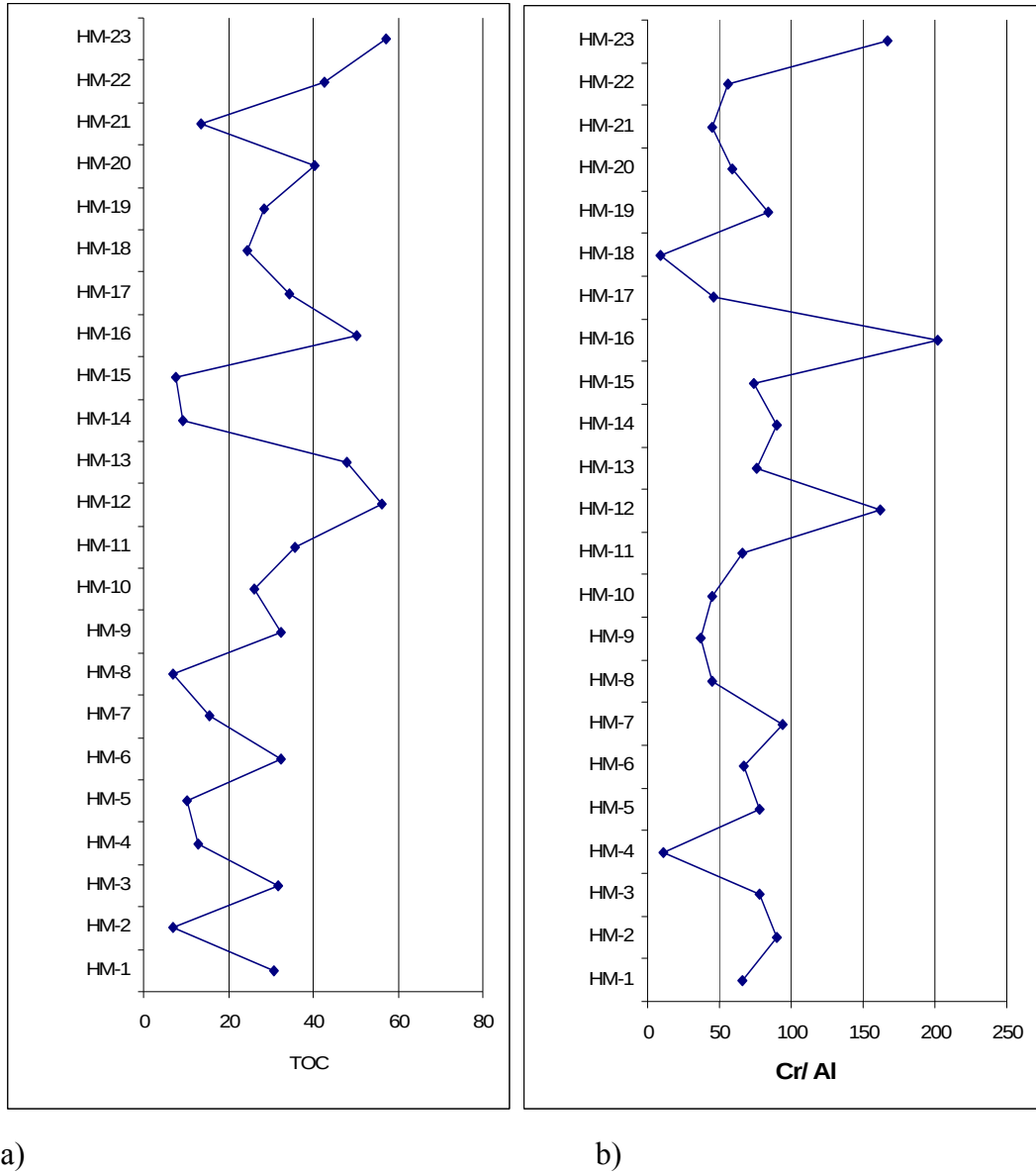
Krom, yüksek pH şartlarında çözilemeyen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ veya CrO_3 olarak çökebilirken, sulu hidroksil ve hidroksil katyonları formunda Cr (IV)'den Cr (III)'e indirgenir.

Düşük pH şartlarında $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ hümk ve fülvik asitler ile kompleks oluşturabildiği düşünülmektedir ve sedimanlara Cr'un biyolojik etkilerle taşındığını Fe ve Mn oksihidroksitlerin absorblanması desteklemektedir (Achterberg vd. 1997).

Krom genellikle güncel denizel sedimanlar içinde organik madde ile ilişkilidir ve sedimanlar üzerinde tutulan Cr su sütunu olmayan sedimanlar içinde oluşmaktadır.

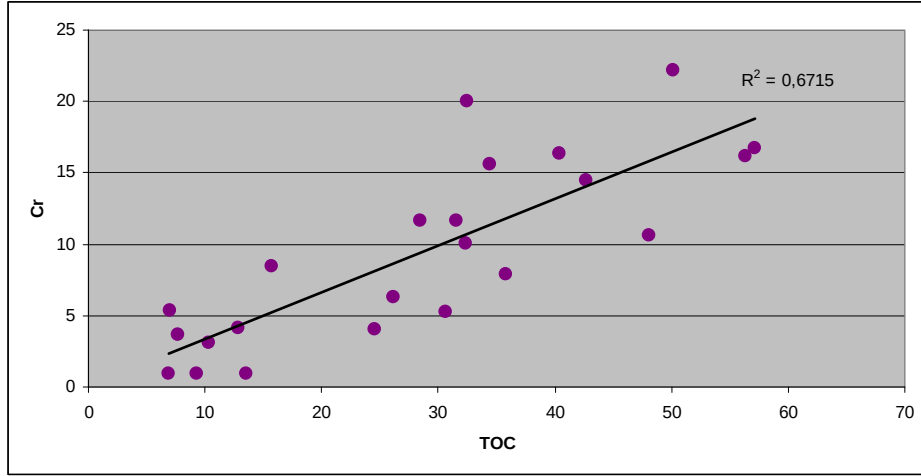
Oksik ortamlardaki Cr genellikle Cr (VI) formunda bulunmaktadır (Calvert ve Perderson, 1993).

Cr/Al ile TOC arasında HM 2-14 örnekleri dışında uyumlu bir trend görülmektedir (Şekil 3.51 a,b).



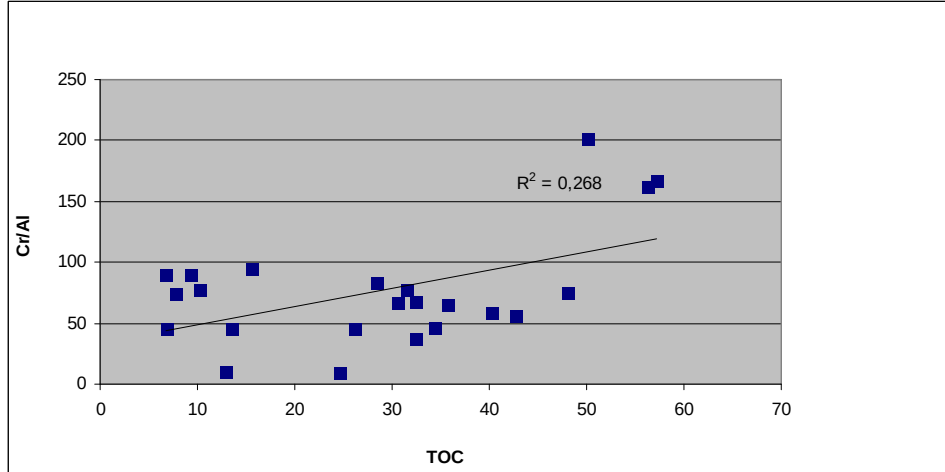
Şekil 3.51 a. HM örnekleri TOC içerikleri, b. HM örnekleri Cr/Al oranları (ppm)

Cr ile TOC arasında pozitif bir korelasyon ($r^2=0.6715$) görülmektedir (Şekil 3.52).



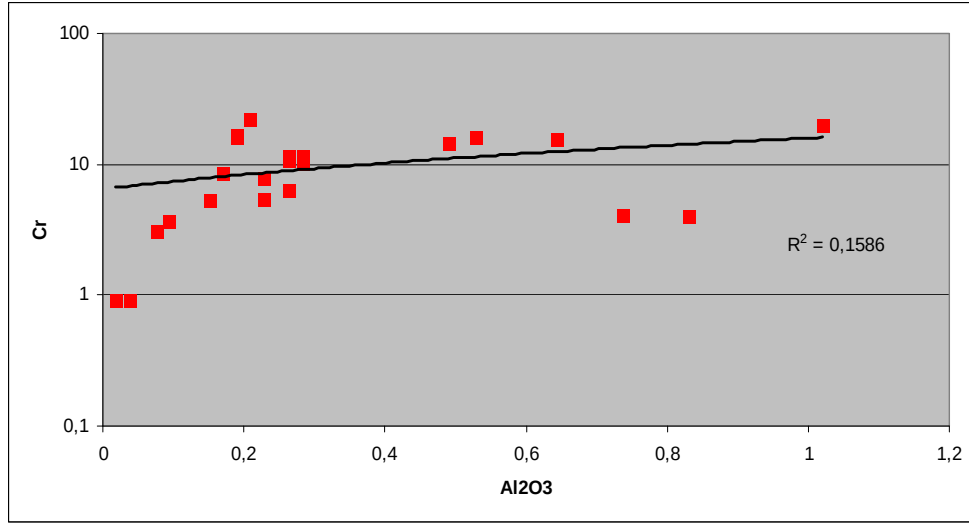
Şekil 3.52 Cr -TOC ilişkisi

Cr/Al ile TOC arasında pozitif bir korelasyon ($r^2=0.268$) görülmektedir (Şekil 3.53).



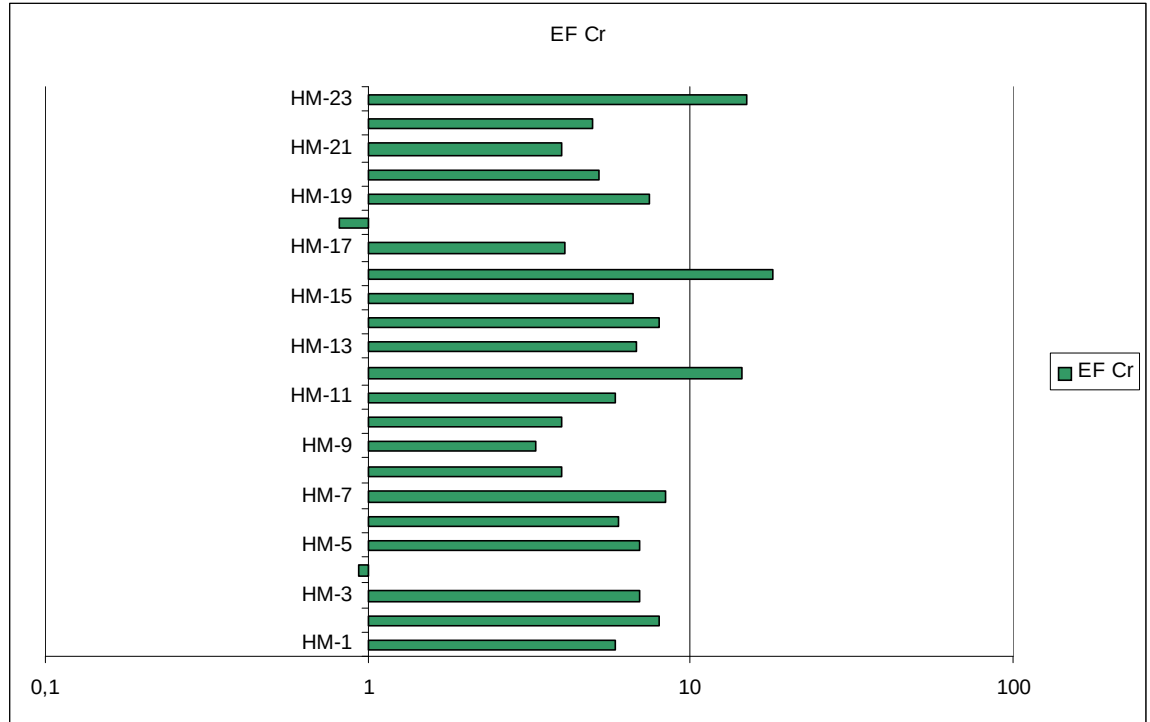
Şekil 3.53 Cr/Al -TOC ilişkisi

Cr ile Al_2O_3 arasında pozitif bir korelasyon ($r^2=0.1586$) görülmektedir (Şekil 3.54).



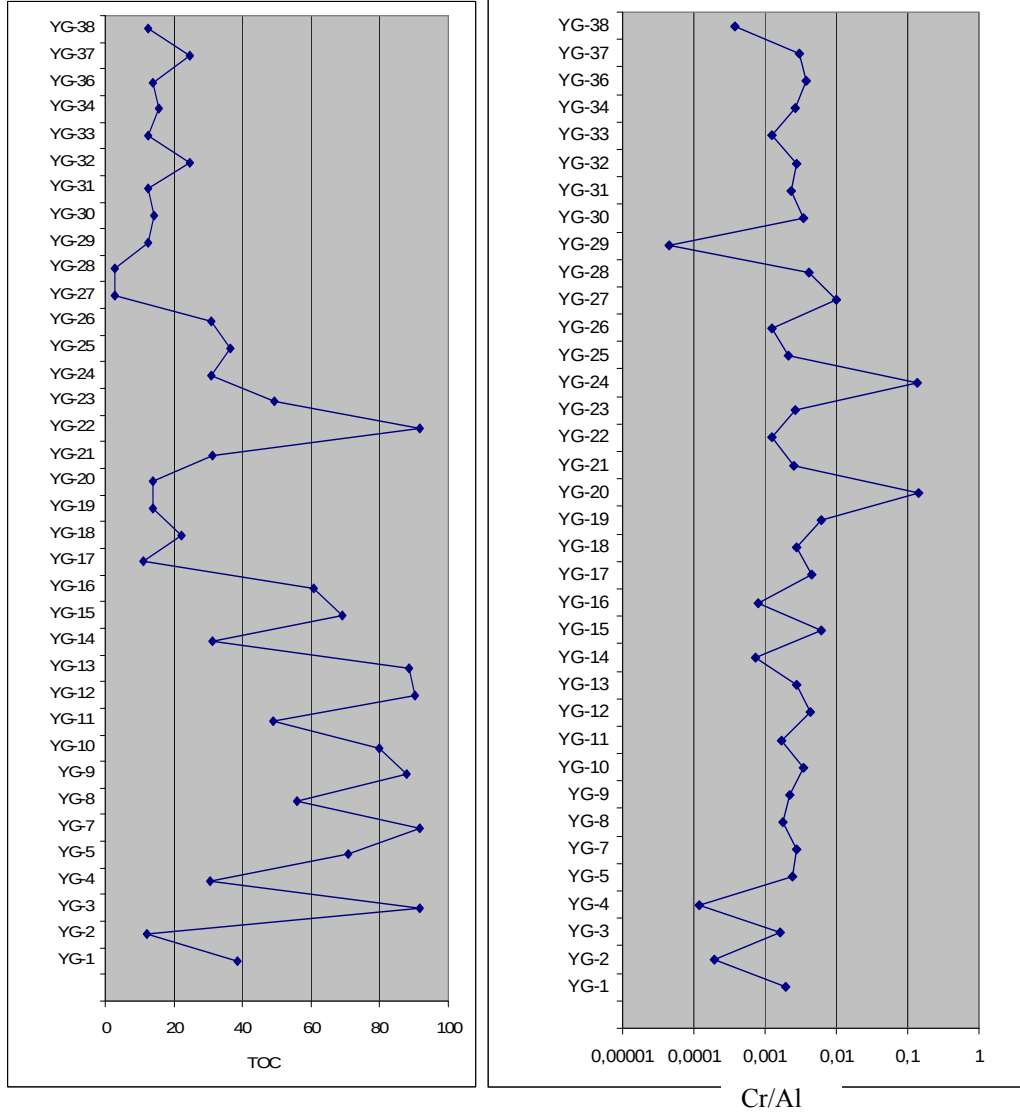
Şekil 3.54 Cr- Al_2O_3 ilişkisi

Krom elementi sadece 2 örnekte (HM 4,18) tüketilirken diğer örneklerin hepsinde ortalama şöyle göre zenginleşme göstermektedir.



Şekil 3.55 HM 1-23 örneklerinde Cr zenginleşmesi

Cr/Al ile TOC arasında YG 20-22-24 örnekleri dışında trend uyumlu bir şekilde devam etmektedir (Şekil 3.56).

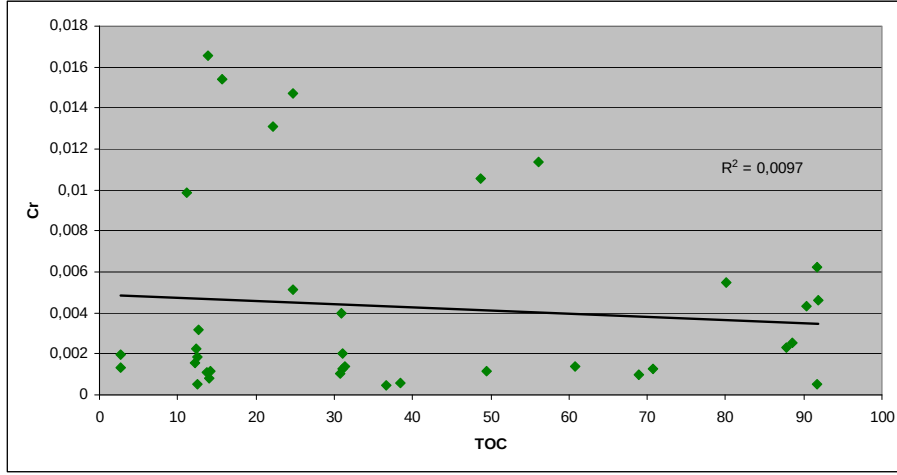


a)

b)

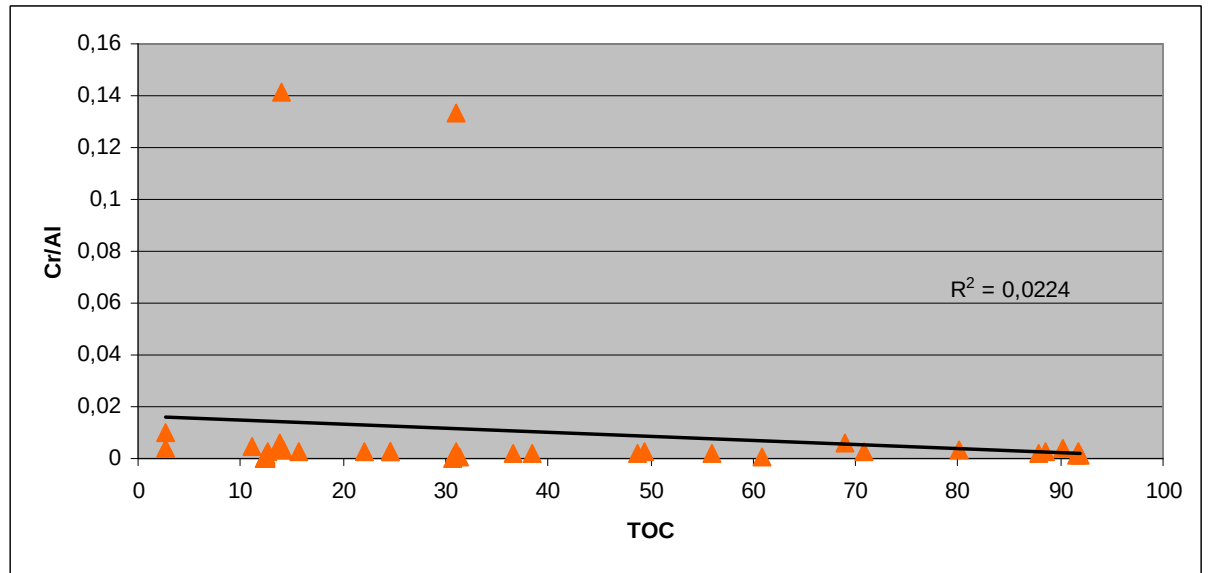
Şekil 3.56 a. YG örnekleri TOC içerikleri, b. YG örnekleri Cr/Al oranları (ppm)

Cr ile TOC arasında düşük negatif bir korelasyon ($r^2=0.0097$) görülmektedir (Şekil 3.57).



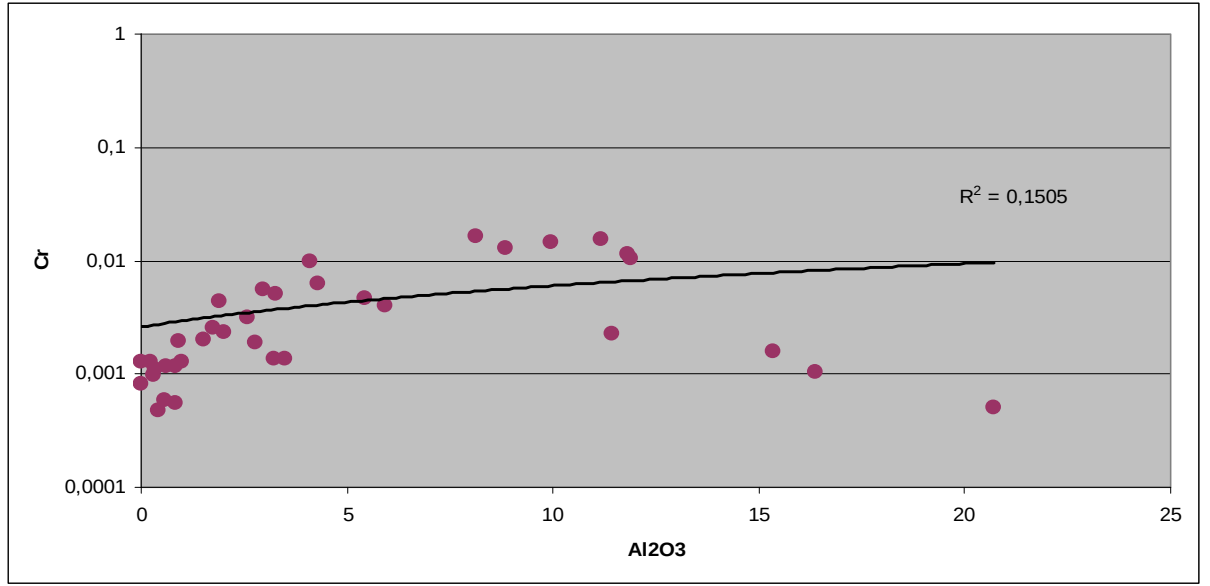
Şekil 3.57 Cr -TOC ilişkisi

Cr ile TOC arasında negatif bir korelasyon ($r^2=0.0224$) görülmektedir (Şekil 3.58).



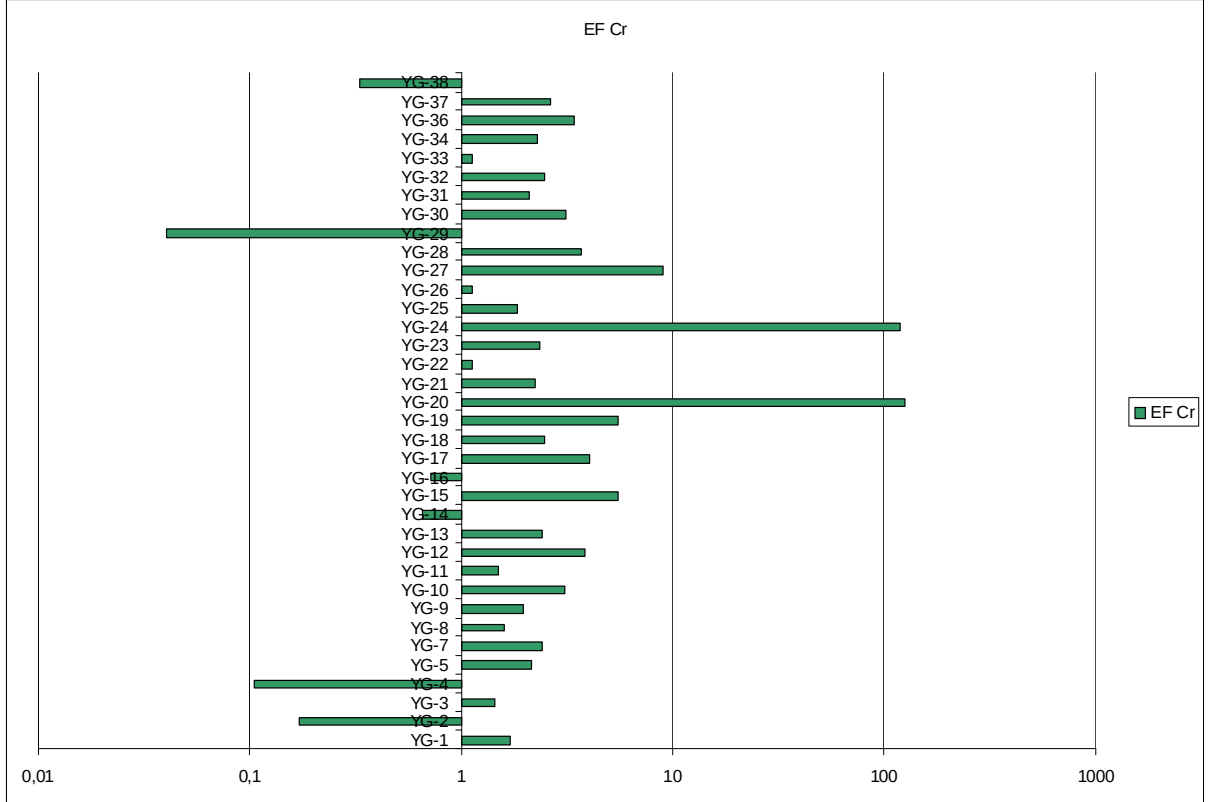
Şekil 3.58 Cr/Al -TOC ilişkisi

Cr ile Al_2O_3 arasında pozitif bir korelasyon ($r^2=0.1505$) görülmektedir (Şekil 3.59).



Şekil 3.59 Cr- Al_2O_3 ilişkisi

Krom elementi 6 örnekte (YG 2,4,14,16,29,38) tüketilirken diğerlerinde ortalama şöyle göre zenginleşme gösterir. YG 20,24 nolu örneklerde EF değerleri 100 ün üzerindedir.



Şekil 3.60 YG 1-38 örneklerinde Cr zenginleşmesi

3.6 Kimyasal Alterasyon İndeksi (CIA)

Kimyasal alterasyon indeksi (CIA)

$CIA = 100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$ formülüyle hesaplanır. Kimyasal alterasyon indeksi değerleri bize bölgesel kaynak alanındaki aşınma derecesi hakkında bilgi vermektedir.

Kimyasal alterasyon indeksi;

76-100 arasında ise yüksek dereceli (aşırı şiddetli) alterasyon;

50-75 arasında orta dereceli alterasyon;

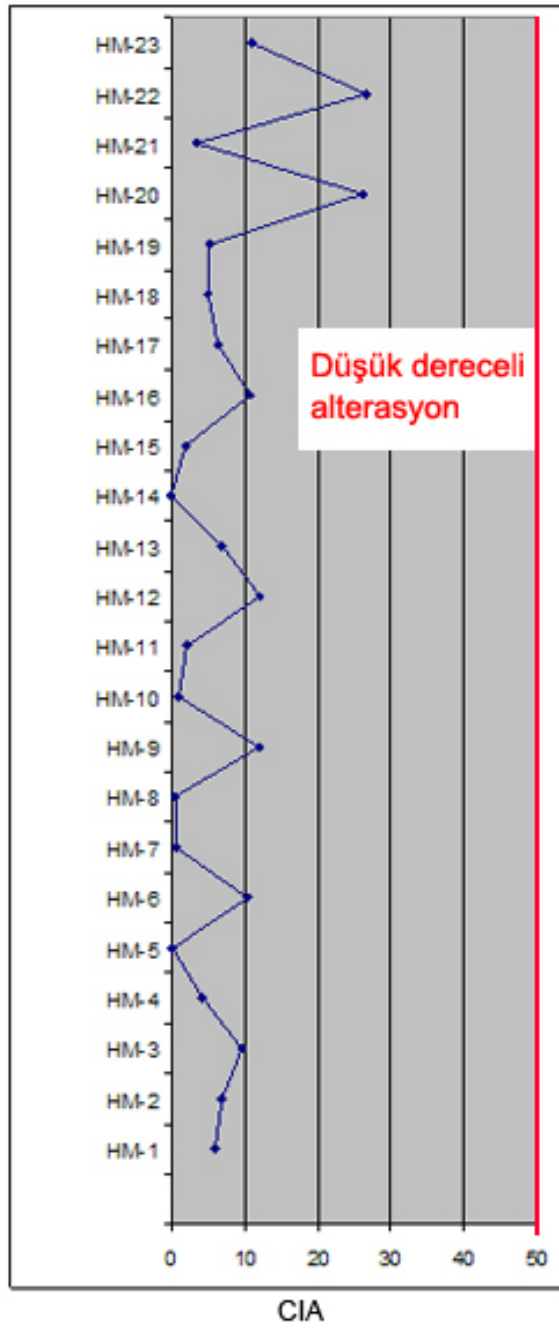
50 ya da daha az ise düşük dereceli alterasyon görülür.

Çalışma alanından alınan örneklerle göre kimyasal alterasyon indeks değerleri hesaplanmış Çizelge 3.9 - 3.10'da sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlara göre HM örneklerinin tamamında düşük dereceli alterasyon görülmektedir.

Çalışma sahasına ait gerek HM ve gerekse YG nolu ÖSK'lara ait örneklerin kimyasal alterasyon dereceleri ölçülmüştür. HM nolu ÖSK'ya ait incelenen örneklerde örneklerin tamamının düşük dereceli alterasyon derecesinde çıkmaları HM nolu örneklerin depolanması sırasında havzaya kaynak sağlayan kayaçlarda çok düşük bir alterasyon ve aşınmanın meydana geldiğini göstermektedir. Bu bize çökel ortamında killerden daha çok kırıntılı materyal çökeliminin etkin olması şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 3.9 HM 1-23 örneklerinin CIA değerleri

	CIA	Alterasyon
HM-1	6,030195	Düşük dereceli alterasyon
HM-2	6,853893	Düşük dereceli alterasyon
HM-3	9,655834	Düşük dereceli alterasyon
HM-4	4,191312	Düşük dereceli alterasyon
HM-5	0,201241	Düşük dereceli alterasyon
HM-6	10,33014	Düşük dereceli alterasyon
HM-7	0,640508	Düşük dereceli alterasyon
HM-8	0,623710	Düşük dereceli alterasyon
HM-9	11,97419	Düşük dereceli alterasyon
HM-10	0,889626	Düşük dereceli alterasyon
HM-11	2,166692	Düşük dereceli alterasyon
HM-12	12,14884	Düşük dereceli alterasyon
HM-13	6,905892	Düşük dereceli alterasyon
HM-14	0,049443	Düşük dereceli alterasyon
HM-15	1,843149	Düşük dereceli alterasyon
HM-16	10,78572	Düşük dereceli alterasyon
HM-17	6,323730	Düşük dereceli alterasyon
HM-18	5,090116	Düşük dereceli alterasyon
HM-19	5,264271	Düşük dereceli alterasyon
HM-20	26,34832	Düşük dereceli alterasyon
HM-21	3,479019	Düşük dereceli alterasyon
HM-22	26,62517	Düşük dereceli alterasyon
HM-23	10,94829	Düşük dereceli alterasyon

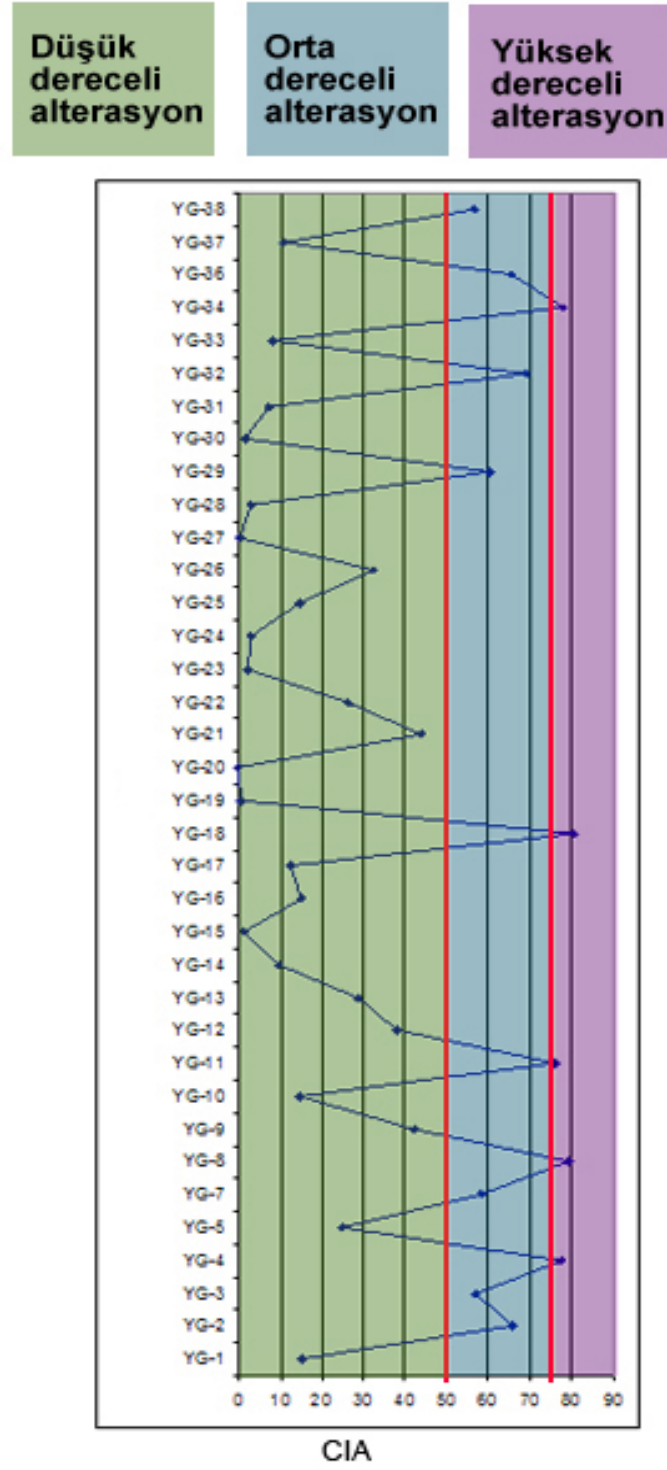


Şekil 3.61 HM örneklerin CIA değerleri grafiği

YG formasyonunun CIA sonuçlarına göre örneklerin büyük kısmında (24 örnekte) düşük dereceli alterasyon görülmektedir. Yedi örnekte ise orta dereceli alterasyon görülürken beş örnek aşırı şiddetli alterasyon gösterir.

Çizelge 3.10 YG 1-38 örneklerinin CIA değerleri

	CIA	Alterasyon
YG-1	15,457	Düşük dereceli alterasyon
YG-2	65,727	Orta dereceli alterasyon
YG-3	57,023	Orta dereceli alterasyon
YG-4	77,608	Şiddetli alterasyon
YG-5	24,771	Düşük dereceli alterasyon
YG-7	58,404	Orta dereceli alterasyon
YG-8	79,105	Şiddetli alterasyon
YG-9	42,167	Düşük dereceli alterasyon
YG-10	14,745	Düşük dereceli alterasyon
YG-11	75,819	Şiddetli alterasyon
YG-12	37,985	Düşük dereceli alterasyon
YG-13	28,958	Düşük dereceli alterasyon
YG-14	9,91576	Düşük dereceli alterasyon
YG-15	1,19853	Düşük dereceli alterasyon
YG-16	15,1611	Düşük dereceli alterasyon
YG-17	12,3521	Düşük dereceli alterasyon
YG-18	80,3492	Şiddetli alterasyon
YG-19	0,73325	Düşük dereceli alterasyon
YG-20	0,05644	Düşük dereceli alterasyon
YG-21	43,9778	Düşük dereceli alterasyon
YG-22	26,1130	Düşük dereceli alterasyon
YG-23	2,24202	Düşük dereceli alterasyon
YG-24	2,90322	Düşük dereceli alterasyon
YG-25	14,7761	Düşük dereceli alterasyon
YG-26	32,5095	Düşük dereceli alterasyon
YG-27	0,444762	Düşük dereceli alterasyon
YG-28	2,926545	Düşük dereceli alterasyon
YG-29	60,29814	Orta dereceli alterasyon
YG-30	1,541387	Düşük dereceli alterasyon
YG-31	7,298544	Düşük dereceli alterasyon
YG-32	69,19115	Orta dereceli alterasyon
YG-33	8,305643	Düşük dereceli alterasyon
YG-34	77,75303	Şiddetli alterasyon
YG-36	65,32284	Orta dereceli alterasyon
YG-37	10,63966	Düşük dereceli alterasyon
YG-38	56,56596	Orta dereceli alterasyon



Şekil 3.62 YG örneklerin CIA değerleri grafiği

3.7 Aşınma İndeksi

Aşınma indeksi ve kimyasal değişim indeksi, son çökelim öncesi kaynak kaya minarellerin aşınma derecesini ölçmeye yarayan yöntemlerdir.

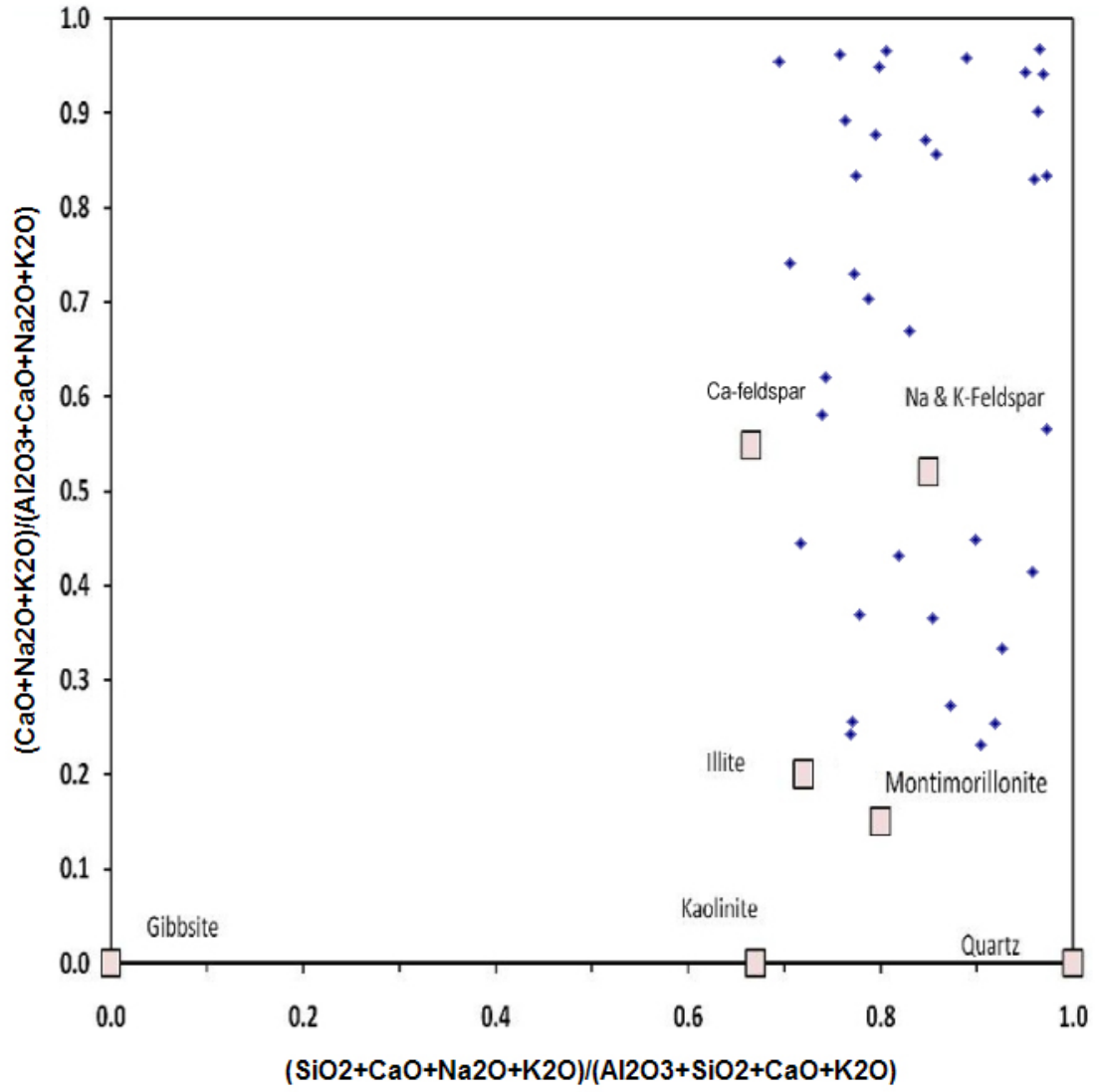
Aşınma indeksi ;

X eksen: $[(\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$ e karşı

Y eksen: $[(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$ grafiği çizilerek bulunur.

Y eksen feldsparın kil minerallerine doğru bozulmasını yansıtır. Bozunmuş felspatlardan oluşan potasyumun, illit ve montmorillonit – simektit’ deki sodyum içerisinde tutulduğu düşünülür. X eksen SiO_2 birikimini (sağa doğru) ya da Al_2O_3 ’in birikimini (sola doğru) temsil eder (Kronberg ve Nesbitt 1981).

Aşınma indeksi hesapları sadece YG elementlerinde yapılabilmektedir. HM örneklerinde ise SiO_2 verileri elimizde olmadığından hesaplama yapılamamıştır.



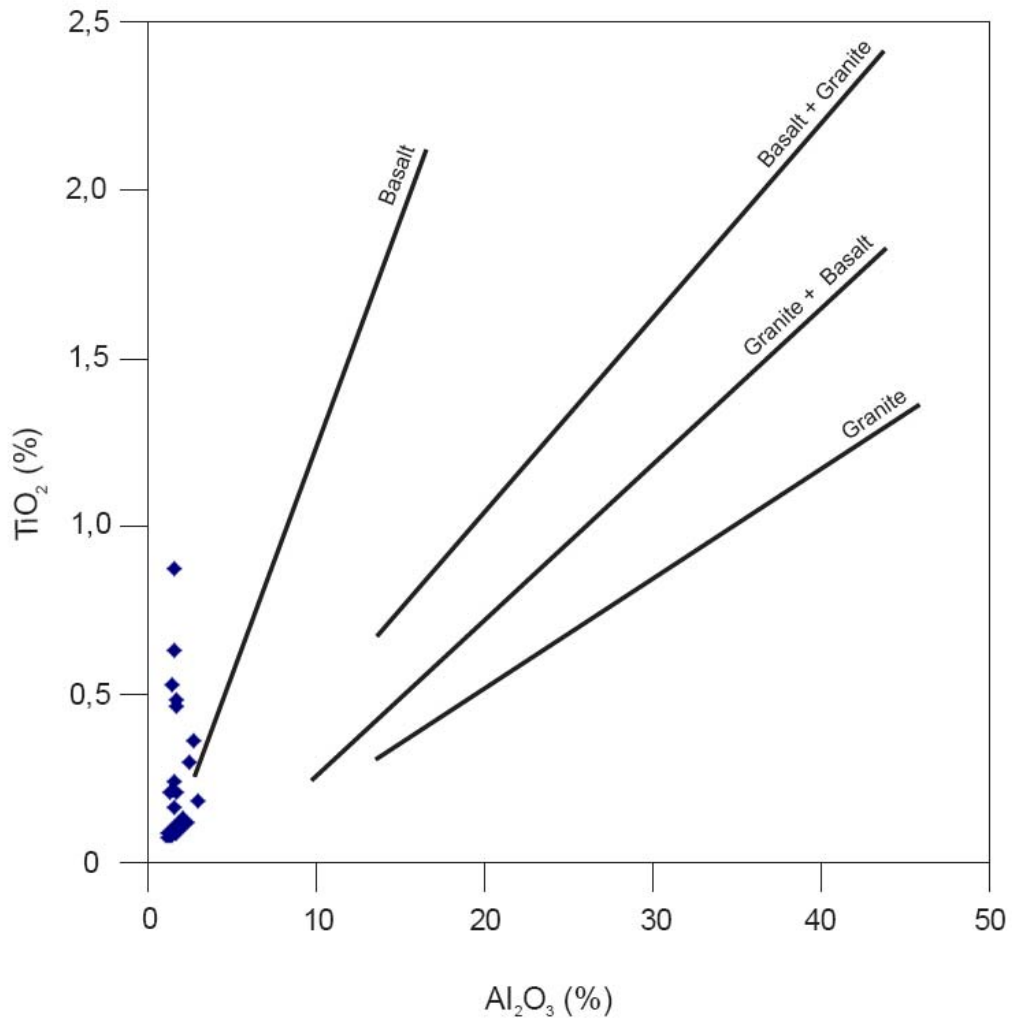
Şekil 3.63 YG 1- 38 örneklerinin aşınma indeksi

YG nolu örneklerde illit ve montmorillonit türü kil bölgesine düşen örnek sayısının son derecesınırlı olması, incelenen örneklerin Ca-Feldspar ve Na&K- Feldspar bölgesinin kuzeyinde yer alması örneklerin mineral türlerinin çoğunlukla kırıntılılardan oluştuğunu ve kaynak alandaki aşınma ve alterasyonun son derece düşük olduğunu göstermektedir.

3.8 Kayaçlarda Köken Analizi

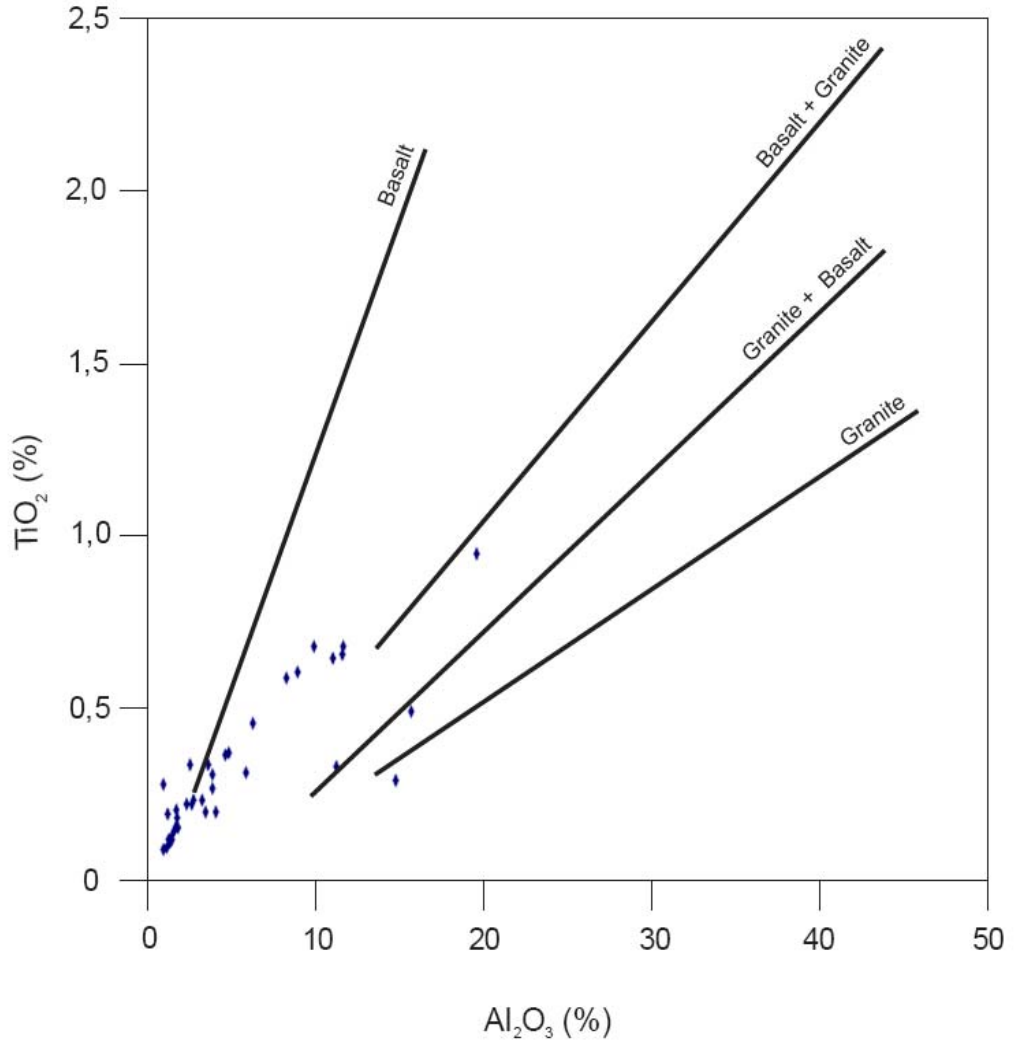
Granitik ve bazaltik kaynak kayaları ayırt etmek için TiO_2 ye karşı Al_2O_3 ikili grafikleri kullanmıştır (Amajor, 1987).

Himmetoğlu havzası HM kesiti örneklerinde TiO_2 ye karşı Al_2O_3 ikili grafikleri çizilmiş ve sonuçlarına göre havzadaki kayaçların kökeninin çoğunlukla bazaltik kökenli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.64 HM TiO_2 Al_2O_3 grafiği

Himmetoğlu havzası YG örneklerinde TiO_2 ye karşı Al_2O_3 ikili grafikleri çizilmiş ve sonuçlarına göre havzadaki kayaların kökeninin çoğunlukla bazaltik ve granitik kökenden geldiği belirlenmiştir.



Şekil 3.65 YG TiO_2 Al_2O_3 grafiği

4. SONUÇLAR

Organik madde içerisindeki iz metaller, depolanma ortamlarındaki değişimlerin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır. Yapılan organik jeokimyasal, jeolojik ve sedimantolojik incelemelere göre daha önce yapılan çalışmalarda (Sarı,1985) belirlendiği gibi Himmetoğlu Formasyonunun göl ortamında depolandığı görülmüştür.

Üst Miyosen Himmetoğlu formasyonuna ait bitümlü kayaçlarının organik madde miktarı % 6,83 ile 57,16 arasında değişmekte olup, bu değerlere göre çok iyi kaynak potansiyeline sahiptir. Formasyona ait kömürlerin organik madde miktarı % 24,61 ile 50,15 arasında değişmekte olup, bu değerlere göre kömürler mükemmel kaynak potansiyeline sahiptir.

Ortamın oksijenli olmasına rağmen TOC değerlerinin yüksek olması bölgedeki canlı faaliyetinin çok olması ile ilişkilidir.

Organik madde ile iz metaller arasında, korunma süreçlerine bağlı olarak zenginleşmeler oluşmaktadır. İz metallerin organik maddece zengin kayaçlarda zenginleşmelerinin sebebi; depolanma ortamının jeokimyası, su kolonunun anoksikliği ve organik maddenin korunumu ve kayaçlarda birikimi ile yakından ilişkilidir.

Organik maddece zengin kayaçlar hidrokarbon üretmelerinin yanında organik madde ile ilişkili elementlerce de zengindirler. Organik maddelerin elementlerle ilişkileri hem kaynak kayalar içerisinde ekonomik olarak işletilen maden yatakları şeklindeki zengin element birikimlerinin oluşması, hem de kaynak kayalardan atılan petroller içerisindeki çok zengin element birikimleri şeklinde görülmektedir. Organik maddece çok zengin petrol kaynak kayaları ve bunlardan üretilen petroller genellikle ortalamanın üzerinde U, Cu, Mo, V, Ni, Cr, P, Zn, Ba, Cd, Co konsantrasyonları içerirler.

Mn, V ve Cr gibi elementlerin genellikle normal şeyl bileşimine göre organik maddece zengin kayaçlarda yüksek değerlerde olması çökelme ortamının oksik/anoksik koşullarıyla ilgilidir.

Bahsedilen elementlerden V ve Cr'un genellikle anoksik depolanma koşullarında çökelen şeyllerde çok yüksek değerler sergilediği bilinmektedir.

KAYNAKLAR

- Achterberg, E. P. 1997, Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61,5233– 5253.
- 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*, v. 206, p. 289-318.
- Altınlı, İ.E. 1975b. Sakarya Nehri'nin orta kesimindeki Kızılıçay Grubunun çökeltme ortamları sorunu: *İst. Üniv. Fen Fak. Mec, Seri B*, 39, 229-236.
- Besbelli, B. 1991. Adapazarı H 25 b1,b4,c1 paftalarının jeolojisi ve petrol olanakları: MTA Raporu
- Bulkan, Ö. 2003 Himmetoğlu (Göynük-Bolu) yöresindeki kömür-bitümlü şist Birlikteliğinin paleoekolojik nedenleri *İst. Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi*
- Bulkan, Ö.Yalçın, N.M. ve Ulrich, M. 2005.Himmetoğlu havzasındaki (Göynük-Bolu) kömür bitümlü şeyl birlikteliğinin paleo-ortam koşulları.*İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, C.18,S.1,SS.81-97
- Brumsack, J 2006. The Trace Metal Content of Recent Organic Carbon-Rich Sediments: Implications for Cretaceous Black Shale Formation Paleogeography, *Paleoclimatology, Paleoecology* 232
- Calvert, S.E and Pedersen, T.F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.* 113,67–88.
- Eroskay, S. O. 1965. Paşalar boğazı-Gölpazarı-Taraklı sahasının jeolojisi: *İst. Üniv. Fen. Fak. Tatbiki Jeoloji Kürsüsü Arşivi*
- Geze, Y. 2007. Miyosen Himmetoğlu formasyonu organik kayaların (Göynük - Bolu) organik jeokimyasal yönden incelenmesi
- Gürsoy, H. vd 1998. Anadolu Çarpışma Kuşağı Üzerindeki Neotektonik Deformasyonun Paleomanyetik Analizi
- Gouda, M, and AttiaTemraz, M. 2005. Mineralogical and Geochemical Studies of Carbonaceous Shale Deposits from Egypt

- Huerta-Diaz, M.A. Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 56, 2681–2702.
- Hufnagel, H. 1991. Investigation of oil shale deposits in Western Turkey. Part II: Himmetoğlu and Hatıldağ: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover. 72 p.
- Jarvie, D.M. 1991. Total organic carbon (TOC) analysis. In: Merrill, R.K., (ed.): Source and Migration Processes and Evaluation Techniques. AAPG, Oklahoma, 213pp.
- Kalkan, I. 1991, Adapazarı H 25 b 2, b 3, c 2 ve Adapazarı H 26 b 1, b 2 paftalarının jeolojisi: MTA Raporu.
- Ketin, İ. 1966. Anadolu'nun Tektonik Birliklikleri M.T.A. der.no. 66, Ankara
- Kronberg, B. I. Nesbitt, H. W., 1981, Quantification of weathering, soil geochemistry and soil fertility. *Journal of Soil Science*, vol.32, no.3, p.453-459
- Kulaksız, S. Demirbügan, A. 1988. Himmetoğlu (Göynük) Linyitlerinin Değişik Yoğunluk Fraksiyonlarındaki Petrografik Özellikleri
- Peters, K. E. and Cassa, M.R. 1994. Applied Source Geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G. (Eds), *The Petroleum System-from Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, V.70, p.329.
- Rollinson, H. 1993 Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation, Longman Scientific Technical, John Wiley Sons, 352p.
- Saner, S. 1977. Geyve-Osmaneli-Gölpazarı-Taraklı alanının jeolojisi, eski çökeltme ortamları ve çökeltmenin evrimi. Doktora tezi, İst. Üniv. Fen Fak. Tatbiki Jeoloji Kürsüsü Arşivi
- Saner, S. 1978. Orta Sakarya'daki Üst Kretase- Paleosen-Eosen çökeltme ilişkileri ve Anadolu'daki petrol aramalarındaki önemi. Dördüncü Petrol Kongresi Tebliğleri, Ankara.
- Sarı, A. Üzmez, B. Aliyev, S. 2004. Mengen (Bolu) civarı bitümlü şeylllerinin hidrokarbon potansiyeli. *İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, Cilt17, No 2, S.91-102.
- Sarı, A. 1985. Himmetoğlu yöresinin ekonomik jeolojisi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniv. Fen Fak. Arşivi.

- Sarı, A. 1999. Himmetoğlu Formasyonu (Göynük - Bolu) bitümlü şeyllerinin organik jeokimyasal incelenmesi. 1.Batı Anadolu Hammadde kaynakları sempozyumu, İzmir.
- Sarı, A. ve Sonel, N. 1995. Kayabaşı (Göynük-Bolu) yöresinin bitümlü şeyl incelemeleri. Türkiye Jeoloji Bülteni. Cilt. 2, S, No2, S.39-49.
- Sonel, N. Sarı, A. ve Tozlu, E. 1987. Himmetoğlu-Göynük-Bolu yöresinin jeolojisi ve linyit oluşukları S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg., 2. 1987.
- Sarı, A, Sonel, N, 2000. Gölsel bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri ve ekonomik kullanım olanakları. Yerbilimleri/Geosound Dergisi. No 37, S 55-73.
- Şener, M.1992. Himmetoğlu (Bolu-Göynük) Neojen baseninin jeolojik-minerolojik ve Jeokimyasal incelemesi. H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora tezi, 160s.
- Şener, M. 1993. Neojen yaşlı Himmetoğlu (Göynük - Bolu) bitümlü şeyl sahasının litostratigrafik ve tektonik özellikleri Türkiye Jeoloji Bülteni, C. 36,45-56.
- Şener, M. Gündoğdu, M.N. 1998. Geochemical and petrographic investigation of Himmetoğlu oil shale field, Göynük, Turkey, Fuel v.75, s.11, p.1313-1322.
- Taka, M. 1988. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasının bitümlü şeyl olanakları ve Sondajları: MTA raporu, No.08533.
- Tissot, B.P. Welte, D.H. 1984. Petroleum formation and occurrence.Second revised and enlarged edition.Springer-Verlag,p.699, Berlin.
- Turgut, A. ve Dümenci, S. 1980. Bolu-Göynük linyit havzasına ait jeolojik rapor: Mta raporu No: 6885

EKLER

Ek 1: HM örneklerinin element analiz sonuçları

Ek 2: YG örneklerinin element analiz sonuçları

Ek 1: HM örneklerinin element analiz sonuçları

	TOC	V	Cr	Fe	Mn	Mo	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
HM-1	30,63	2	5,3	0,33	24	0,1	0,151157	0,005004	1,455154	0,888311	0,012046
HM-2	6,83	0,9	0,9	0,05	4	0,09	0,018895	0,001668	0,167902	0,076834	0,012046
HM-3	31,61	26	11,7	0,54	32	1,1	0,283419	0,015012	1,595073	1,044676	0,012046
HM-4	12,89	4	4,1	3,54	989	2,1	0,73689	0,250205	16,25855	0,525708	0,06023
HM-5	10,3	3	3,1	0,48	2098	0,3	0,075579	0,150123	37,20437	0,264202	0,012046
HM-6	32,37	34	10,1	0,25	57	0,2	0,283419	0,033361	1,553097	0,895051	0,012046
HM-7	15,69	10	8,5	0,98	1578	1,3	0,170052	0,50041	25,54915	0,818217	0,012046
HM-8	6,97	3	5,4	0,53	2450	0,6	0,226736	0,183484	35,84716	0,242634	0,036138
HM-9	32,46	6	20	1,86	752	1,2	1,02031	0,116762	6,702103	0,678028	0,120461
HM-10	26,13	9	6,3	1,02	3087	0,8	0,264525	0,150123	29,18703	0,246678	0,036138
HM-11	35,84	9	7,9	0,87	863	1	0,226736	0,617173	9,948216	0,26555	0,024092
HM-12	56,34	9	16,2	0,74	52	1,6	0,188946	0,884058	1,021406	0,320817	0,024092
HM-13	48,08	22	10,6	1,14	333	4,1	0,264525	0,450369	2,85434	0,687464	0,024092
HM-14	9,25	2	0,9	0,43	3519	0,5	0,018895	0,01668	37,87598	0,307337	0,012046
HM-15	7,7	1	3,7	0,06	439	0,2	0,094473	0,003336	4,841185	0,177932	0,012046
HM-16	50,15	16	22,2	0,51	35	0,7	0,207841	0,035029	1,04939	0,645677	0,024092
HM-17	34,42	7	15,6	1,14	485	1,9	0,642417	0,046705	9,038745	0,357212	0,120461
HM-18	24,61	4	4	3,95	791	2,7	0,831364	0,316927	14,77541	0,665897	0,06023
HM-19	28,49	17	11,7	0,6	139	0,8	0,264525	0,433689	3,595909	1,140382	0,024092
HM-20	40,34	8	16,4	1,79	85	1,5	0,52905	0,035029	0,82552	0,593106	0,06023
HM-21	13,58	1	0,9	0,07	47	0,1	0,037789	0,001668	0,951447	0,084922	0,012046
HM-22	42,68	8	14,5	1,46	55	2,3	0,49126	0,060049	0,839512	0,430002	0,084322
HM-23	57,16	27	16,7	1,28	66	1,1	0,188946	0,10175	1,077374	0,435394	0,024092

Ek 2: YG örneklerinin element analiz sonuçları

	V	Cr	Fe	Mn	Mo	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
YG-1	14,5652	5,81655	4660,069	22,84775	2,9	5723	0,04	1,58	1,97	1,15	0,01
YG-2	11,7642	15,60204	12192,29	171,242	3,3	153500	0,22	42,81	6,39	1,12	0,49
YG-3	18,54262	46,39554	11744,61	50,26505	14,9	54320	0,25	19,99	2,35	1,46	0,28
YG-4	58,2608	10,2645	25622,69	90,7714	3	163700	0,44	46,38	2,64	1,54	0,54
YG-5	75,68302	12,72798	6686,521	16,96155	4,7	9930	0,07	3,07	2,11	0,88	0,03
YG-7	63,35862	62,13444	19872,8	30,28295	4,6	42980	0,31	15,79	1,91	0,79	0,36
YG-8	119,3226	113,4569	31932,18	73,8873	2,4	118200	0,62	40,81	1,23	0,80	1,10
YG-9	25,15298	23,33463	11408,85	45,2308	5,8	20080	0,16	6,36	2,61	0,08	0,07
YG-10	52,6588	55,01772	16690,07	674,5895	9,2	29620	0,27	12,60	16,69	0,08	0,35
YG-11	119,3226	105,3822	32449,81	94,87625	2,9	118900	0,64	41,00	1,74	0,88	1,17
YG-12	36,63708	43,31619	9065,52	51,8915	6,5	18950	0,15	6,21	2,25	0,68	0,17
YG-13	28,45816	25,3191	21894,35	119,5828	10,2	17500	0,27	4,77	3,39	0,81	0,09
YG-14	19,607	13,686	55771,14	1140,839	4,3	34820	0,13	10,81	31,25	0,14	0,24
YG-15	29,6906	9,64863	5709,319	1082,751	11,3	2969	0,12	0,91	24,37	0,10	0,01
YG-16	16,806	13,75443	18228,97	620,3745	11,4	32170	0,24	9,47	17,60	0,10	0,30
YG-17	38,0936	98,5392	15857,67	1716,292	3,1	41090	0,30	31,85	28,62	0,08	0,46
YG-18	70,5852	130,975	37087,49	1095,918	17,1	88430	0,56	34,35	1,21	0,10	0,85
YG-19	23,5284	10,9488	3014,845	1533,51	4,1	3325	0,04	7,77	44,86	0,08	0,07
YG-20	20,7274	8,2116	2072,619	621,9235	3	110	0,21	34,97	19,31	0,08	0,09
YG-21	10,58778	20,39214	7974,3	62,8894	5,7	15310	0,15	4,94	1,55	0,30	0,10
YG-22	10,9239	5,4744	1877,458	52,2013	1,5	8170	0,07	2,02	2,22	0,07	0,03
YG-23	16,806	11,6331	29253,09	875,9595	5	8270	0,13	3,06	35,85	0,11	0,10
YG-24	6,1622	12,72798	622,555	15,9547	2,4	180	0,00	91,83	0,37	0,12	0,11
YG-25	11,54012	4,7901	1685,795	58,7071	7,4	4343	0,03	0,40	1,90	0,60	0,00
YG-26	45,9364	39,75783	16878,94	449,9845	21,3	59130	0,40	20,80	11,21	0,30	0,77
YG-27	15,1254	13,0017	6544,522	2085,729	8,2	2415	0,01	1,21	53,96	0,09	0,01
YG-28	28,5702	19,77627	4352,289	1106,761	3	9030	0,10	37,35	29,66	0,08	0,22
YG-29	166,9396	4,99539	5637,97	232,35	7,3	207100	0,93	47,70	10,21	0,37	3,06
YG-30	14,005	11,6331	14367,73	2390,107	3,3	6250	0,05	25,65	39,68	0,09	0,16
YG-31	38,6538	31,95681	9338,325	1528,089	6,2	25680	0,16	26,47	32,17	0,08	0,37
YG-32	95,234	147,1245	41396,41	313,6725	3,4	99400	0,63	37,85	3,15	0,09	1,19
YG-33	15,1254	18,74982	10744,32	1578,431	3	27870	0,12	23,65	30,34	0,07	0,35
YG-34	111,4798	153,9675	39514,76	243,193	3	111700	0,60	48,67	1,72	0,15	1,33
YG-36	97,4748	165,6006	34513,33	425,2005	4,6	81340	0,54	58,19	3,18	0,08	1,05
YG-37	47,617	51,45936	11856,53	1178,789	11,1	32510	0,20	17,57	26,86	0,08	0,37
YG-38	57,1404	22,51347	22831,68	308,251	4,6	114300	0,27	45,14	7,50	0,54	0,73

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melike ÖZLÜK

Doğum Yeri : Yozgat/Akdağmadeni

Doğum Tarihi: 26.09.1983

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Kalaba Lisesi (2000)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği
Bölümü (2007)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği

Anabilim Dalı (Eylül 2007- Ağustos 2010)

Çalıştığı Kurumlar:

MTA- Mineraloji ve Petrografi Laboratuvarı Temmuz – 2005 Stajyer

Abika Limited A.Ş. Aralık – 2007 Part – Time (Proje)

Projeler ve Seminerler:

ÖZLÜK,Melike ve SARI,Ali.Himmetoğlu Formasyonu (Göynük-Bolu) Organik
Kayaçlarında Element Zenginleşmeleri. IV. Ulusal Jeokimya Sempozyumu 26-28
Mayıs 2010 ELAZIĞ