

MİYOSEN HANÇİLİ FORMASYONU (DODURGA/ÇORUM) BITÜMLÜ KAYAÇLARINDAKİ ELEMENT ZENGİNLEŞMELERİ

ELEMENT ENRICHMENT OF MIOCENE HANCILI FORMATION (DODURGA/CORUM) BITUMINOUS ROCKS

Ali SARI*, Yağmur KULAKSIZ**, Ayşe Kübra KARA**

* Ankara Üniversitesi Müh.Fak., Jeoloji Müh.Böl., 06100 Tandoğan/Ankara

(Ali.Sari@eng.ankara.edu.tr)

** Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü İrfan Baştığı Caddesi,
06110 Dışkapı/Ankara

ÖZ

Bu çalışmada Çorum ili Dodurga ilçesinde yer alan Hançili Formasyonu bitümlü kayaçlarındaki (bitümlü şeyl, bitümlü kultaşı ve bitümlü marn) element zenginleşmelerinin belirlenmesi incelenmiştir. Element Analizleri ICP-ES (ICP emission spectrometry) ve ICP-MS (ICP mass spectrometry) teknikleri ile yapılmıştır. Kayaçlardaki organik karbon miktarları ise Rock-Eval VI cihazı ile analiz edilmiştir. Organik madde bakımından zengin 41adet örnekte TOC% miktarları en düşük 0,61%wt, en yüksek 13,91%wt ve ortalama olarak 5,59%wt'dir. Tespit edilen ana ve iz elementler dünya çapında anoksik koşullarda depolandığı bilinen Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensleri, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapropelleri, Senomaniyen/Turoniyen (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanlarına ait ana ve iz element değerleri ile kıyaslanmıştır. Miyosen Hançili Formasyonunda ortalama şeyle göre iz element zenginleşmelerinin Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr ve V elementlerinde olduğu, ana element zenginleşmelerinin ise Si, Ti, Fe, Mg, Ca ve P elementlerinde olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çorum, Dodurga, Bitümlü Şeyl, Bitümlü Marn, Bitümlü Kultaşı, Ana ve Iz Element Zenginleşmesi

ABSTRACT

In this study, element enrichments in bituminous rocks (bituminous shale, bituminous claystone and bituminous marl) of the Hançili Formation in the Çorum/Dodurga Area, were investigated. Elemental analysis has been performed by ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy) and ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) techniques. Organic carbon content in the bituminous rocks were analyzed by Rock-Eval IV device. TOC values of organic matter rich 41 sample is the lowest 0.61%wt, the highest 13.91%wt and average 5.59%wt. AP-OSK's determined major and trace elements are compared with the other areas like the Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel Unit2, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's which are accumulated under anoxic conditions in the worldwide. The considerable trace and major element enrichment in Miocene Hançili Formation relative to the average shale are respectively in Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, S, V and Si, Ti, Fe, Mg, Ca, P.

Keywords: Corum, Dodurga, Bituminous Shale, Bituminous Claystone, Bituminous Marl, Major and Trace Element Enrichment

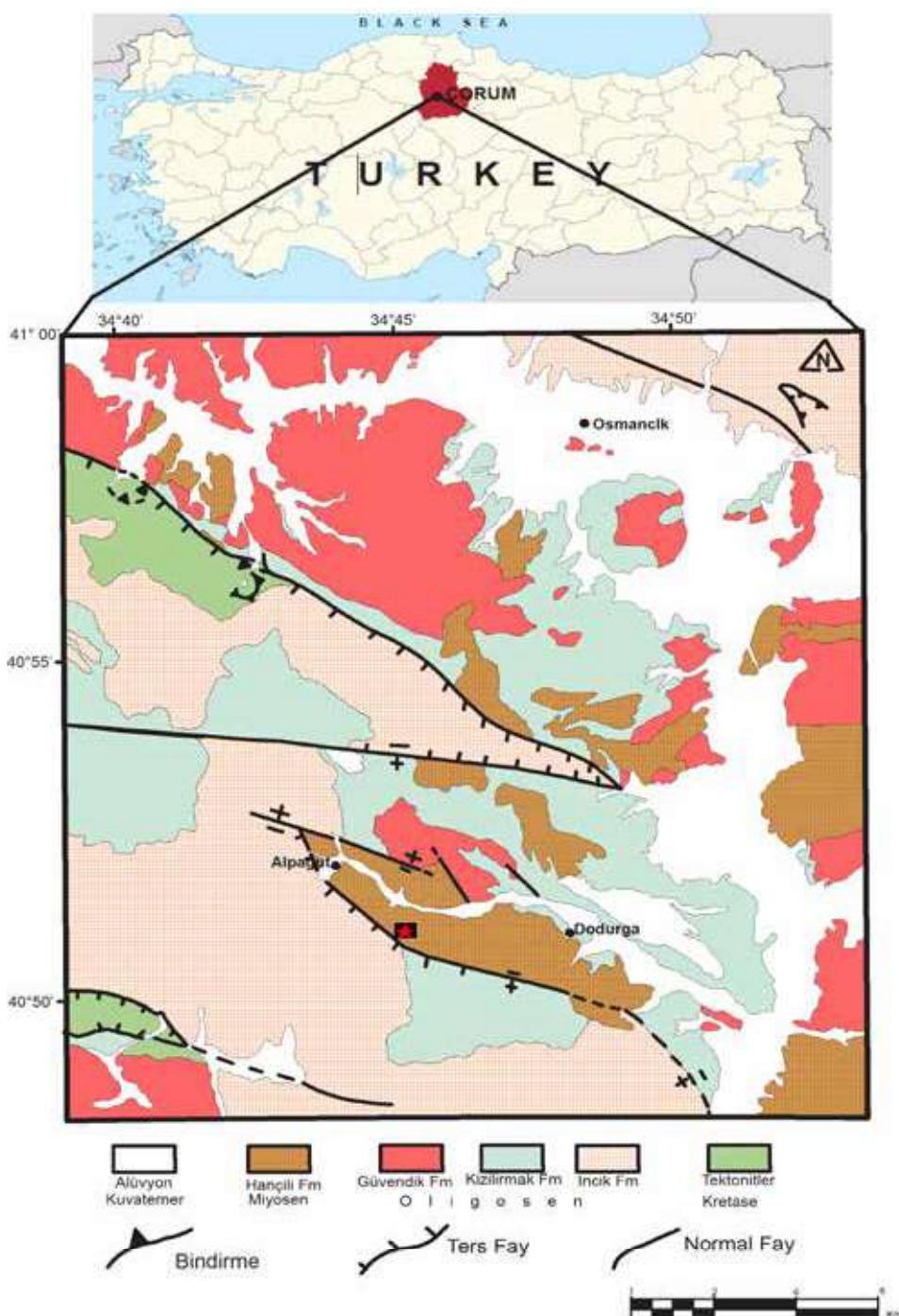
GİRİŞ

Çalışma sahası olan Dodurga ilçesinde olup, Çorum il merkezinden 45 km kuzeydedir. Çorum Havzasında en yaşlı birimleri olan Geç Kretase yaşı tektonik üniteler üzerinde uyumsuz olarak Erken Paleosen türbiditleri ve bunların üzerinde de yine uyumsuz olarak Geç Eosen yaşı fosilli kireçtaşları yer alır. Erken Oligosen yaşı kumtaşı-konglomera içeren İncik Formasyonu altındaki fosilli kireçtaşlarını uyumsuzlukla

Miyosen Hançili Formasyonu (Dodurga/Çorum) Bitümlü Kayaçlarındaki Element Zenginleşmeleri

örterken, üzerindeki Geç Oligosen yaşlı ve birbirle-riyle geçişli kumtaşı-konglomera içeren Kızılırmak ve jipsli Güvendik Formasyonları ile uyumludur. Kömür içeren Miyosen Hançili Formasyonu organik maddece zengin bitümlü şeyl ve bitümlü kiltaşı ve bitümlü marnlarca oldukça zengindir. Geç Mi-yosen yaşlı evaporitik kayaçlarca zengin Bayındır Formasyonu, Hançili Formasyonunu uyumlulukla

örter. Bunların üzerine uyumlu olarak Pliyosen ya-şılı Bozkır Formasyonu, uyumsuz olarak da Değim Formasyonu gelir. Bunların da üzerinde Neojen çökelleri ve alüvyonlar yer alır. Çalışma alanında yüzlek veren litostratigrafik birimler ise Mesozoyik (Kretase) ve Neojen (Miyosen, Oligosen) ve Kuva-terner yaşlı birimlerden oluşmaktadır (Şekil 1,2).

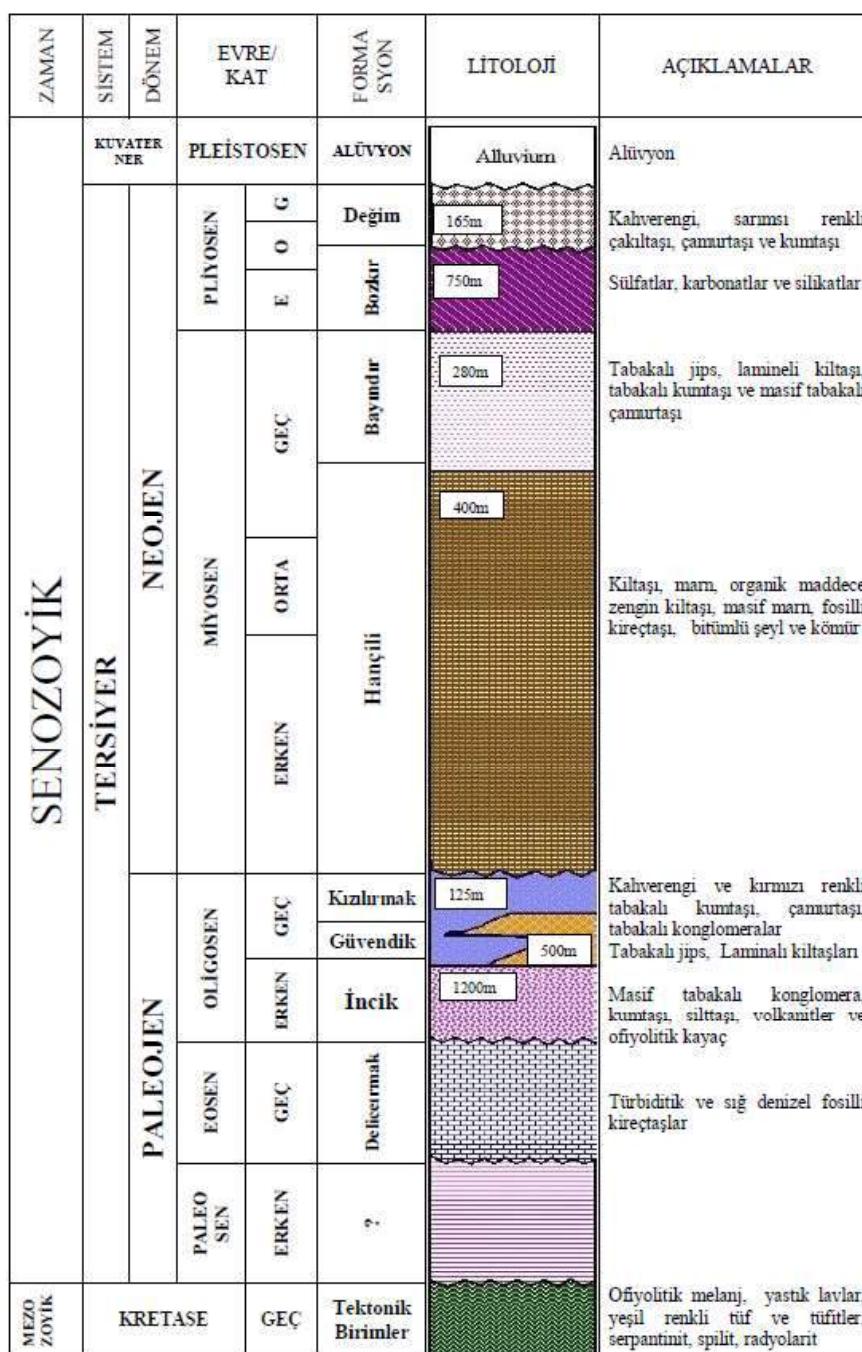


Şekil 1. Çalışma alanına ait jeolojik harita (Özçelik ve Savun, 1993'den değiştirilmiştir).

Figure 1. Geological map of the study area (Modified from Özçelik ve Savun, 1993).

Hançili Formasyonu tabanda 30'lık bir kömürlü seri ve üzerine gelen organik maddece zengin bitümlü şeyl, bitümlü kiltası, bitümlü marn, marn, kiltaslarından oluşur. Hançili Formasyonu'nda bulunan bir çok fasiyes bu formasyonun gölsel bir ortamda olduğunu göstermektedir. Göl başlangıçta oldukça sığ ve kömür olumuna elverişli iken daha sonra bölgelik tektonizma ve iklim değişikliklerinden etkilenerek oldukça derinleşmiştir. Göldeki su derinliğinin yükselmesi sonucu kömürleşme dö-

mi sona ermiştir. Kömür ve bitümlü serinin kalınlığı yaklaşık 400 m'dir. Su seviyesinin derinleşmesi ve tabana yeterli oksijenin ulaşamaması nedeniyle gölün tabanı indirgen hale dönüşmuş olup, zengin organik maddeli kiltası, şeyl ve bir miktar da marn depolanmıştır. Hançili Formasyonu'nda gayet güzel korunmuş yaprak ve balık fosilleri vardır, bu durum depolanma ortamının ne kadar indirgen olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 2. Çalışma Alanının Genelleştirilmiş Stratigrafik Kolon Kesiti (Karadenizli, 2011'den değiştirilmiştir).
Figure 2. Generalized Stratigraphic Column Section of The Study Area (Modified from Karadenizli, 2011).

Genellikle literatürde özellikle de Türkiye de organik maddece zengin bütün kayaçlar için bitümlü şist ya da bitümlü şeyl ifadeleri kullanılmaktadır. Halbuki şist terimi metamorfik kayaçlara özgü olup, yeterince gömülmemiş/ısnamamış sedimanter kayaçlarda kullanılması son derece yanlıştır. Organik maddece zengin olan bütün kayaçların bitümlü şeyl olarak ifade edilmeleri de yanlış olup, bitümlü kayaçların litolojik özelliklerine göre bitümlü şeyl, bitümlü kiltası ve bitümlü marn olarak tanımlanmaları daha doğru olur. Çalışma kapsamında Dodurga sahasında AP-ÖSK'sinin yapıldığı mostrada gözlenen 41 adet bitümlü kayaçlar (bitümlü şeyl, bitümlü kiltası ve bitümlü marn) litolojik özelliklerine ve kayaç renklerine göre sistematik olarak örneklenmiştir.

Özellikle organik maddece zengin kayaçların depolandığı sülfidik ortamlarda çok zengin organik madde birikimi yanında, gerek organik yapıda gerekse bitümlü kayaç içerisinde sülfitler şeklinde çok zengin element birikimleri de gerçekleşmektedir. Organik maddeli kayaçlardaki metal zenginleşmeleri; organik maddenin tipi, miktarı, oksijenli su kolonundaki biyolojik üretkenlik, sedimentasyon hızı, depolanma ortamının Eh ve pH koşulları, su kolonunda çözünmüş elementlere ve günlenmeye uğrayan ana kaya tipine göre değişiklikler göstermektedir.

Organik maddece zengin sedimanlar çoğu kez özellikle oksijence kısıtlı koşullar altında iz elementler için önemli kapan görevi gören redoksa duyarlı ve sülfid oluşturan metallerce zenginleştir (Warning ve Brumsack 2000, Brumsack 2006).

Bitümlü şeyllerin bileşiminde yer alan inorganik bileşenler genellikle kil, karbonat, sülfid, sülfat, zeolit ve evaporit mineralleri ile kuvarstan oluşmaktadır. İnorganik bileşenler genellikle bitümlü şeyllerin çökelme ortamları ve çökelme koşulları hakkında önemli bilgiler sunarlar. Organizmalar çökdüğü ortamlarda genellikle nadir metalleri bünülerinde biriktirme özelliklerine sahiptirler. Bitümlü şeyl ve benzeri organik kayaçların, organik karbon içerikleri yükseldikçe iz element miktarının artması da son derece önemlidir (Vine ve Tourtelot, 1970; Warning ve Brumsack, 2000). Gerek organizmaların kavaklıları ve gerekse organik maddece zengin bitümlü şeyller özellikle P, S, Mo, V, Cu, Zn, Ni, Cr, U, Co, Pb, Au, Ag, As, Re, La, Ce, Pr, Nd, Sm ve Y gibi elementleri diğer sedimanter kayaçlara nazaran daha yüksek oranlarda biriktirirler ve maden yatağı oluşturabilirler (Pehlivanlı vd., 2014;

Koralay ve Sarı, 2013; Çimen vd., 2013; Aliyev ve Sarı, 2011).

Bitümlü şeyllerde zenginleşen elementler yarıdişiyla depolanma ortamının jeokimyasal koşullarının belirlenmesinin yanında bunlar önemli bir ekonomik potansiyele de sahiptir. Dünya üzerinde organik maddece zengin kayaçlarda zenginleşmiş ve günümüzde işletilmekte olan önemli yataklar bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; Erken ve Orta Rife'in (Avustralya) sınırını kapsayan uranyum ve fosforit yatakları (Moğolistan, Sekva ve Tiva), Paleozoyik yaşılı planktonik organik maddeye bağlı olarak gelişen uranyum (U) yatakları (Afrika), Permien ve Mesozoyik yaşılı uranyum yatakları (Amerika), Triyas yaşılı fosforit ve uranyum yatakları (Afrika) sayılabilir. Büyük yataklar bir yana, şeyllerin düşük dereceli metal depoları da ekonomik olarak dünyanın en büyük bakır (Cu), kurşun (Pb), çinko (Zn) yataklarının ana kayasıdır. Bunlardan Avrupa'nın merkezindeki Kupferschiefer siyah şeyl çökelleri muhtemelen bilinen en geniş yataktır. Kupferschiefer madenciliği Almanya'da 20. Yüzyılın başlarından itibaren günümüze kadar gelmiştir (Jung ve Knitschke, 1976) ve bu gün Polonya'da hala devam etmektedir (Oszczepalski, 1989).

Bazı ülkelerde organik maddece zengin kayaçlardan kıymetli metal zenginlestirmeleri yapılmaktadır. Norveç bitümlü şeyllerinden Ag, U, Mo, Ni, Zn zenginleştirilirken (Lipinski vd., 2003), Venezuela'da Mo, Fe ve V (Alberdi-Genolet ve Tocco, 1999), Meksika bitümlü şeyllerinde Mo, U, V (Nameroff vd., 2002), Amerika Birleşik Devletleri'nde Mo, Ni, Zn, Pb, U, V (Desborough vd., 1976; Levanthal ve Hosterman, 1982; Cruse ve Lyons, 2004), Kanada bitümlü şeyllerinde ise U, Au, Ni, V zenginlestirmeleri (Moosman vd., 1993) bunlara örnek olarak verilebilir.

Genellikle bitümlü kayaçlardaki metalleri doğrudan bilinen madencilik yöntemleri ile üretmek ekonomik olmaz. Ancak bitümlü kayaçları yüzeyde retortlama yöntemi ile ısıtarak petrol ve gaz elde edilmesinden sonra geriye kalan artık külleri kuruşacak ilave zenginleştirme tesislerinde işlenerek çok düşük maliyetlerle metallerin kazanılması ekonomik olacaktır. Bu nedenle, bu çalışmada Türkiye de yakın bir gelecekte kurulacak yüksek teknolojiler için ihtiyaç duyulacak olan metallere kaynak temini açısından Dodurga (Çorum) sahası bitümlü kayaçlarındaki ana ve iz element zenginleşmelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERIAL VE METOD

Bu çalışmada konu edilen Alpagut Ölçülü Stratigrafik Kesitinden (AP-ÖSK) sistematik olarak 70 adet örnek derlenmiştir. Bu örneklerden 41 adedi bitümlü kayaçlara 29 adedi ise kilitası ve marnlara aittir. ACME (Canada) Analytical Laboratories Ltd.'de 70 örneğin tamamında ICP-ES ve ICP-MS Jeokimyasal analizi yapılmıştır. İnorganik jeokimyasal incelemeler için örnekler önce Agat havanda toz haline getirilmiştir. ICP-ES yöntemi ile 70 adet örnekde ana ve iz element konsantrasyonları, ICP-MS yöntemiyle de NTE analizleri elde edilmiştir. Yine, 70 adet örnek için toplam sülfür, toplam karbon ve inorganik karbon değerleri Leco cihazıyla ACME Analytical Laboratories Ltd.'de gerçekleştirılmıştır. Elde edilen element bollukları kayaçlar bazında karşılaştırılarak yorumlanmış, ayrıca korelasyon katsayıları hesaplanarak jeokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışma sahamıza ait elementlerdeki zenginleşme değerleri, dünyada bilinen diğer indirgen ortamlardaki: Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Kıyısal Şelfi Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapopelleri, Senomaniyen/Turoniyen (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanlarına ait elementler ile karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Organik madde içeren 41 adet bitümlü örneğe de TPAO Araştırma Laboratuvarları'nda Rock-Eval VI cihazı ile proliz analizi yapılmıştır. Pirolit analizinden elde edilen sonuçlar kullanılarak %TOC miktarı ve kerojen tipleri belirlenmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bitümlü kayaçlarda Ana ve iz element İncelemeleri

Ca ve Na gibi iyonik potansiyeli düşük olan elementler, basit katyonlar halinde çözülebilir ve çözelti içinde taşınabilir. Iyonik potansiyeli orta derecede olan Al ve Ti gibi elementler düşük çözünürlükleri ve yüzeylere kolaylıkla absorbe olabilmeleri nedeniyle immobilidirler. Fe, Cu, Cr, Ag, Ti, Zr, Y ve Nb gibi elementler kendileriyle benzer iyonik potansiyele sahip elementlere göre daha zor çözünür ve kil minerallerinin yüzeylerine çok daha güçlü bir şekilde yapışırlar. Bu nedenle de ortamda hareketleri çok azdır. Al, REE (Th, Sc) ve daha az oranda da Cr ve Co kaynak alan belirlenmesinde çok kullanışlıdır, çünkü bunlar çok az çözülebilin iz elementlerdir ve nispeten immobilidirler. Bu elementlerin yoğunlukla terrijen sediment bileşenlerinden taşındıklarına inanılır ve bu yüzden

de kaynak alanın kimyasını en iyi şekilde yansıtırlar (Mc Lenan ve diğ., 2003). Belirli iz elementler ve nadir toprak elementleri kaynak alanı ve tektonik koşulları ayıt etmek için daha uygundur. Çünkü bu elementler sedimanter süreçler boyunca immobilidir ve deniz suyunda kalma süreleri düşüktür. Bu elementlerin genellikle günlenmeden sonra klastik sedimanter kayaçlara taşındığı düşünülmektedir (Bhatia, 1983; Taylor and McLennan, 1985; Bhatia and Crook, 1986).

Yukarıda da ifade edildiği gibi Al konsantrasyonu detritik girdinin ölçülmesi için iyi bir göstergedir. Na_2O , K_2O , TiO_2 ve MgO ile Al_2O_3 , arasındaki pozitif korelasyon bu elementlerin büyük bir çoğunlukla detritik fazla ilişkili olduğunu gösterir. Bu elementler o halde büyük bir olasılıkla alüminyumlu kil mineralleriyle örneğin illit veya simektit ile ilişkilidir, ve bu durum kaynak alanında aşınmanın önemli bir faktör olduğunu gösterir, bu alanda K ve Mg kil minerallerinde yoğunlaşır ve Ca tercihan süzülür (Nesbitt vd., 1980).

Bitümlü kayaçlardaki ana ve iz element konsantrasyonları sedimentasyon hızı, depolanma ortamının redoks koşulları ve organik maddenin tipiyle yakından ilişkili olarak değişiklik gösterir. Kayaç içinde organik maddenin tipi (Tip I ve Tip II kerojen) ve miktarının fazla olması, organik maddenin yapısında veya organik maddeye tutunarak korunabilen elementlerin zenginleşmesinde doğrudan etkilidir. Organik maddenin çökeldiği su kolonunun anoksik veya oksik oluşu organik kayaç içinde biriken metaller üzerinde oldukça etkilidir. Küçükçe zengin anoksik bir taban suyu organik maddenin korunumunu artırmasının yanında, elementlerin metal sülfidler şeklinde zenginleşmesine ayrıca organik maddenin yapısında organik ligandlar şeklinde tulumuna neden olur. AP-ÖSK'si bitümlü kayaç örneklerinde ana oksit ve iz element ortalamaları belirlenmiş ve dünyanın değişik bölgelerindeki indirgen ortamlarla birlikte Tablo 1 ve Şekil 3'de verilmiştir.

AP-ÖSK'si ile dünyada bilinen anoksik ortamlar karşılaştırıldığında, AP-ÖSK'si bitümlü kayaçlarında TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve MgO miktarlarının daha fazla olduğu görülmüşken, SiO_2 miktarı ise Namibya Kıyısal Şelfi Sedimanları ile Kaliforniya Körfezi Sedimanları hariç yüksektir. Bu durum SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 'un aynı kökenden geldiklerini, detritik bir kaynaktan türediklerini ve Dodurga/Çorum havzası bitümlü kayaçlarının depolanma ortamına detritik girdinin diğer havzalara nazaran kısmen daha fazla olduğunu gösterir.

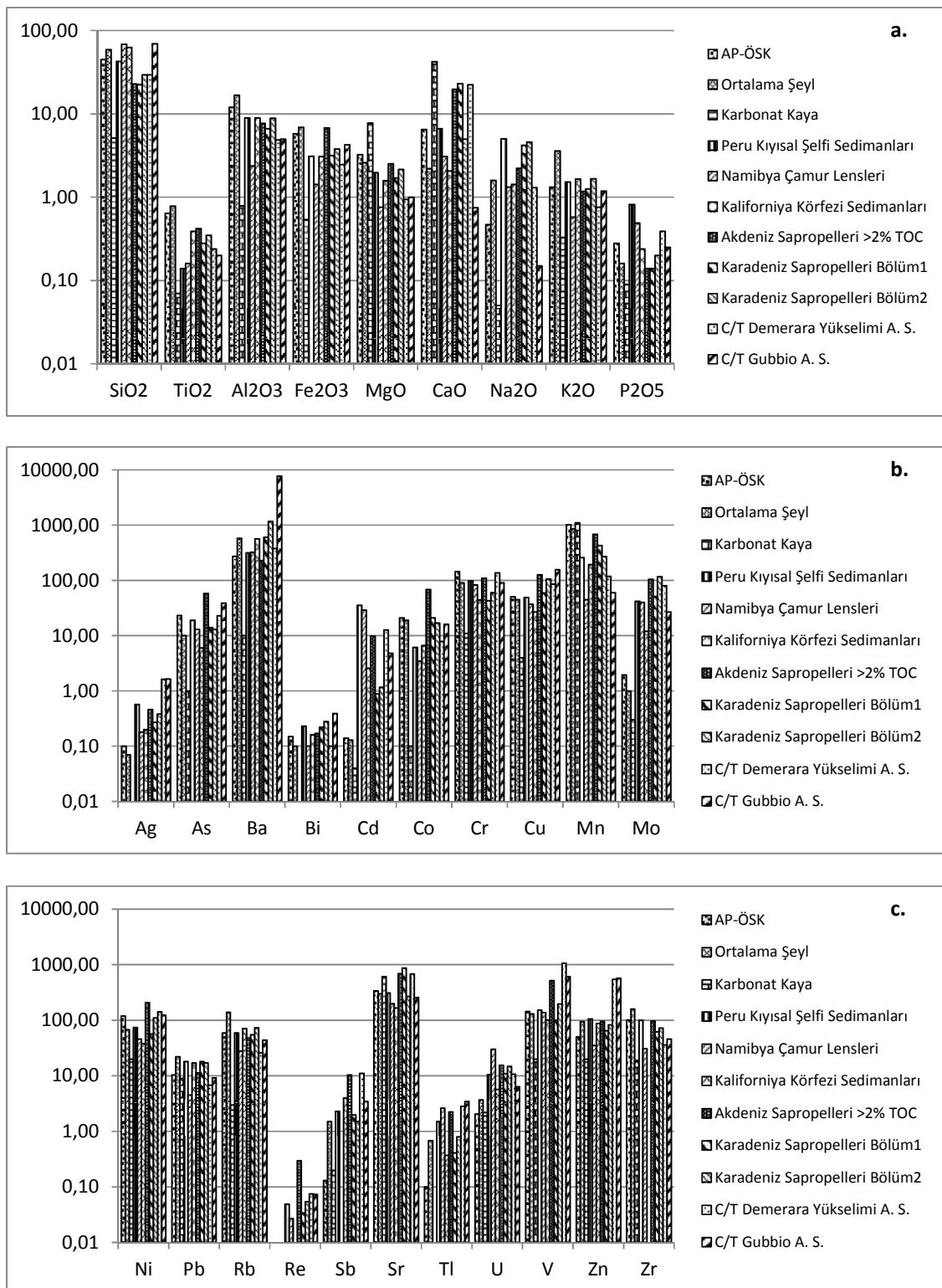
Miyosen Hançili Formasyonu (Dodatağa/Çorum) Bitümlü Kayaçlarındaki Element Zenginleşmeleri

Ana Oksit (%)	AP-ÖSK	Ort. Şeyl	Karb. Kaya	Peru Kıyısal Şelfi S.	Namibya Çamur Lensi	Kalifor. Körfezi S.	Akdeniz Sa. >2% TOC	Karadeniz Sa. B2	C/T Demerara Yüks. A. S.	C/T Gubbio A. S.
SiO₂	44,89	58,90	5,13	42,70	68,80	62,60	22,90	29,40	29,40	44,60
TiO₂	0,64	0,78	0,07	0,14	0,16	0,39	0,42	0,35	0,24	0,45
Al₂O₃	12,08	16,70	0,79	8,90	2,38	8,91	7,69	8,86	4,87	10,20
Fe₂O₃	5,79	6,90	0,54	3,10	1,43	3,07	6,80	3,80	2,47	5,48
MgO	3,26	2,60	7,79	1,97	0,76	1,58	2,52	2,16	0,94	1,81
CaO	6,49	2,20	42,30	6,65	3,09	2,07	19,80	4,97	22,30	6,04
Na₂O	0,47	1,60	0,05	5,04	1,32	1,43	2,23	4,60	1,31	1,38
K₂O	1,32	3,60	0,33	1,53	0,58	1,66	1,18	1,67	0,76	1,84
P₂O₅	0,28	0,16	0,09	0,82	0,49	0,24	0,14	0,20	0,39	0,35
TOC	5,59	0,20	0,00	8,33	5,37	4,35	6,91	16,60	10,40	8,07
Total S	1,05	0,20	0,00	1,43	1,20	0,56	3,26	2,22	3,04	3,09
İz Element (ppm)										
Ag	0,10	0,07	0,00	0,57	0,18	0,20	0,46	0,38	1,63	2,88
As	23,19	10,00	1,00	19,00	13,00	6,00	58,00	13,00	23,00	37,00
Ba	272,46	580,00	10,00	314,00	324,00	566,00	228,00	1171,00	379,00	895,00
Bi	0,15	0,10	0,00	0,23	0,10	0,16	0,17	0,28	0,10	0,30
Cd	0,14	0,13	0,04	35,40	29,00	2,56	9,81	1,17	12,70	20,80
Co	21,04	19,00	0,10	6,10	3,50	6,60	68,00	17,00	7,90	94,00
Cr	144,68	90,00	11,00	98,00	83,00	44,00	110,00	60,00	137,00	179,00
Cu	50,36	45,00	4,00	49,00	37,00	27,00	127,00	106,00	85,00	194,00
Mn	1020,01	850,00	1100,00	260,00	45,00	193,00	686,00	270,00	119,00	557,00
Mo	1,95	1,00	0,30	42,00	40,00	12,00	105,00	117,00	80,00	316,00
Ni	119,65	68,00	20,00	74,00	46,00	38,00	208,00	110,00	142,00	267,00
Pb	10,32	22,00	9,00	18,00	4,50	17,00	11,30	17,00	6,85	26,00
Rb	59,00	140,00	3,00	59,00	28,00	71,00	48,00	73,00	26,00	97,00
Re	t.e.	0,01	0,00	0,05	0,03	t.e.	0,30	0,05	0,08	0,21
Sb	0,13	1,50	0,20	2,30	t.e.	4,00	10,30	1,51	11,10	13,90
Sr	339,03	300,00	610,00	311,00	198,00	167,00	693,00	269,00	681,00	272,00
Tl	0,10	0,68	t.e.	1,51	2,62	0,37	2,23	0,80	2,84	4,73
U	2,05	3,70	2,20	10,50	30,00	5,70	15,50	14,80	10,70	28,00
V	144,00	130,00	20,00	152,00	138,00	101,00	518,00	196,00	1066,00	1016,00
Zn	50,43	95,00	20,00	106,00	35,00	88,00	96,00	83,00	2056,00	573,00
Zr	101,18	160,00	19,00	100,00	31,00	t.e.	97,00	72,00	88,00	46,00

t.e.: tespit edilememiştir. S: Sedimanları. Sa.: Sapropelleri. C/T: Senomaniyen-Turoniyen. A.S: Anoksik Sedimanları. B2: Bölüm 2. Karb: Karbonat. Ort: Ortalama. Kalifor: Kaliforniya.

Çizelge 1. AP-ÖSK'sı, Ortalama Şeyl, Karbonat Kayaç, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensleri, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri (>2% TOC), Karadeniz Sapropelleri B2, Senomaniyen/Turoniyen (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanlarına Ait Ana Oksit ve İz Element Ortalamaları.

Table 1. AP-OSK, The Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's Major Oxide and Trace Elements Averages.



Şekil 3. AP-ÖSK'sı, Ortalama Şeyl, Karbonat Kayaç, Peru Kiyosal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensleri, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri (>2% TOC), Karadeniz Sapropelleri B2, Senomaniyen/Turoniyen (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanlarına Ait Ana Oksit ve İz Element Ortalamaları.

Figure 3. AP-OSK, The Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's Major Oxide and Trace Elements Averages.

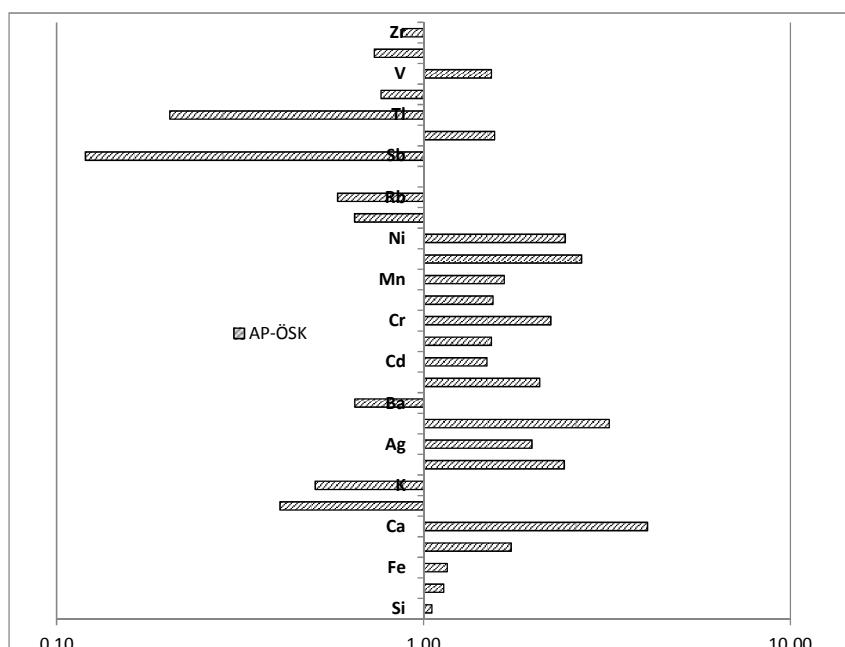
Alüminyum Normalizasyonu ve Element Zenginleşmeleri

Paleoortamsal koşulları yeniden düzenlemeye iz element konsantrasyonlarını kullanmak için, göreceli olarak zenginleştiği veya tüketildiği değerlendirilmelidir. Genellikle, bir örnekteki iz element zenginleşme veya tükenme derecesi, genellikle ortalama kabuk kayaçları veya ortalama şeyl olan referans konsantrasyonlarına bağlı olarak değerlendirilir (McLennan, 2001). Çoğu zaman iz elementler, gri ve siyah şeyller gibi nispeten OM'ce zengin sedimanter kayaçlarda ve ince taneli silisiklastik sedimanları vurgulayan paleoortamsal çalışmalar için kullanılır. Klasik karşılaştırma standarı şeyl ortalamasıdır (Wedepohl, 1971; Taylor ve McLennan, 1985; McLennan, 2001). Sedimanlar ve sedimanter kayaçlar, örneğin iz element bollugunu seyrelten mineral fazların, bazen biyojenik kökenin değişken oranlarına sahip olabilir. En yaygın biyojenik seyrelticiler kalsiyum karbonat ve opaldır. Böylece, değişken karbonat ve opal içerikli örneklerde iz element oranlarını karşılaştırma yapabilmek için, alüminyum içeriği ile iz element konsantrasyonlarını normalize etmek alışılmış bir durumdur (Calvert ve Pedersen, 1993). Birçok sedimanter depo için alüminyum, diyajenez süresince taşınan sedimaların alüminosilikat fraksiyonunun indikatörü olarak dikkate alınabilir (Bumsack, 1989; Calvert ve Pedersen, 1993; Morford ve Emerson, 1999; Piper ve Perkins, 2004). Normalizasyon prosedürünün so-

nuçlarını daha kolay yorumlamak için, (EF) zenginleşme faktörlerini kullanmak yaygındır: $E_{\text{element}} = X/\text{Alörnek} / X/\text{Alortalama şeyl}$. Eğer E_{FX} 1'den büyük ise, o zaman X elementi ortalama şeyle oranla zenginleşmiştir, ve eğer E_{FX} 1'den küçükse tüketilmiştir. Belirli iz metaller örneğin Cd, Zn, V, Cu ve Ni'nin depolanma koşullarına kolayca girmesiyle çoğu organik madde zengin kayaçlarda zenginleşmeleri karakteristik (Dean ve Arthur 1989, Morford vd., 2001). Iz elementler sinjenetik olarak, ya deniz suyundan plankton konsantrasyonu ile ya da organik fraksiyon üzerine adsorpsiyon ile zenginleşebilir ki daha sonra da sedimanter kolonda birikirler (Vine ve Tourtelot, 1970; Arthur vd., 1990).

Miyosen yaşlı Hançili Formasyonu AP-ÖSK'sı bitümlü kayaçlarındaki element zenginleşmelerine bakıldığından Si, Ti, Fe, Mg, Ca, P, Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Re, Sr ve V elementlerinde ortalama şeyle göre zenginleşmeler görülmektedir (Şekil 4). AP-ÖSK'sı bitümlü kayaç örneklerinde ortalama şeyle göre en önemli zenginleşme değerleri ortalama olarak; Si 1,06 kat, Ti 1,13 kat, Fe 1,15 kat, Mg 1,71 kat, Ca 4,03 kat, P 2,39 kat, Ag 1,96 kat, As 3,30 kat, Bi 1,56 kat, Cd 1,46 kat, Co 1,57 kat, Cr 2,22 kat, Cu 1,55 kat, Mn 1,66 kat, Mo 2,03 kat, Ni 2,43 kat, Sr 1,56 kat ve V 1,50 kat olarak tespit edilmiştir.

AP-ÖSK'sına ait 41 adet bitümlü kayaç (bitümlü şeyl, bitümlü kiltaşı ve bitümlü marn) örneklerindeki Ana element/AI ve iz element/AI ortalamları (Tab-



Şekil 4. AP-ÖSK Ortalama Şeyle Göre Element Zenginleşmesi.
Figure 4. AP-OSK Element Enrichment Compare to the Average Shale..

lo 2, Şekil 5) ve element zenginleşmeleri Ortalama Şeyl, Karbonat Kaya, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Kıyısal Şelfi Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapropelleri, Senomaniyen/Turoniyen (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanları verileri ile birlikte verilmiştir (Tablo 3, Şekil 6).

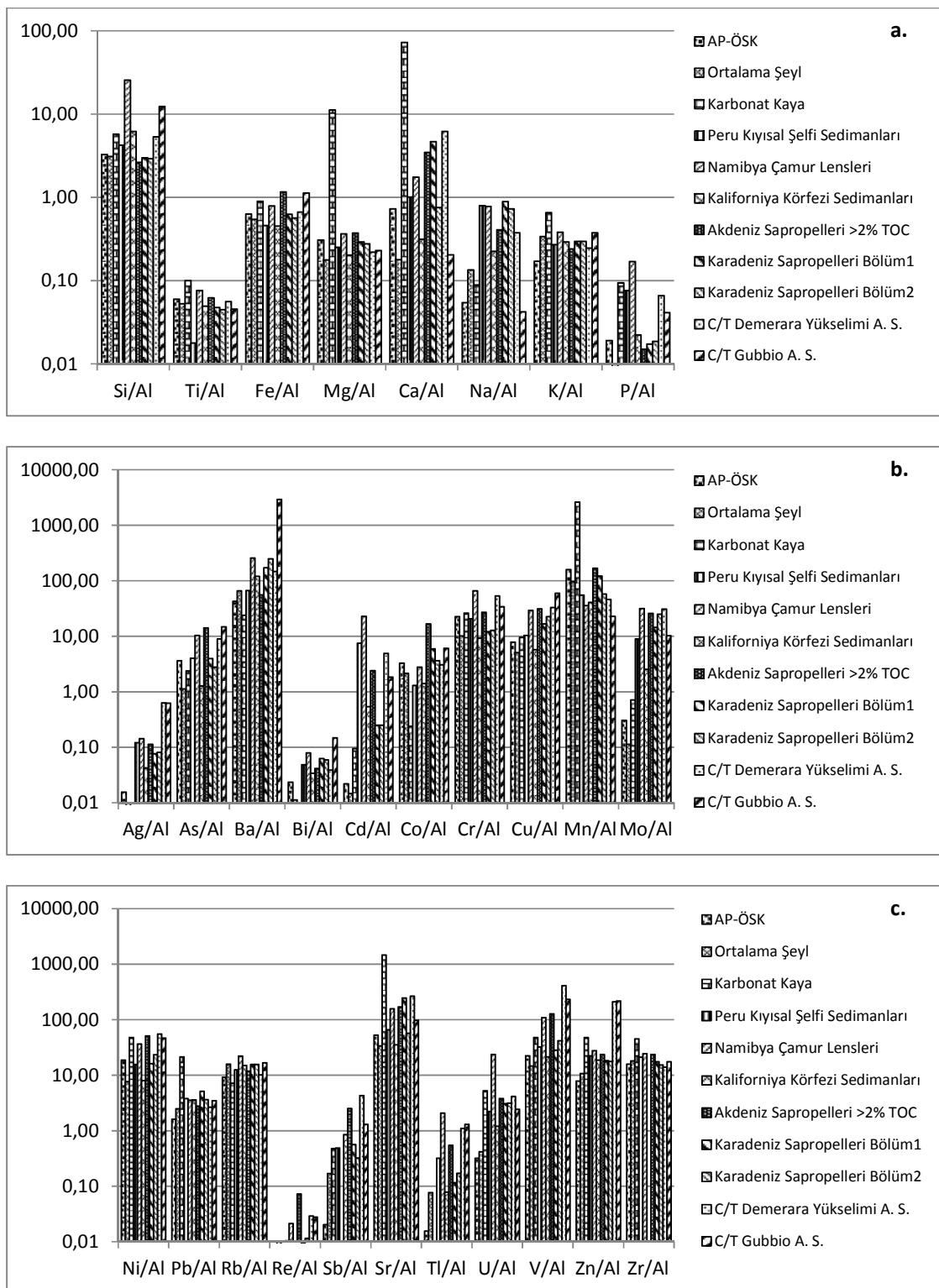
AP-ÖSK'sı bitümlü kayaç örneklerindeki ana ve iz elementlerden özellikle V, Sr, Ni, Mo, Mn, Cu, Cr, Co, Cd, Bi, As, Ag, P, Ca, Mg, Fe, Ti ve Si elementlerinde Al ile normalize edilmiş ortalama şeyle göre zenginleşmeler; Zr, Zn, U, Ti, Sb, Rb, Pb, Ba, K ve Na elementlerinde Al ile normalize edilmiş ortalama şeyle göre tüketilme görülmüştür.

Ana Element	AP-ÖSK	Ort. Şeyl	Karb. Kaya	Peru Kıyısal Şelfi S.	Namibya Çamur Lensi	Kalifor. Körfezi S.	Akdeniz Sa. >2% TOC	Karadeniz Sa.B2	C/T Demerara Yük. A. S.	C/T Gubbio A. S.
Si/Al	3,28	3,12	5,74	4,24	25,53	6,21	2,63	2,93	5,33	12,35
Ti/Al	0,06	0,05	0,10	0,02	0,08	0,05	0,06	0,04	0,06	0,05
Fe/Al	0,63	0,54	0,90	0,46	0,79	0,45	1,16	0,56	0,67	1,13
Mg/Al	0,31	0,18	11,24	0,25	0,36	0,20	0,37	0,28	0,22	0,23
Ca/Al	0,73	0,18	72,31	1,01	1,75	0,31	3,48	0,76	6,18	0,20
Na/Al	0,05	0,13	0,09	0,79	0,78	0,22	0,41	0,73	0,38	0,04
K/Al	0,17	0,34	0,66	0,27	0,38	0,29	0,24	0,30	0,24	0,38
P/Al	0,02	0,01	0,09	0,08	0,17	0,02	0,02	0,02	0,07	0,04
İz Element										
Ag/Al	0,02	0,01	0,00	0,12	0,14	0,04	0,11	0,08	0,63	0,62
As/Al	3,63	1,13	2,39	4,03	10,32	1,27	14,25	2,77	8,92	14,83
Ba/Al	42,62	65,62	23,92	66,66	257,22	120,03	56,02	249,72	147,04	2932,28
Bi/Al	0,02	0,01	0,00	0,05	0,08	0,03	0,04	0,06	0,04	0,15
Cd/Al	0,02	0,01	0,10	7,52	23,02	0,54	2,41	0,25	4,93	1,83
Co/Al	3,29	2,15	0,24	1,30	2,78	1,40	16,71	3,63	3,07	6,08
Cr/Al	22,63	10,18	26,31	20,81	65,89	9,33	27,03	12,80	53,15	34,22
Cu/Al	7,88	5,09	9,57	10,40	29,37	5,73	31,20	22,61	32,98	59,69
Mn/Al	159,5	96,17	2630,89	55,20	35,73	40,93	168,55	57,58	46,17	22,81
Mo/Al	0,31	0,11	0,72	8,92	31,76	2,54	25,80	24,95	31,04	10,26
Ni/Al	18,71	7,69	47,83	15,71	36,52	8,06	51,11	23,46	55,09	46,76
Pb/Al	1,61	2,49	21,53	3,82	3,57	3,61	2,78	3,63	2,66	3,50
Rb/Al	9,23	15,84	7,18	12,53	22,23	15,06	11,79	15,57	10,09	16,73
Re/Al	t.e.	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,07	0,01	0,03	0,03
Sb/Al	0,02	0,17	0,48	0,49	0,00	0,85	2,53	0,32	4,31	1,31
Sr/Al	53,03	33,94	1458,95	66,03	157,19	35,41	170,27	57,37	264,21	98,08
Tl/Al	0,02	0,08	0,00	0,32	2,08	0,08	0,55	0,17	1,10	1,31
U/Al	0,32	0,42	5,26	2,23	23,82	1,21	3,81	3,16	4,15	2,43
V/Al	22,52	14,71	47,83	32,27	109,56	21,42	127,27	41,80	413,59	233,05
Zn/Al	7,89	10,75	47,83	22,50	27,79	18,66	23,59	17,70	211,45	217,84
Zr/Al	15,83	18,10	45,44	21,23	24,61	0,00	23,83	15,35	13,97	17,49

t.e.: tespit edilememiştir. S: Sedimanları. Sa.: Sapropelleri. C/T: Senomaniyen-Turoniyen. A.S: Anoksik Sedimanları. B2: Bölüm 2. Karb: Karbonat. Ort: Ortalama. Kalifor: Kaliforniya.

Tablo 2. AP-ÖSK, Ortalama Şeyl, Karbonat Kayaç, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensleri, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri (>2% TOC), Karadeniz Sapropelleri B2, Senomaniyen/Turoniyen (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanları'na Ana Element/Al ve Iz element/Al Ortalamaları.

Table 2. AP-OSK, The Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's Major Element/Al and Trace Element/Al Averages.



Şekil 5. AP-ÖSK, Ortalama Şeyl, Karbonat Kayaç, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensleri, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri (>2% TOC), Karadeniz Sapropelleri B2, Senomaniyen/Turoniyen (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanları Element/Al Ortalamaları.

Figure 5. AP-OSK, The Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's Element/Al Averages.

Ana Element	AP-ÖSK	Karb. Kaya	Peru Kıyısal Şelfi S.	Namibya Çamur Lensi	Kaliforniya Körfezi S.	Akdeniz Sa. >2% TOC	Karadeniz Sa. B2	C/T Demerara	C/T Gubbio A. S.
Si	1,05	1,84	1,36	8,20	1,99	0,84	0,94	1,71	3,96
Ti	1,13	1,90	0,34	1,44	0,94	1,17	0,85	1,06	0,86
Fe	1,16	1,65	0,84	1,45	0,83	2,14	1,04	1,23	2,07
Mg	1,73	63,34	1,42	2,05	1,14	2,10	1,57	1,24	1,29
Ca	4,08	406,45	5,67	9,86	1,76	19,54	4,26	34,76	1,15
Na	0,41	0,66	5,91	5,79	1,68	3,03	5,42	2,81	0,32
K	0,51	1,94	0,80	1,13	0,86	0,71	0,87	0,72	1,11
P	2,42	11,89	9,62	21,49	2,81	1,90	2,36	8,36	5,25

İz

Element

Ag	1,97	0,00	15,28	18,04	5,36	14,27	10,23	79,85	78,72
As	3,21	2,11	3,57	9,12	1,12	12,60	2,45	7,89	13,10
Ba	0,65	0,36	1,02	3,92	1,83	0,85	3,81	2,24	44,68
Bi	2,07	0,00	4,32	7,02	3,00	3,69	5,28	3,43	13,10
Cd	1,49	6,50	510,96	1565,28	36,91	163,88	16,96	335,00	124,58
Co	1,53	0,11	0,60	1,29	0,65	7,77	1,69	1,43	2,83
Cr	2,22	2,58	2,04	6,47	0,92	2,65	1,26	5,22	3,36
Cu	1,55	1,88	2,04	5,77	1,12	6,13	4,44	6,48	11,72
Mn	1,66	27,36	0,57	0,37	0,43	1,75	0,60	0,48	0,24
Mo	2,70	6,34	78,81	280,67	22,49	228,02	220,53	274,33	90,72
Ni	2,43	6,22	2,04	4,75	1,05	6,64	3,05	7,16	6,08
Pb	0,65	8,65	1,54	1,44	1,45	1,12	1,46	1,07	1,41
Rb	0,58	0,45	0,79	1,40	0,95	0,74	0,98	0,64	1,06
Re	t.e.	0,00	9,19	18,95	0,00	64,06	10,18	25,72	24,53
Sb	0,12	2,82	2,88	0,00	5,00	14,91	1,90	25,38	7,71
Sr	1,56	42,98	1,95	4,63	1,04	5,02	1,69	7,78	2,89
Tl	0,20	0,00	4,17	27,04	1,02	7,12	2,22	14,32	17,00
U	0,77	12,57	5,32	56,89	2,89	9,10	7,54	9,92	5,81
V	1,53	3,25	2,19	7,45	1,46	8,65	2,84	28,12	15,84
Zn	0,73	4,45	2,09	2,59	1,74	2,19	1,65	19,67	20,27
Zr	0,87	2,51	1,17	1,36	0,00	1,32	0,85	0,77	0,97

t.e.: tespit edilememiştir. S: Sedimanları. Sa.: Sapropelleri. C/T: Senomaniyen-Turoniyen. A.S: Anoksik Sedimanları. B2: Bölüm 2. Karb: Karbonat. Ort: Ortalama. Kalifor: Kaliforniya.

Tablo 3. AP-ÖSK, Karbonat Kaya, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensi, Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri (>2% TOC), Karadeniz Sapropelleri, C/T Demerara Yükselimi A. S., C/T Gubbio A. S. ortamlarının ortalama şeyle göre element zenginleşmeleri.

Table 3. AP-OSK, The Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's Element Enrichment Average Values Compare with Average Shale.

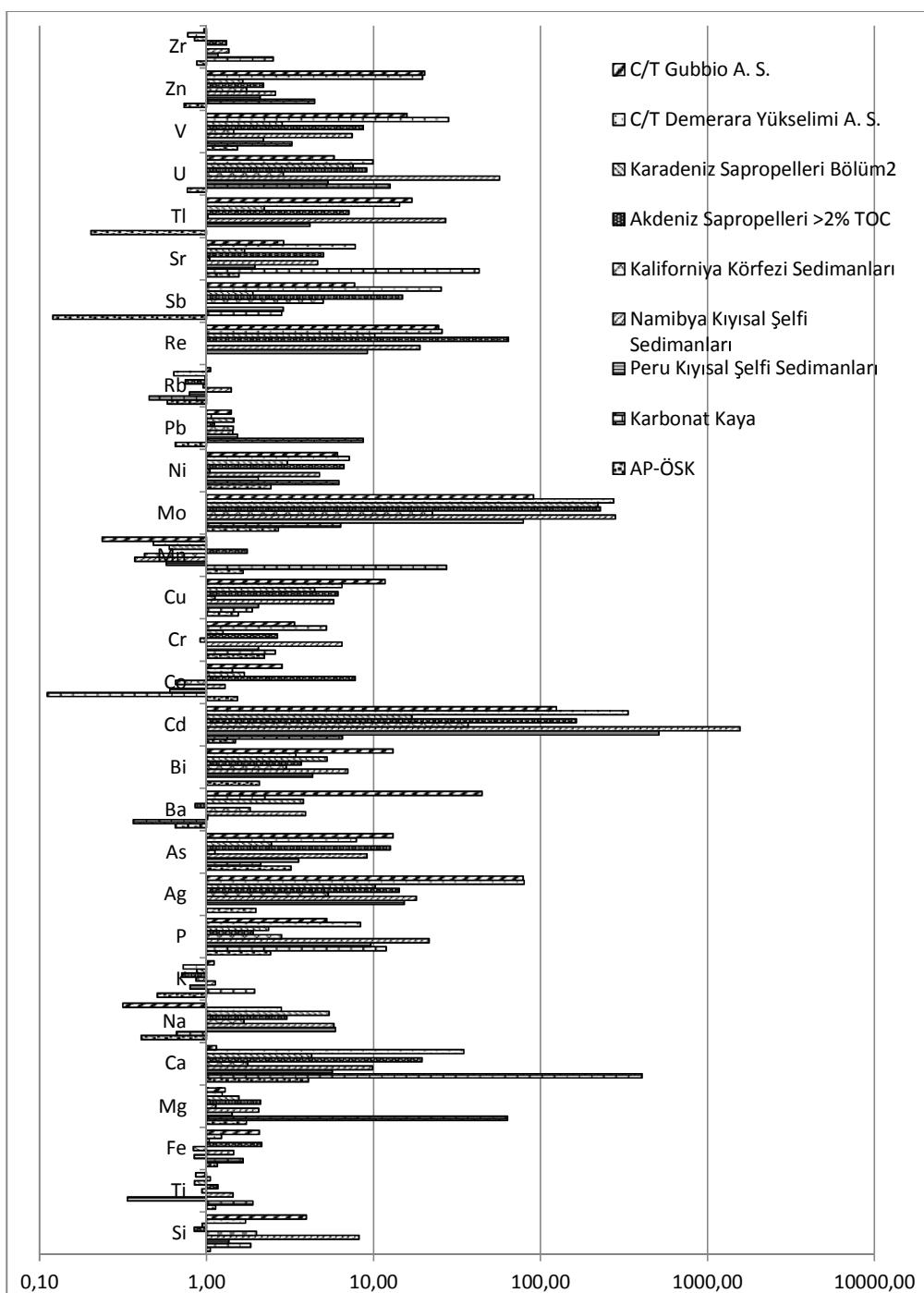
Mo konsantrasyonu su-taban yüzeyindeki anoksik koşulların artmasıyla yükselir. Pek çok araştırmacı Mo'nun organik maddededeki humik asitlerle ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir (Zeng vd., 2005).

AP-ÖSK'sı bitümlü kayaçlarında Arsenik (As), Krom (Cr), Mangan (Mn), Nikel (Ni) ve Zirkon (Zr) elementlerinin diğer ortamlara kıyasla daha fazla

bulunduğu görülmektedir (Şekil 7). Bunun yanında Antimon (Sb), Talyum (Tl) ve Uranyum (U) miktarlarının ise karşılaştırılan diğer ortamların hepsinden daha düşük değerlerde olduğu dikkat çekmektedir. Titan (Ti), Magnezyum (Mg), Kobalt (Co) ve Mangan (Mn) elementlerine ait Element/AI değerlerin AP-ÖSK'sı bitümlü kayaçlarında dikkat çekici

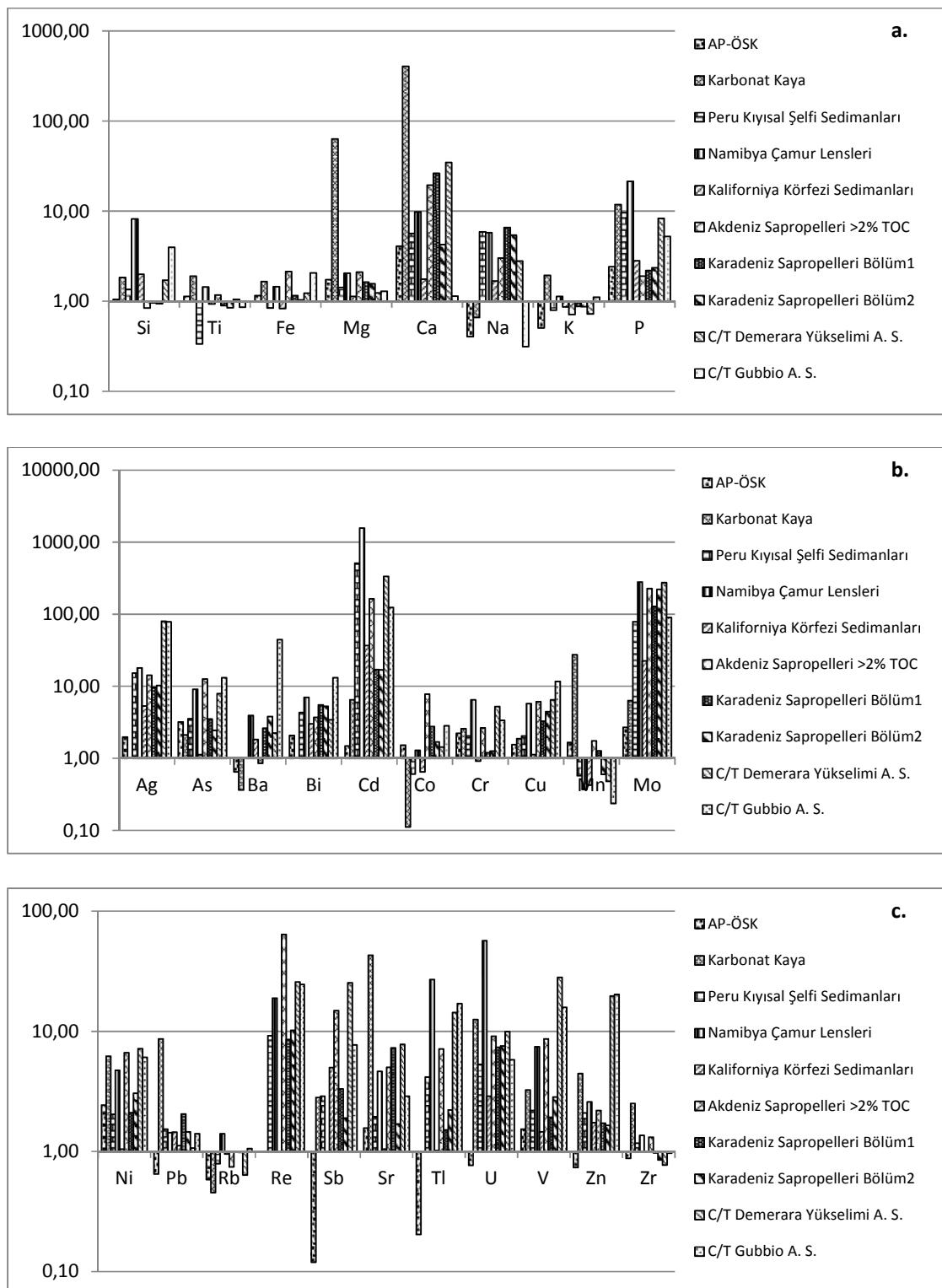
Miyosen Hançili Formasyonu (Dodatağa/Çorum) Bitümlü Kayaçlarındaki Element Zenginleşmeleri

şekilde yüksekken, buna karşılık Kurşun (Pb), Antimon (Sb), Talyum (Tl), Uranyum (U) ve Çinko (Zn) elementlerine ait Al normalizasyon değerlerinin karşılaştırılan diğer ortamların hepsinden daha düşük değerlerde olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 6. AP-ÖSK, Karbonat Kaya, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensleri, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri >2% TOC, Karadeniz Sapropelleri, C/T Demerara Yükselimi A. S., C/T Gubbio A. S. ortamlarının ortalama şeyle göre element zenginleşme karşılaştırması.

Figure 6. AP-OSK, The Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's Element Enrichment Average Values Compare with Average Shale.



Şekil 7. AP-ÖSK, Ortalama Şeyl, Karbonat, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Kıyısal Şelfi Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri, Karadeniz Sapropelleri, Senomanian/Turonian (C/T) Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanları element zenginleşmeleri.

Figure 7. AP-OSK, The Average Shale, Carbonate Rocks, Peru Margin, Namibia Mud Lens, Gulf of California, Mediterranean Sapropel's (> 2% TOC), the Black Sea Sapropel, the Cenomanian/Turonian (C/T) Demerara Rise and C/T Gubbio Anoxic Sediment's Element Enrichment.

AP-ÖSK'sına ait bitümlü kayaçlardaki elementlerin zenginleşme katsayıları şu şekildedir: Si elementinin zenginleşme kat sayısı 1,05 olarak tespit edilmiş olup, Akdeniz Sapropelleri ($>2\%$ TOC) ve Karadeniz Sapropelleri ortamlarından daha zenginken karşılaştırılan diğer ortamlardan ise daha fakirdir. Ti elementinin zenginleşme kat sayısı 1,13 olarak tespit edilmiş ve bu değerin Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Karadeniz Sapropelleri, C/T Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanları ortamlarından daha zengin, diğer karşılaştırılan ortamlardan daha fakir olduğu görülmüştür. Fe elementinin zenginleşme kat sayısı 1,16'dır, bu değerin Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları ve Karadeniz Sapropelleri ortamlarından daha zenginken karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakir olduğu görülmüştür. Mg elementinin zenginleşme kat sayısı 1,73 olarak tespit edilmiş ve bu değerin Karbonat Kaya, Namibya Kıyısal Şelfi Sedimanları ve Akdeniz Sapropelleri ($>2\%$ TOC) ortamlarından daha fakir, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha zengin olduğu görülmüştür. Ca elementinin zenginleşme kat sayısı 4,08'dır, bu değer Kaliforniya Körfezi Sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanları ortamlarından daha zenginken karşılaştırılan diğer ortamlardan ise daha fakirdir. Na elementi zenginleşme kat sayısı 0,41 olarak tespit edilmiş ve bu değerin C/T Gubbio Anoksik Sedimanları ortamından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan ise daha fakir olduğu görülmüştür. Na elementinde AP-ÖSK bitümlü kayaçlarında tüketilme olduğu görülmektedir. P elementinin zenginleşme kat sayısı 2,42'dır, bu değer Akdeniz Sapropelleri ($>2\%$ TOC), Karadeniz Sapropelleri ortamlarından daha zenginken karşılaştırılan diğer ortamlardan ise daha fakirdir.

As elementi zenginleşme kat sayısı 3,21 olarak tespit edilmiş ve bu değerin Karbonat Kaya, Kaliforniya Körfezi Sedimanları ve Karadeniz Sapropelleri ortamından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakir olduğu görülmüştür. Ba elementinin zenginleşme kat sayısı 0,65'dir, bu değer Karbonat Kaya ortamından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakirdir. Ba elementinde AP-ÖSK bitümlü şeyllerinde tüketilme olduğu görülmektedir. Co elementinin zenginleşme kat sayısı 1,53 olarak tespit edilmiş ve bu değer Karbonat Kaya, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Kıyısal Şelfi Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları ve C/T Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ortamlarından daha zengin, karşılaşı-

tırılan diğer ortamlardan daha fakirdir.

Cr elementinin zenginleşme kat sayısı 2,22 olarak tespit edilmiş olup, bu değer Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları ve Karadeniz Sapropelleri ortamlarından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakirdir. Cu elementi zenginleşme kat sayısı 1,55'dir, bu değerin Kaliforniya Körfezi Sedimanları ortamından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakir olduğu görülmüştür. Mn elementinin zenginleşme kat sayısı 1,66 olarak tespit edilmiş olup, bu değer Karbonat Kaya ve Akdeniz Sapropelleri ($>2\%$ TOC) ortamlarından daha fakir, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha zengindir. Ni elementinin zenginleşme kat sayısı 2,43 olarak tespit edilmiştir. Bu değer Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Kaliforniya Körfezi Sedimanları ortamlarından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakirdir. Rb elementinin zenginleşme kat sayısı 0,58'dır, bu değer Karbonat Kaya ortamından daha zenginken karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakirdir. Rb elementinde AP-ÖSK bitümlü kayaçlarında tüketilme olduğu görülmektedir. Sr elementinin zenginleşme kat sayısı 1,56'dır. Bu değer Kaliforniya Körfezi Sedimanları ortamından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakirdir. V elementinin zenginleşme kat sayısı 1,53'dır, bu değer Kaliforniya Körfezi Sedimanları ortamından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakirdir. Zr elementinin zenginleşme kat sayısı 0,87'dir. Bu değerin Karadeniz Sapropelleri ve C/T Demerara Yükselimi Anoksik Sedimanları ortamlarından daha zengin, karşılaştırılan diğer ortamlardan ise daha fakir olduğu tespit edilmiştir. Zenginleşme kat sayıları Ag elementi için 1,97, Bi elementi için 2,07, Cd elementi için 1,49 ve Mo elementi için 2,70 olarak tespit edilmiş ve bu elementlerde var olan zenginleşmelerin karşılaştırılan diğer ortamlardan daha fakir olduğu belirlenmiştir. Zenginleşme kat sayıları K için 0,51 kat, Pb için 0,65 kat, Sb için 0,12 kat, Tl için 0,20, U için 0,77 kat ve Zn için 0,73 kat olarak tespit edilmiş ve bu elementlerde AP-ÖSK bitümlü kayaçlarında tüketilme görülmüştür. Bu elementlere ait zenginleşme kat sayıları diğer ortamlarla karşılaştırılmış ve bu ortamların hepsinden daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir.

V/Ni oranları vanadil porfirinlerin bağıl olarak bulunduğu yaşılı sedimentlerde anoksik işaretçiler olarak kullanılır. Örneğin Venezüella ham petroleinde Vanadyum değeri 2000 ppm'e ulaşmaktadır (Tissot ve Welte, 1984). Vanadyum (V) elementi-

nin organik kökenli olduğu kabul edilmektedir, V/Ni oranı indirgeyici koşulların artısına bağlı olarak artar. Örneğin V/Ni oranı Hançili Formasyonu bitümlü kayaçlarında 1,20 iken Denizel Karbonatlarda 1,0, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları için 2,05, Namibya Çamur Lensleri'nde 3,0, Kaliforniya Körfezi Sedimanları'nda 2,66, Akdeniz Sapropellerinde (>2% TOC için) 2,49, Karadeniz Sapropellerinde 1,78, C/T Demerara Yükselimi Anoksik sedimanları İçin 7,51, C/T Gubbio Anoksik Sedimanları için 4,98 değerindedir. V/Ni oranının Dodurga/Çorum havzasında diğer havzalara göre düşük çıkışının sebebi havzadaki çökelme koşullarının suboksiğenli olması nedeniyedir.

SONUÇLAR

Hançili Formasyonu AP-ÖSK'sı bitümlü kayaçlarından (bitümlü şeyl, bitümlü kilitası ve bitümlü marn) alınan 41 adet örnekte TOC miktarları %wt 0,61%wt – 13.91 arasında değişmekte olup, ortalama %wt 5.59'dur. Bu durum bize Hançili Formasyonu bitümlü kayaçlarının çok yüksek kaynak kaya potansiyeli (petrol-gaz) bulunduğuuna işaret eder. Ancak %TOC değerleri tek başına kayaçların kaynak kaya potansiyellerinin yorumlanması yeterli olmayabilir. Çünkü, kaynak kaya potansiyeli sadece petrol üretimini göstermez, aynı zamanda gaz potansiyeline de işaret eder. Örneğin kerojen tipi Tip-I ve Tip-II ise kayaç bol petrol verirken, kerojen tipi Tip-III ise bol gaz verecektir. Bu nedenle bitümlü kayaçların iyi kaynak kaya (petrol kaynak kayası) potansiyeline sahip olmaları için organik madde tiplerinin de petrol türümüne uygun olması gerekmektedir. Bu amaçla incelenen bitümlü kayaçların kerojen tiplerinin belirlenmesi için piroliz analizleri ve organik petrografik incelemeler yapılmış olup, 41 adet bitümlü örnektenden 36 adedinin kerojen tipini Tip-I ve Tip-II, 5 adet örneğin ise Tip-III kerojen tipine sahip oldukları belirlenmiştir.

Hançili Formasyonuna ait AP-ÖSK'sı bitümlü kayaç örneklerindeki ana ve iz elementlerinden özellikle V, Sr, Ni, Mo, Mn, Cu, Cr, Co, Cd, Bi, As, Ag, P, Ca, Mg, Fe, Ti ve Si elementlerinde Al ile normalize edilmiş ortalama şeyle göre zenginleşme, Zr, Zn, U, Ti, Sb, Rb, Pb, Ba, K ve Na elementlerinde ise Al ile normalize edilmiş ortalama şeyle göre tüketilme görülmüştür.

Hançili Formasyonuna ait AP-ÖSK ile Ortalama Şeyl, Karbonat Kaya, Peru Kıyısal Şelfi Sedimanları, Namibya Çamur Lensleri, Kaliforniya Körfezi Sedimanları, Akdeniz Sapropelleri (>2% TOC), Karadeniz Sapropelleri, C/T Demerara Yükselimi

Anoksik sedimanları ve C/T Gubbio Anoksik Sedimanları karşılaştırıldığında, AP-ÖSK'sı bitümlü kayaçlarında TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ve P_2O_5 ana oksit miktarlarının daha fazla bulunduğu belirlenmiştir. Bu bize adı geçen elementlerin aynı kökenden geldiklerini ve detritik kaynaklı olduklarına işaret eder.

İz elementlere bakıldığından ise Arsenik (As), Krom (Cr), Mangan (Mn), Nikel (Ni) ve Zirkon (Zr) elementlerinin AP-ÖSK'sı bitümlü kayaçlarında diğer ortamlara kıyasla daha fazla bulunduğu görülmüştür. Bunun yanında Antimon (Sb), Talyum (Tl) ve Uranyum (U) miktarlarının karşılaştırılan diğer ortamların hepsinden daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Titan (Ti), Magnezyum (Mg), Kobalt (Co) ve Mangan (Mn) elementlerine ait Element/Al değerleri diğer anoksik havzalara göre AP-ÖSK'sı bitümlü kayaçlarında daha yüksektir. Buna karşılık Kurşun (Pb), Antimon (Sb), Talyum (Tl), Uranyum (U) ve Çinko (Zn) elementlerine ait Al normalizasyon değerlerinin karşılaştırılan diğer ortamların hepsinden daha düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi 13B4343011 no'lu projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Alberdi-Genolet, M., Tocco, R., 1999, Trace metals and organic geochemistry of the achiques member 8Aptian-albian) and La Luna Formation (Cenomanian- Campaian), Venezuela, Chemical Geology, v.160,p.19-38.
- Aliyev, S., Sarı A., 2011. Biogeochemical Properties of Bituminous Deposits in the Miocene Himmetoglu Basin (Turkey). Geochemistry International, Vol. 49, No. 2, pp.170–180.
- Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Brumsack, H.J., Schlangen, S.O., 1990, Stratigraphy, Geochemistry, and Paleoceanography of Organized Carbon-Rich Cretaceous Sequences: Cretaceous Resources, events and Rhythms: Background and Plans for Research, NATO ASI Ser., Ser. C, 304, p.75-119.
- Bhatia, M.R., 1983. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. Journal of Geology 91, 611–627.
- Bhatia, M.R., Crook, K.A.W., 1986. Trace element

- characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contributions to Mineralogy and Petrology 92, 191–193.
- Brumsack, H.J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. Geologische Rundschau, 78, 851-882.
- Brumsack, H.J., 2006, The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v.232, p.344-361.
- Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. Marine Geology, 113, 67– 88.
- Cruse, A.M., Lyons, T.W., 2004, Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales, Chemical Geology, v.206, p.319-345.
- Çimen,O., Koç, Ş., Sarı, A., 2013. Rare element (REE) Geochemistry and genesis of oil shales Rare element (REE) Geochemistry and genesis of oil shales around Dağhacılar Village, Göynük-Bolu, TURKEY.around Dağhacılar Village, Göynük-Bolu, TURKEY. Oil Shale, Vol. 30, No. 3, pp419-440.
- Dean, W.E., Arthur, M.A., 1989. Iron–sulfur–carbon relationships in organic-carbon-rich sequences: I. Cretaceous Western Interior Seaway. American Journal of Science, 289, 708– 743.
- Desborough, G.A., Pitman, J. K., Huffman, Jr. C., 1976, Concentration and mineralogical residence of elements in rich oil shales of the Green River Formation, Piceance Creek basin, Colorado, and the Uinta Basin, Utah — A preliminary report, Chemical Geology, v.17, p.13-26.
- Jung, W., Knitschke, G., 1976, Kupferschiefer in the German Democratic Republic (GDR) with special reference to the Kupferschiefer deposits in the Southeastern Harz Foreland: Handbook of Stata-bound and Stratiform Ore Deposits, v.6, p. 353-406.
- Karadenizli, L., 2011, Oligocene to Pliocene palaeogeographic evolution of the Çankırı-Çorum Basin, central Anatolia, Turkey: Sedimentary Geology, v237, p.1-29.
- Koralay,D.B., Sarı,A., 2013. Redox Conditions and Metal-Organic Carbon Relations of Eocene Bituminous Shales (Veliler/Mengen-Bolu/ Turkey). Energy Sources, Part A, Volume: 35, Issue: 17, pages 1597 – 1607.
- Leventhal, J.S., Hosterman, J.W., 1982, Chemical and mineralogical analysis of devonian black-shale samples from Martin County, Kentucky; Carroll and Washington counties, Ohio; Wise County, Virginia; and Overton County, Tennessee, U.S.A., Chemical Geology, v.37, p.239-264.
- Lipinski, M., Warning, b., Brumsack, H.J., 2003, trace metal signatures of jurassic/cretaceous black shales from the norwegian Shelf and the Barents sea, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v.190, p.459-475.
- McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochemistry, Geophysics, Geosystems An Electronic Journal Of The Earth Sciences. v.2, Paper number:2000GC000109.
- McLennan, S.M., Bock, B., Hemming, S.R., Hurowitz, J.A., Lev, S.M., McDaniel, D.K., 2003. The roles of provenance and sedimentary processes in the geochemistry of sedimentary rocks. In Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments. (ed. D. R. Lentz), Geol. Assoc. Canada GEOText. St. John's, Nfld, vol. 5, pp. 1–31.
- Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 1735–1750.
- Morford, J.L., Russell, A.D., Emerson, S., 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, B.C. Marine Geology 174, 355–369.
- Mossman, D.J., Nagy, B.J., Davis, D.W., 1993, Hydrothermal alteration of organic matter in uranium ores, Elliot Lake, Canada: Implications for selected organic-rich deposits Original Research Article,Geochimica et Cosmochimica Acta, v.57, p.3251-3259.
- Nameloff, T.J., Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 2002, Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North, Geochimica et

- Cosmochimica Acta, v.66, p.1139-1158.
- Oszczepalski, S., 1989, Kupferschiefer in Southwestern Poland: Sedimentary environments, metal zoning, and ore controls: Sediment-Hosted Stratiform Copper Deposits, Geol. Assoc. Canada Special paper v.36, p.571-600.
- Özçelik, Y., Savun, C. 1993. İskilip – Osmancık – Çorum – Sungurlu arasındaki alanın jeolojik ve petrol olanakları. TPAO raporu no: 3290.
- Pehlivanlı, B.Y., Koç Ş., Sarı A., Engin H., 2014. Factors Controlling Low Uranium and Thorium Concentrations in the Çayırhan Bituminous Shales (CBS) in the Beypazarı (Ankara) area, Turkey. ACTA GEOLOGICA SINICA (English Edition). Vol. 88, No 1, pp. 248-259, Feb., 2014.
- Piper, D.Z., Perkins, R.B., 2004. A modern vs. Permian shale — the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. Chemical Geology 206, 177–197.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford. 312 pp.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984, Petroleum formation and occurrence; New York, Springer-Verlag, 299.
- Vine, J.D., Tourtelot, E.B., 1970, Geochemistry of black shale deposits – a summary report. Economic Geology, v.65, p.253-272.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds.), Physics and Chemistry of the Earth, vol. 8. Pergamon, Oxford, pp. 305– 333.
- Warning, B., Brumsack, H.J., 2000, Trace metal signatures of eastern mediterranean sapropels: Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., v.158, p.293-309.
- Zeng, R., Zhuang, X., Koukouzas, N., Xu, W., 2005, Characterization of trace elements in sulfur-rich Late Permian coals in the Heshan Coal Field, Guangxi, South China: International Journal of Coal Geology, v.61, p.87-95.