

**BATI TOROSLARDA SENOMANİYEN-TÜRONİYEN
GEÇİŞİNDEKİ ORGANİK MADDECE ZENGİN
KAYAÇLARDA İZ ELEMENT ZENGİNLEŞMESİNİN
İNCELENMESİ (ANTALYA, TÜRKİYE)**

**INVESTIGATION OF TRACE ELEMENT ENRICHMENT
IN ORGANIC MATTER RICH ROCKS IN THE
CENOMANIAN-TURONIAN TRANSITION IN WESTERN
TAURUS (ANTALYA, TURKEY)**

KÜBRA NUR ALHAN

PROF. DR. İSMAİL HAKKI DEMİREL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2022

ÖZET

BATI TOROSLARDA SENOMANIYEN-TÜRONİYEN GEÇİŞİNDEKİ ORGANİK MADDECE ZENGİN KAYAÇLARDA İZ ELEMENT ZENGİNLEŞMESİNİN İNCELENMESİ (ANTALYA, TÜRKİYE)

Kübra Nur ALHAN

Yüksek Lisans, Jeoloji Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail Hakkı DEMİREL

Kasım 2022, 138 sayfa

Senomaniyen-Türoniyen Sınır Olayı (CTBE) dönemi, başlıca önemli hidrokarbon kaynak kayaçların varlığı, organik maddece zengin siyah şeyllerde gözlenen iz element zenginleşmeleri ve Okyanusal Anoksik Olayları (OAE's) yansıtan önemli jeolojik karakteristiklere sahiptir. Batı Toroslarda yer alan Antalya Napları'nın içerdiği Çataltepe Napı, Dereköy Formasyonu CTBE siyah şeyl birimlerinden alınan 22 adet örnek içerisinde belirlenen iz element dağılımlarına göre Ag, Mo, Se, Cd, Zn, U ve V diğer elementlere göre daha yüksek zenginleşme göstermektedir. En yüksek iz element zenginleşmeleri, özellikle toplam organik karbon (TOC) içeriği yüksek örneklerde saptanmıştır. TOC açısından zengin örneklerde, yüksek konsantrasyonlarda saptanan redoks-duyarlı iz elementler (örn. Mo, U, V vb.), toplam kükürt içeriği (TS) ve TOC içeriği arasındaki pozitif ilişki, çökeltme ortamının anoksik-öksinik koşullarda olabileceğine işaret etmektedir. Dereköy Formasyonu siyah şeyl örneklerinden elde edilen maksimum TOC değeri %30,56 olup, redoks fasiyesinin değerlendirilmesinde kullanılan M_{OEF} (1,167.51), U_{EF} (152.54), ve V_{EF} (67.70) iz elementlerin zenginleşme faktörleri ile TOC güçlü kovaryasyon sergilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Senomaniyen-Türoniyen Sınırı; Siyah şeyl; Organik madde; İz elementler; Anoksik olaylar; Antalya Napları; Batı Toroslar.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TRACE ELEMENT ENRICHMENT IN ORGANIC MATTER RICH ROCKS IN THE CENOMANIAN- TURONIAN TRANSITION IN WESTERN TAURUS (ANTALYA, TURKEY)

Kübra Nur ALHAN

Master of Science, Department of Geological Engineering

Supervisor: Prof. Dr. İsmail Hakkı DEMİREL

October 2022, 138 pages

The Cenomanian-Turonian Boundary Event (CTBE) period has important geological characteristics reflecting the presence of major hydrocarbon source rocks, trace element enrichments observed in organic matter-rich black shales, and Oceanic Anoxic Events (OAE's). According to the trace element distributions determined in 22 samples taken from Çataltepe Nappe, Dereköy Formation CTBE black shale units, which are included in Antalya Nappes located in the Western Taurus, Ag, Mo, Se, Cd, Zn, U and V show higher enrichment compared to other elements. The highest trace element enrichments were determined especially in samples with high total organic carbon (TOC) content. The positive relationship between redox-sensitive trace elements (eg Mo, U, V etc.), total sulfur content (TS) and TOC content detected at high concentrations in TOC-rich samples indicates that the depositional environment may be in anoxic-euxinic conditions. The maximum TOC value obtained from the black shale samples of the Dereköy Formation is 30.56%, and the enrichment factors of Mo_{EF} (1,167.51), U_{EF} (152.54), and V_{EF} (67.70) trace elements used in the evaluation of the redox facies and TOC exhibit strong covariation.

Keywords: Cenomanian-Turonian Boundary; Black shale; Organic matter; Trace elements; Anoxic conditions; Antalya Nappes; Western Taurides.

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimden yüksek lisans eğitimime kadar olan süreçte, sahip olduğum potansiyelin farkına varmamı sağlayan, daima bana olan güveni, inancı ve sonsuz desteğiyle bu çalışmanın ortaya konmasını sağlayan değerli danışmanım Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı DEMİREL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ömrüm boyunca öğrencisi olmaktan gurur duyacak ve kendisine tüm kalbimle minnettar olacağım.

Akdeniz Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Erdal KOŞUN'a tez çalışmam kapsamında sağladıkları imkanlar ve değerli bilgileri için en özel teşekkürlerimi sunarım.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ'a tez çalışmalarına verdikleri değerli bilgiler için en özel teşekkürlerimi sunarım.

Değerli hocam Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Sayın Prof. Dr. Abidin TEMEL'e tez çalışmam kapsamında sağladıkları imkanlar, katkıları ve yüksek lisans ders dönemi boyunca aktardıkları çok değerli bilgiler için en özel teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili ailem ve dostlarıma, sonsuz destekleri ve daima yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Okyanusal Anoksik Olaylar (OAE's).....	2
1.2. Senomaniyen-Türoniyen Sınır Olayı (CTBE) ve Okyanusal Anoksik Olaylar	4
1.3. Çalışmanın Amacı	5
1.4. Çalışma Alanı	6
1.5. Önceki Çalışmalar	7
2. GENEL JEOLJİ.....	10
2.1. Bölgesel Jeoloji	10
2.2. Stratigrafi.....	12
2.2.1. Beydağları Otoktonu	12
2.2.2. Antalya Napları	13
2.2.2.1. Çataltepe Napı (Alt Antalya Napı).....	13
2.2.2.2. Alakırçay Napı (Orta Antalya Napı)	18
2.2.2.3. Tahtalıdağ Napı	19
2.2.2.4. Tekirova Ofiyolit Napı	19
2.2.3. Örtü Kayaçları	19
2.3. Alt Antalya Napları Dereköy Formasyonu Litolojik Özellikleri	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Mineralojik Çalışmalar.....	25

3.1.1. XRD Tüm Kayaç Analizi ve Tanımlamaları	25
3.1.2. XRD Kil Fraksiyonu Çekimleri	25
3.2. Jeokimya Analizleri	25
3.2.1. ICP-OES Analizi.....	25
3.2.2. ICP-MS Analizi	26
3.3. Organik Jeokimya Analizleri	28
3.3.1. Toplam Organik Karbon (%TOC) Analizi	28
3.3.2. Rock-Eval Piroliz Analizi ve Parametreleri.....	32
3.3.2.1. Rock-Eval Piroliz Analizinden Elde Edilen Parametreler	35
3.4. Toplam Kükürt İçeriği (%TS) Analizi.....	37
3.5. Organik Petrografi İncelemeleri	37
4. ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	38
4.1. Dereköy Formasyonu Mineralojik Bulgular.....	38
4.1.1 Dereköy Formasyonu XRD Tüm Kayaç Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri.....	38
4.1.1.1. Dereköy-I stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi	39
4.1.1.2. Dereköy-II stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi	40
4.1.1.3. Dereköy-III stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi.....	40
4.1.1.4. Dereköy-V stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi.....	41
4.1.1.5. Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi.....	41
4.1.1.6. Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi	43
4.1.2 Dereköy Formasyonu XRD Kil Fraksiyonu Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri.....	45
4.1.2.1. Dereköy-I stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirme.....	46
4.1.2.2. Dereköy-II stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirme.....	46
4.1.2.3. Dereköy-III stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirme	47
4.1.2.4. Dereköy-V ölçülü stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirme ...	48
4.1.2.5. Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirme	48
4.1.2.6. Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirme ..	49
4.1.3 İllit Kristalinitesi (IC)	52
4.2. Dereköy Formasyonu ICP-OES Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri.....	55
4.2.1. Majör-Element Oksitler	55

4.3. Dereköy Formasyonu ICP-MS Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri.....	56
4.3.1. Element/Alüminyum Normalizasyonları	60
4.3.2. Dereköy Formasyonu Majör Element Zenginleşmeleri	60
4.3.3. Dereköy Formasyonu İz Element Zenginleşmeleri.....	62
4.4. Dereköy Formasyonu Toplam Organik Karbon (%TOC) Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri.....	71
4.5. Dereköy Formasyonu Rock-Eval Piroliz Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri ..	73
4.5.1. S ₁ , S ₂ ve S ₃ Pik Değerleri	73
4.5.2. Tmax (°C) Değerleri	75
4.5.3. Hidrojen İndeksi (HI).....	76
4.5.4. Oksijen İndeksi (OI)	77
4.5.5. Üretim İndeksi (PI)	78
4.6. Dereköy Formasyonu Toplam Kükürt İçeriği (%TS) Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri.....	81
4.7. Dereköy Formasyonu Organik Petrografi Değerlendirmeleri.....	86
5. İZ ELEMENT VE ORGANİK MADDE ZENGİNLEŞMESİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRME.....	90
5.1. İz Element Zenginleşmeleri	90
5.1.1. İz Element ve Organik Madde Arasındaki İlişki.....	91
5.1.2. İz Element ve Organik Madde Birikimini Kontrol Eden Faktörler	92
5.2. Dereköy Formasyonu Kaynak, Paleoortam ve Paleoredoks, Paleoiklim, Paleosalinite ve Paleöüretkenlik Koşullarının Değerlendirmeleri	93
5.2.1. Dereköy Formasyonu Siyah Şeylleri Kaynak Analizleri	93
5.2.2. Dereköy Formasyonu Çökelme Ortamının Paleoortam ve Paleoredoks Koşulları.....	100
5.2.3. Dereköy Formasyonu Paleoiklim Koşulları	113
5.2.4. Dereköy Formasyonu Paleosalinite Koşulları.....	114
5.2.5. Dereköy Formasyonu Paleöüretkenlik Koşulları	116
6. SONUÇLAR	118
7. KAYNAKLAR.....	123
EKLER	137

EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	137
ÖZGEÇMİŞ.....	138

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1.1.** Apsiyen-Albiyen ve Senomaniyen-Türoniyen dönemlerinde gözlenen “Okyanusal Anoksik Olaylar” ve Kretase transgresyonu (Schlanger ve Jenkyns, 1976’dan değiştirilmiştir).....3
- Şekil 1.2.** Kretase dönemi boyunca Erken Atlantik Okyanusu’nda anoksik çökeltme ortamlarının dağılımı (Tissot ve ark., 1984; Bordenave, 1993’ten değiştirilmiştir). 5
- Şekil 1.3.** Çalışma alanının yer bulduru haritası (Google Earth, Erişim Tarihi 07.11.2022).....7
- Şekil 2.1.** Batı Türkiye’de Antalya Körfezi batısında yer alan inceleme alanını gösteren şematik harita (Şenel, 1997 b,c’den değiştirilmiştir; Yurtsever, 2003’ten değiştirilmiştir)..... 11
- Şekil 2.2.** Beydağları Otoktonu’nun genelleştirilmiş stratigrafik kesiti (Şenel, 1997; 2010’dan alınmıştır). 14
- Şekil 2.3.** Çalışma alanında yer alan otokton (Beydağları Otoktonu) ve allokton (Antalya Napları, Yeşilbarak Napı ve Likya Napları) kayaç birimlerinin genelleştirilmiş stratigrafi kesitleri (Şenel, 1997; 2010; Yurtsever,2003’ten alınmıştır). 15
- Şekil 2.4.** Batı Toroslar bölgesinin tektono-stratigrafik kolon kesitinin gösterimi (Demirel ve ark., 2004’ten alınmıştır)..... 16
- Şekil 2.5.** Dereköy Formasyonu genel görünümü (Dereköy girişi)..... 17
- Şekil 2.6.** Dereköy Formasyonu Dereköy-IV stratigrafi kesitinde (örnekleme yapılmamıştır) gözlenen, jeolojik olarak süreklilik göstermeyen, eğim yönleri son derece değişken kuvars kumtaşı (çörtlü) ve şeyl birimleri..... 18
- Şekil 2.7.** Dereköy Formasyonu, Dereköy-I stratigrafi kesitinde gözlenen çörtlü kumtaşı ve şeyl araldanması. (a) genel görünüm, (b) detaylı görünüm.20
- Şekil 2.8.** Dereköy Formasyonu Dereköy-II stratigrafi kesitinde gözlenen kuvars kumtaşı (çörtlü) ve ince tabakalı silisli şeyl araldanması.....20
- Şekil 2.9.** Dereköy Formasyonu Dereköy-III stratigrafi kesitinde gözlenen tabakalı çörtlü kumtaşları.....21

Şekil 2.10.	Dereköy Formasyonu Dereköy-IV stratigrafi kesitinde (örnekleme yapılmamıştır) gözlenen, eğim yönleri son derece değişken kuvars kumtaşı (çörtlü) ve şeyl birimleri.	21
Şekil 2.11.	Dereköy Formasyonu Dereköy-V stratigrafi kesitinde gözlenen kuvars kumtaşı tabakalanması ve slump yapıları.	22
Şekil 2.12.	Dereköy Formasyonu Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitinde gözlenen kuvars kumtaşı, kumtaşı ve şeyl araldanması.	22
Şekil 2.13.	Dereköy Formasyonu Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitinde gözlenen faylanma ve kuvars kumtaşı-kumtaşı şeyl araldanması.	23
Şekil 3.1.	Bir ICP-MS analizinin basitleştirilmiş aletsel bileşenleri (Thomas, 2004'ten değiştirilmiştir).	26
Şekil 3.2.	ICP-MS analizinde örnek girişinin prensipleri (Ammann, 2007'den değiştirilmiştir).	27
Şekil 3.3.	Toplam Organik Karbon (%TOC) ölçümü (Curiale, 2017'den değiştirilmiştir).	29
Şekil 3.4.	Piroliz analiz döngüsü ve piroliz yöntemiyle elde edilen bir kayıt örneği, petrol arama uygulaması (Espitalié ve ark., 1977; Tissot ve Welte, 1984'ten değiştirilmiştir).	34
Şekil 4.1.	Dereköy Formasyonu Dereköy-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.	39
Şekil 4.2.	Dereköy Formasyonu Dereköy-II stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.	40
Şekil 4.3.	Dereköy Formasyonu Dereköy-III stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.	40
Şekil 4.4.	Dereköy Formasyonu Dereköy-V stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.	41
Şekil 4.5.	Dereköy Formasyonu Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.	42
Şekil 4.6.	Dereköy Formasyonu Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.	43
Şekil 4.7.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyllerinden alınan örneklerin mineral yüzde bolluk değerleri ile TOC değerlerine ait grafiksel gösterim.	44

Şekil 4.8.	Dereköy Formasyonu Dereköy-I stratigrafi kesitini temsilen 3 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.	46
Şekil 4.9.	Dereköy Formasyonu Dereköy-II stratigrafi kesitini temsilen 1 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.	47
Şekil 4.10.	Dereköy Formasyonu Dereköy-III stratigrafi kesitini temsilen 2 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.	47
Şekil 4.11.	Dereköy Formasyonu Dereköy-V stratigrafi kesitini temsilen 2 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.	48
Şekil 4.12.	Dereköy Formasyonu Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitini temsilen 3 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.	49
Şekil 4.13.	Dereköy Formasyonu Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitini temsilen 1 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.	49
Şekil 4.14.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyllerinden alınan örneklerinin kil mineralleri yüzde bolluk değerlerine ait grafiksel gösterim.	51
Şekil 4.15.	Sıcaklık, hidrokarbon oluşumu, diyajenez, kaynak kayaç olgunluğu (vitrit yansıması) ile illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinde oluşan değişiklikler arasındaki genelleştirilmiş ilişki. (Foscolos ve ark. (1976); Hoffman ve Hower (1979); Waples (1980); Tissot ve Welte (1984)'ten özetlenmiştir; Jiang (2012)'den değiştirilmiştir).	54
Şekil 4.16.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyl birimlerinin ortalama şeyl değerlerine göre (Wedepohl, 1971) TOC ve iz elementlerin zenginleşme faktörleri (EF ortalama şeyl=1'de çizilen yatay çizgi, elementlerin zenginleşmesini veya tükenmesini vurgulamak için çizilmiştir).	63
Şekil 4.17.	Dereköy Formasyonu'na ait örneklerin TOC (%) değerlerine ait histogram grafiği.	71
Şekil 4.18.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen siyah şeyllerini temsilen alınan 6 adet örneğin %TOC değerlerine karşılık Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen S ₂ pik değerleri, regresyon doğrusu, doğru eşitliği ve korelasyon katsayısının gösterimi.	74
Şekil 4.19.	Dereköy-0302, Dereköy-0501 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerine ait HI-Tmax diyagramı (Espitalié ve ark., 1984'ten değiştirilmiştir).	77

Şekil 4.20.	Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerine ait HI-OI değerlerini gösteren kerojen sınıflandırma grafiği (Peters, 1986'dan değiştirilmiştir).	79
Şekil 4.21.	Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin; (a) OI-TOC değerleri ile oluşturulan korelasyon grafiği, (b) OI-Tmax değerleri ile oluşturulan korelasyon grafiği.....	80
Şekil 4.22.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Turoniyen siyah şeyl örneklerinden Tmax (°C) ile üretim indeksine ait çapraz grafik (Shojeb ve ark., 2022'den değiştirilmiştir).....	81
Şekil 4.23.	Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin TOC ve TS değerlerinin karşılaştırılması.....	84
Şekil 4.24.	Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerine ait Toplam Organik Karbon (%TOC), Toplam Kükürt (%TS) ve Rock-Eval Piroliz analizinden elde edilen parametrelere ait grafik gösterimi.....	85
Şekil 4.25.	Eski sedimanter kayalarda dağılım gösteren organik maddenin bileşimi (Tissot ve Welte, 1984'ten değiştirilmiştir).	87
Şekil 4.26.	Dereköy-0301 örneğine ait üstten aydınlatmalı parlak kesit optik mikroskop görüntüleri.....	88
Şekil 4.27.	Dereköy-0301 kodlu örneğe ait optik mikroskop görüntüleri. (a) normal ışıkta (çekilmiştir 100µm), (b) normal ışıkta çekilmiştir (20 µm), (c) floresans ışıkta çekilmiştir (20 µm).	89
Şekil 4.28.	Dereköy-0301 kodlu örneğe ait optik mikroskop görüntüleri. (a) normal ışıkta çekilmiştir, (b) floresans ışıkta çekilmiştir.	89
Şekil 5.1.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Turoniyen siyah şeyl örneklerinin Al ₂ O ₃ ve diğer majör-element oksitleri ile korelasyon diyagramları. (a) SiO ₂ -Al ₂ O ₃ korelasyon diyagramı; (b) Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ korelasyon diyagramı; (c) TiO ₂ - Al ₂ O ₃ korelasyon diyagramı; (d) Na ₂ O-Al ₂ O ₃ korelasyon diyagramı; (e) K ₂ O-Al ₂ O ₃ korelasyon diyagramı; (f) CaO-Al ₂ O ₃ korelasyon diyagramı; (g) MgO-Al ₂ O ₃ korelasyon diyagramı.....	97

Şekil 5.2.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyllerinden alınan örneklerin toplam organik karbon (%TOC) içeriği ve majör-element oksit içeriklerinin grafiksel gösterimi.	99
Şekil 5.3.	Çökelme ortamlarının redoks sınıflaması (Tyson ve Pearson, 1991; Tribovillard ve ark., 2006'dan değiştirilmiştir).....	100
Şekil 5.4.	Çökelme ortamının redoks durumunun bir fonksiyonu olarak Ni, Cu, Mo, U ve V'nin şematik davranışı (Algeo ve Maynard, 2004; Tribovillard ve ark., 2006'dan değiştirilmiştir).....	102
Şekil 5.5.	Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait TOC değerleri ile paleoredoks belirteçleri olarak kullanılan iz elementlerin korelasyon grafikleri. (a) Molibden (EF) ile %TOC korelasyonu; (b) Uranyum (EF) ile %TOC korelasyonu; (c) Vanadyum (EF) ile %TOC korelasyonu.....	103
Şekil 5.6.	Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyllerinin çökelme ortamını gösteren, Vanadyum (ppm) ve Nikel (ppm) çapraz grafiği (Galarraga ve ark., 2008'den değiştirilmiştir).....	104
Şekil 5.7.	Dereköy Formasyonu'ndan alınan 22 adet örneğin V/(V+Ni) ile V/Cr oranlarının çapraz diyagramı (Zou ve ark., 2021'den değiştirilmiştir).....	110
Şekil 5.8.	Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örnekleri ne ait %TOC içeriği ve paleoredoks temsilcilerinin (V/Sc, V/Cr, V/Ni, Ni/Co, V/(V+Ni), Th/U, U/Th) grafiksel gösterimi.....	111
Şekil 5.9.	Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin SiO ₂ ve SiO ₂ -Al ₂ O ₃ +K ₂ O+Na ₂ O değerlerinin oranları ile oluşturulan paleoiklim ayırım diyagramı (Suttner ve Dutta, 1986; Roy ve Roser, 2013; Doner ve ark., 2019'dan değiştirilmiştir).....	114
Şekil 5.10.	Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin V/Ni oranlarına karşılık Sr/Ba oranları ile oluşturulan paleosalinite diyagramı (Jia ve ark., 2013; Azlan ve ark., 2022'den değiştirilmiştir).....	115
Şekil 5.11.	Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin Toplam Organik Karbon (%TOC) değerlerine karşılık, paleoüretkenlik temsilcisi olan P/Ti oranlarının grafiksel gösterimi.....	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	TOC ve Rock-Eval Piroliz analizinden elde edilen parametreler ve tanımları (Jarvie, 1991).....	29
Çizelge 3.2.	TOC _o değerlerine bağlı olarak düzenlenmiş olan kaynak kayaç potansiyeli açıklamaları (Hunt, 1996).	30
Çizelge 3.3.	Toplam organik karbon değerlerine bağlı olarak ifade edilen kaynak kayaç sınıflandırması (Tissot ve Welte, 1984).	31
Çizelge 3.4.	Toplam organik karbon sınıflaması (Jarvie, 1991).....	31
Çizelge 3.5.	Peters (1986)'e göre kaynak kayaç üretim potansiyelini tanımlayan jeokimyasal parametreler.	33
Çizelge 3.6.	Olgun olmayan kaynak kayalar için TOC ve Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen S ₁ ve S ₂ parametrelerinin sınır değerlerine karşılık gelen kaynak kaya potansiyeli (Peters ve Cassa, 1994).	33
Çizelge 3.7.	Espitalié ve ark. (1984)'e göre S ₂ değer aralıkları ve kaynak kayaç potansiyeli.....	35
Çizelge 3.8.	Peters (1986)'a göre üretilen hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler.	36
Çizelge 4.1.	Dereköy Formasyonu'ndan alınan 22 adet örneğin XRD tüm kayaç analizinden elde edilen minerallerin yüzde bolluk dağılımı.	38
Çizelge 4.3.	Yang ve Hesse (1991) İllit Kristalinite İndeksi (IC) değerleri ve tanımlandıkları diyajenetik zonların gösterimi.	53
Çizelge 4.4.	Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin toplam organik karbon (%TOC) ve majör-element oksit içerikleri.	56
Çizelge 4.5.	Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitlerinden alınan örneklere ait toplam organik karbon (%TOC), majör element içerikleri ve ortalama şeyl değerleri (Wedepohl, 1991).....	57
Çizelge 4.6.	Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitlerinden alınan örneklere ait toplam organik karbon (%TOC), iz element içerikleri ve ortalama şeyl değerleri (Wedepohl, 1991).	58

Çizelge 4.6. (devam ediyor).....	59
Çizelge 4.7. Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitlerinden alınan örneklere ait majör elementlerin zenginleşme faktörleri.....	68
Çizelge 4.8. Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitlerinden alınan örneklere ait iz elementlerin zenginleşme faktörleri.....	69
Çizelge 4.9. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerine ait Toplam Organik Karbon (%TOC) ve Rock-Eval Piroliz analizi sonuçları ve elde edilen parametreler.	72
Çizelge 4.10. Clementz ve ark. (1979)'a göre S_2/S_3 oranı değer aralıkları ve kerojen tipi sınıflandırması.....	75
Çizelge 4.11. Tmax (°C) sıcaklık değerlerine karşılık gelen kaynak kaya olgunlaşma dereceleri (Espitalié ve ark., 1984).....	76
Çizelge 4.12. Hidrojen İndeksi değerlerine karşılık gelen kerojen tipleri (Jones, 1984).....	76
Çizelge 4.13. Termal olgunluk seviyelerini gösteren ısısal olgunluk ve üretim indeksi değer aralıkları (Peters ve Cassa,1994'ten alınmıştır).	80
Çizelge 4.14. Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin Toplam Kükürt ve Toplam Karbon değerleri.	82
Çizelge 4.15. Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin Toplam Organik Karbon (%TOC), Toplam Kükürt (%TS) ve Rock-Eval Piroliz analizlerinden elde edilen parametrelerine ait değerler.....	83
Çizelge 5.1. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyl örneklerinin majör-element oksit oranları.....	95
Çizelge 5.2. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait TOC değerleri ve Mo, U, V iz elementlerine ait zenginleşme faktörleri.	102
Çizelge 5.3. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen siyah şeyl örneklerine ait iz/majör element konsantrasyonları, iz elementlerin birbirleri ve majör elementler ile oranları.....	106
Çizelge 5.3. (devam ediyor)	107
Çizelge 5.3. (devam ediyor)	108

Çizelge 5.3. (devam ediyor).....	109
Çizelge 5.4. Dereköy Formasyonu siyah şeylleri, CTBE siyah şeylleri, Norveç siyah şeylleri ve “ortalama şeyllerin” ^a , toplam organik karbon (TOC), kükürt, eser elementler ve element/Al oranlarının ortalama ve maksimum (parantez içerisinde) içeriğinin karşılaştırılması (Lipinski ve ark. 2003’ten alınmıştır).	112

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

S ₁	Rock-Eval piroliz analizi S ₁ piki
S ₂	Rock-Eval piroliz analizi S ₂ piki
S ₃	Rock-Eval piroliz analizi S ₃ piki
S ₄	Rock-Eval piroliz analizi S ₄ piki
R ₀	Vitrinit yansıma
µm	Mikrometre
km ²	Kilometrekare
mg	Miligram
gr/cm ³	Gram/santimetreküp
t HC/m ²	Ton hidrokarbon/metrekare
mA	Miliamper
Å	Ångström

Kısaltmalar

OAE's	Okyanusal anoksik olaylar (<i>oceanic anoxic events</i>)
OAE1	Apsiyen-Albiyen okyanusal anoksik olayları
OAE2	Senomaniyen-Türoniyen okyanusal anoksik olayları
CTBE	Senomaniyen-Türoniyen Sınır Olayı (Cenomanian-Turonian Boundary Event)
K/T	Kretase-Tersiyer sınırı
OMZ	Oksijen minimum zonu
TOC (wt%)	Toplam organik karbon içeriği (yüzde ağırlık)
TS (wt%)	Toplam kükürt içeriği (yüzde ağırlık)
OI	Rock-Eval piroliz analizi oksijen indeksi
HI	Rock-Eval piroliz analizi hidrojen indeksi

Kısaltmalar

PI	Rock-Eval piroliz analizi üretim indeksi
HI/OI	Hidrojen indeksi değerlerinin oksijen indeksi değerlerine oranı
Tmax (°C)	Isısal olgunlaşma indeksi
H/C	Atomik hidrojen/karbon oranı
O/C	Atomik oksijen/karbon oranı
H/O	Atomik hidrojen/oksijen oranı
S ₂ /S ₃	Rock-Eval piroliz analizi S ₂ pikinin S ₃ pikine oranı
HC	Hidrokarbon
NSO	Azot, kükürt ve oksijen içeriği
SPI	Kaynak potansiyeli indeksi (<i>source potential index</i>)
IC	İllit kristalinitesi
SR	İllit keskinlik oranı (<i>sharpness ratio</i>)
I-S	İllit-Simektit karışık katmanlı kil minerali
cf.	Karşılaştırınız
vb.	ve benzeri
bkz.	Bakınız
my	Milyon yıl
ppm	Milyonda bir (parts per million)
ppb	Trilyonda bir (parts per billion)
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectroscopy)
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)
XRD	X-ışını Difraktometresi (X-ray Diffraction)
DL	Dedeksiyon Limiti

1. GİRİŞ

Uluslararası stratejik bir öneme sahip olan petrolün keşfi, milattan önceki dönemlere dayanmaktadır. Latince kökene sahip olan “petrol” kelimesi, petra (taş) ve oleum (yağ) kelimelerinden meydana gelmektedir. Petrol, yeryüzünde doğal olarak oluşan gaz, sıvı ve katı hidrokarbonların ve hidrokarbon olmayanların kompleks bir karışımı (Magoon ve Dow, 1994, Bölüm 1) olarak bilinmekle beraber, “hidrokarbon” terimi, ham petrol ve doğal gazı belirtmek için petrol endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Peters ve Cassa, 1994). İnsanoğlu, milattan önce 3800’lerin başında bazı petrol türlerinin oluşumunu ve kullanımını bilmekte (Rossini, 1960; Hunt ve ark., 2002) ve çatlaklar, fay hatları vb. oluşumlar sayesinde yeryüzüne sızan ham petrolü, birçok ihtiyaçlarını karşılamak üzere kullanmışlardır (Hassan, 2013). İnsanların petrolü, suyun istenmeyen yerlere girmesini önlemek, yapışkan özelliğe sahip olması nedeniyle nesnelere birbirine bağlamak gibi farklı amaçlarla da kullandıkları bilinmektedir.

19. yüzyılda hidrokarbon

19. yüzyılda ilk sanayi toplumlarında aydınlanma (lamba yakıtı) amacı ile balina yağı yaygın olarak kullanılmaktaydı. Lamba yakıtının ana kaynağı olan balina yağının elde edilmesinde başlayan sıkıntılar neticesinde yeni bir kaynağa ihtiyaç duyulmuş (Fagan, 1991), sanayi devrimi ile birlikte artan enerji ihtiyacı karşısında balina yağı ve kömürden elde edilen enerji yetersiz kalmıştır. Petrol endüstrisinin ticari gelişimi sonucunda petrol, kısa sürede diğer enerji kaynaklarını geride bırakarak en çok talep edilen enerji kaynağı haline gelmiş ve 20. yüzyılda dünya sanayisinde yeni bir dönemin başlamasına sebep olmuştur. 1858 yılında Kuzey Amerika’da Kanada Ontario, Oilsprings’de ilk petrol keşfi ve üretimi gerçekleştirilmiştir (Hunt ve ark., 2002). Ancak, petrol üretimi amacıyla açılan ilk petrol kuyusu 1859 yılında Edwin Drake tarafından Pensilvanya’da inşa edilmiştir. 1859’da Drake kuyusunun başarısından sonra ABD petrol endüstrisi hareketlenmiş, üretimle birlikte petrol ve petrol jeokimyası araştırmaları önem kazanmıştır. Drake’in, petrol üretiminde yeni bir yöntem öncülük etmesi, petrol tarihinde büyük bir adım olmuş ve kısa sürede bu başarıyı takiben birçok kısa sürede bu başarıyı takiben birçok kuyunun açılmasına sebebiyet vermiştir (Soeder, 2020). Drake kuyusu, 69,5 ft (21,2 m) derinlikten yaklaşık 25 varil/gün üretim yapmıştır (Rossini, 1960; Hunt ve ark., 2002). Drake’in keşfinden sadece 15 ay sonra, kuzey Pensilvanya’daki Creek Vadisi’nde petrol

üretmek üzere beş kuyu daha açılmıştır (Hassan, 2013). Bu yeni üretim şekli sayesinde ABD petrol endüstrisinin petrol üretimi ciddi bir oranda artış göstererek 1970 yılında maksimum 9,6 milyon varil/gün'e ulaşmayı başarmıştır (Hunt ve ark., 2002).

20. ve 21. yüzyılda hidrokarbon

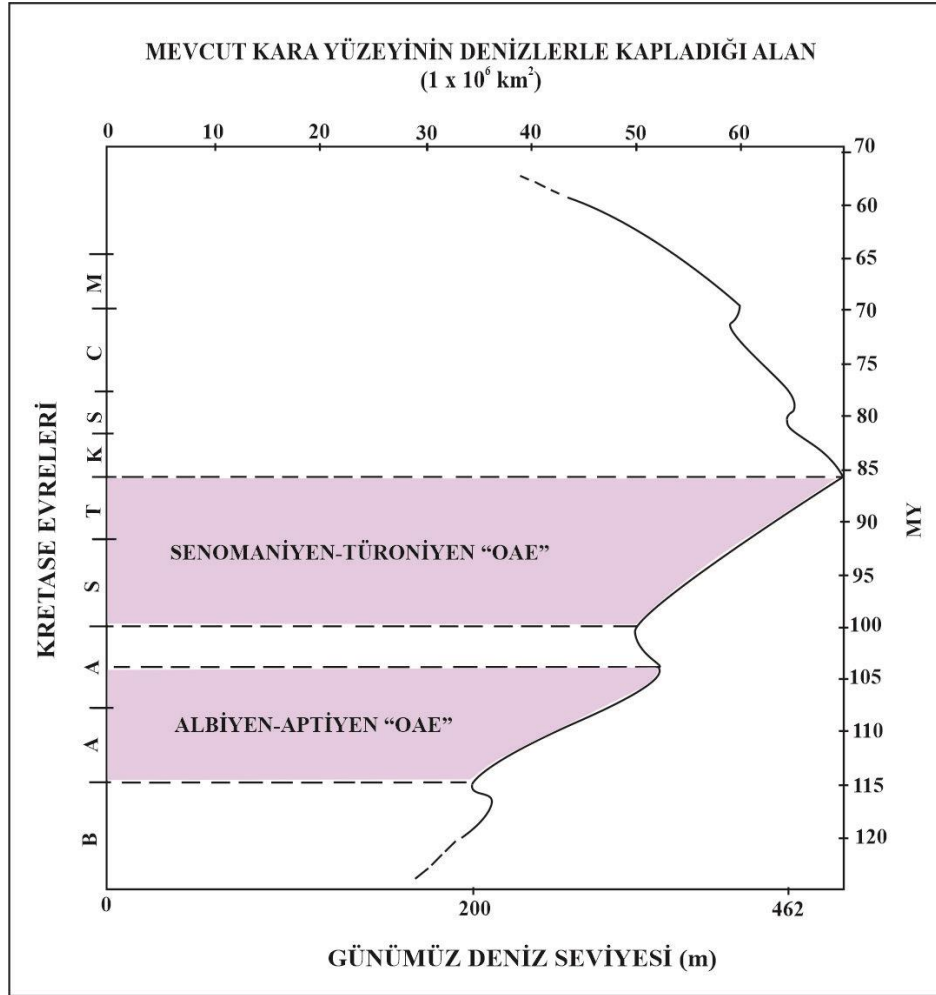
Petrol yataklarını keşfetme amacı ile 1929 yılında ilk yüzey araştırmalarında jeokimyasal yöntemler kullanılmaya başlanmıştır (Hunt ve ark., 2002). Durand (2003), 1960'ların, petrolün insanlık tarihi için ana enerji kaynağı haline geldiği petrol çağına giriş yılı olduğunu ifade etmiştir. Gaz kromatografisinin ticari olarak temin edilebilir hale gelmesiyle ham petrol içerisinde yer alan birçok organik bileşik türü tanımlanabilir hale gelmiştir (Hunt ve ark., 2002). 1964 yılında petrol oluşumu ve kökenini anlamak, petrol-kayaç/petrol-petrol korelasyonlarının yapılmasında büyük öneme sahip biyobelirteç konsepti geliştirilmiştir (Hunt ve ark., 2002). 1965-1985 yılları arası son derece verimli olup; bu dönemde petrol ve doğalgaz sahalarının oluşum mekanizmaları aydınlatılmış ve petrolün organik kökenine tanıklık eden birçok biyobelirteç tespit edilmiştir (Durand, 2003). 1977 yılında Rock-Eval piroliz yönteminin geliştirilmesi ve kullanılmaya başlanmasıyla birlikte bu analiz, petrol jeokimyasında temel bir analitik araç haline gelmiştir. Rock-Eval piroliz yöntemi kaynak kayaç karakterizasyonu ve değerlendirmeleri için standart haline gelmiş bir analiz çeşididir (Espitalié ve ark., 1977; Hunt ve ark., 2002).

Son 100 yıldır petrolün, global sanayinin gelişiminde bulunduğu katkılar göz önüne alındığında, modern dünyanın temel yapıtaşlarından biri olarak, hayatlarımızı dönüştürüp şekillendiren önemli bir enerji kaynağı olmuştur.

1.1. Okyanusal Anoksik Olaylar (OAE's)

Schlanger ve Jenkyns (1976), okyanus platoları ve havzaları, kıta kenarları ve sahanlıklar dahil olmak üzere çeşitli paleo-batimetrik ortamlarda oluşmuş olan organik karbon açısından zengin sedimanların yaygın birikimini "Okyanusal Anoksik Olaylar (OAE)" olarak tanımlamışlardır. Apsiyen-Albiyen (OAE1) ve Senomaniyen-Türoniyen (OAE2) dönemleri olmak üzere, Orta Kretase döneminde gözlenmiş iki ana "Okyanusal Anoksik Olay" mevcuttur (Şekil 1.1). Okyanusal anoksik olaylar, önemli iki majör jeolojik faktörlerin ve iklimsel koşullar arası etkileşimlerin sonucu olarak oluştuğu öne sürülmüştür. Epikontinental ve marjinal denizel alanları ve hacim artışına sebep olan ve

ayrıca organik karbon üretiminin artışını teşvik eden Geç Kretase transgresyonu önemli ana jeolojik faktörlerdir. Bu jeolojik faktörlere ek olarak, dünya okyanusuna soğuk oksijenli taban suyu arzını azaltan eşit bir küresel iklimin varlığıdır (Schlanger ve Jenkyns, 1976).



Şekil 1.1. Apsiyen-Albiyen ve Senomaniyen-Türoniyen dönemlerinde gözlenen “Okyanusal Anoksik Olaylar” ve Kretase transgresyonu (Schlanger ve Jenkyns, 1976’dan değiştirilmiştir).

Senomaniyen-Türoniyen Sınır Olayı (CTBE = OAE 2; yaklaşık 93.5 Ma) en iyi çalışılan ve en yaygın okyanusal anoksik olaylardan biridir. Özellikle yaygın bir şekilde gözlenen organik maddece zengin siyah şeyllere verilebilecek en iyi örneklerden birisi CTBE siyah şeylleridir. CTBE siyah şeylleri, organik maddece zengin olmasının yanı sıra, anoksik

koşullar altında esas olarak deniz suyundan kaynaklanan iz metal zenginleşmesiyle de dikkat çekmektedir (Brumsack, 1980).

CTBE, ardışık tabakalı laminalı siyah şeyller, koyu renkli, organik madde açısından zengin marnlar ve marnlı kireçtaşlarından oluşan sedimanlar tarafından temsil edilmektedir (Erbacher ve ark., 2007; Hetzel ve ark., 2011). Brumsack (2006), jeokimyasal verilere göre, CTBE siyah şeyllerinin yaygın oluşumu için ana tetikleyici faktörün, volkanik aktivitedeki artış ve Kretase boyunca ilişkili CO₂ girdisi olduğunu ileri sürmüştür. Siyah şeyller, petrol yatakları için başlıca kaynak kayaçlardır, genellikle ekonomik olarak önemli fosfat yatakları içerirler ve potansiyel olarak yüksek derecede toksik olan çeşitli iz elementleri barındırabilirler (Piper ve Calvert, 2009).

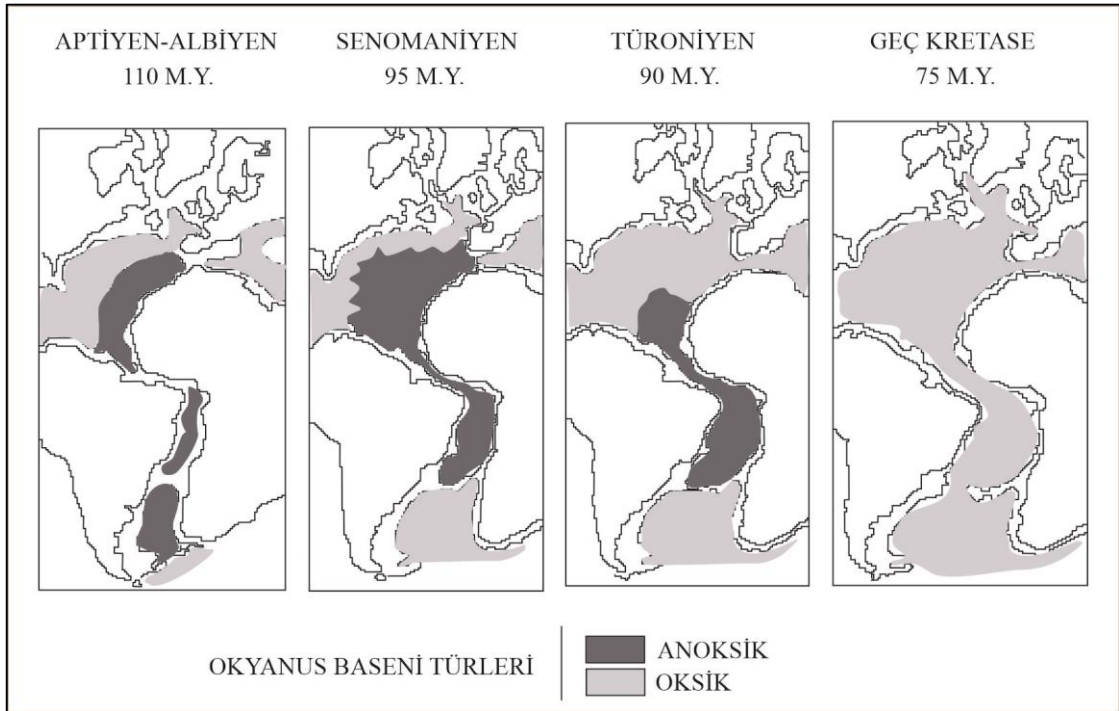
1.2. Senomaniyen-Türoniyen Sınır Olayı (CTBE) ve Okyanusal Anoksik Olaylar

Hidrokarbon kaynak kayaçların çeşitliliği ve bolluğu, jeolojik zaman boyunca Geç Proterozoyik'ten Geç Mezozoyik ve Tersiyer'e kadar artış göstermesi yaygın bir görüştür. Ayrıca Apsiyen'den günümüze kadar olan jeolojik süreç göz önüne alındığında, dünyanın orijinal hidrokarbon rezervlerinin %80'inden fazlası üretilmiştir (Klemme ve Ulmishek, 1991).

Orta ve Geç Kretase denizleri, günümüz okyanuslarına ve denizlerine göre düşük oksijen içeriği ile karakterize edilmiştir (Şekil 1.2) (Jenkyns, 1980). Kademeli olarak ilerleyen ve Türoniyen zamanında maksimuma ulaşan transgresyon sonucunda Orta Kretase sedimantasyonu meydana gelmiştir (Klemme ve Ulmishek, 1991). Denizel ortamlarda gözlenen düşük oksijen içeriği anoksik koşullara işaret etmektedir. Düşük oksijen içeriğiyle bilinen Orta Kretase dönemi, organik karbon ve iz elementler açısından zengin sedimanlar ve hidrokarbon oluşumlarına ev sahipliği yapan potansiyel kaynak kayaçların varlığıyla bilinmektedir. Birçok araştırmacı, bu zenginleşmelere sebep olan sedimantasyon süreçlerinin anlaşılması için dönemin paleocoğrafya, paleookyanus, paleoklim ve paleoredoks koşullarına dikkat çekmiştir.

Organik karbon açısından zengin sedimanlar, küresel olarak Aptiyen-Albiyen ve Senomaniyen-Türoniyen yaşlı pelajik sedimanter birimlerde gelişmiştir (Schlanger ve Jenkyns, 1976). Başlıca fotosentez olayı, organik karbon varlığının temelini oluşturmaktadır. Sedimanlar içerisinde gözlenen organik karbon zenginleşmesi, çökeltme

ortamındaki yüksek birincil biyolojik üretimlilik ve organik maddenin korunumu ile doğrudan ilişkilidir. Senomaniyen-Türoniyen sınırında organik karbon bakımından zengin çökellerin birikmesi, yüksek üretimlilik ve korunma olaylarının neden olduğu önemli bir çevresel değişikliği yansıtmaktadır (Arthur ve Premoli Silva, 1982; Yurtsever ve ark., 2003). Bu organik karbon zengini sedimanların, gelişmiş biyo-üretimlilik ve anoksik koşullar sırasında organik maddenin daha iyi korunması veya her ikisinin kombinasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Arthur ve ark., 1987, 1988; Schlanger ve ark., 1987; Hetzel ve ark., 2011).



Şekil 1.2. Kretase dönemi boyunca Erken Atlantik Okyanusu'nda anoksik çökeltme ortamlarının dağılımı (Tissot ve ark., 1984; Bordenave, 1993'ten değiştirilmiştir).

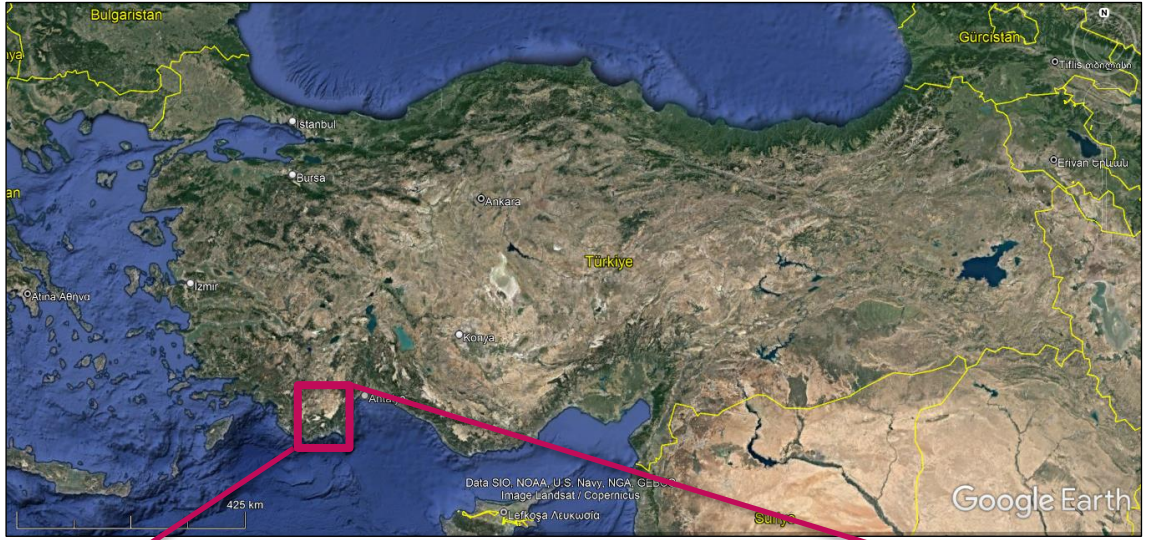
1.3. Çalışmanın Amacı

Dünyada birçok farklı lokasyonda gözlenen CTBE birimleri, organik maddece zengin siyah şeyllerin birikimi, hidrokarbon kaynak kayaç oluşumları ve iz element zenginleşmeleriyle öne çıkan önemli bir anoksik dönem olarak bilinmektedir. CTBE siyah şeyl birimlerinin, organik madde ve iz element bakımından zenginleşmesinin ve anoksik ortam koşulları ile aralarındaki ilişkinin açıklanması amacıyla, Antalya Napları'nın içerdiği, Çataltepe Napı'nın kapsadığı, Dereköy Formasyonu siyah şeyl

birimleri incelenmiştir. Dereköy Formasyonu'nu temsilen 6 adet stratigrafik kesit incelemesi yapılmış ve 22 adet örnek üzerinde iz element zenginleşmeleri ve hidrokarbon kaynak kayaç potansiyeli incelenerek paleoredoks, paleoiklim paleoüretimlilik ve paleosalinite koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca tez kapsamında, potansiyel hidrokarbon kaynak kayaç özellikleri daha önce araştırılan Dereköy ve Büyükalan bölgelerinde (Yurtsever, 2003), ilk kez bu çalışma ile birimlerin yüksek TOC içerikleri ile ilişkili olan iz element konsantrasyonlarının değerlendirilmesi de yapılmıştır.

1.4. Çalışma Alanı

Alp Orojenik kuşağının önemli jeolojik karakteristiklerini yansıtan Torosların batısında yer alan çalışma alanında, Beydağları Otoktonu, Antalya Napları, Likya Napları ve Yeşilbarak Napı yüzeylenmektedir. Bu tez çalışması, Antalya Körfezi batısında yer alan, Alt Antalya Napları'nın yüzeylendiği Dereköy ve Büyükalan bölgelerinde (Antalya O24b4 paftası) Senomaniyen-Türoniyen yaşlı kayaçların yer aldığı Dereköy Formasyonu'nda yürütülmüştür (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Çalışma alanının yer bulduru haritası (Google Earth, Erişim Tarihi 07.11.2022).

1.5. Önceki Çalışmalar

Colin (1962), bölgenin genel olarak yükselmesinin, Tersiyer-Kretase dönemine denk geldiğini, ayrıca Beydağlarının batı kısmından Pleyistosen ve Holosen yaşlı sedimanları ile (Elmalı düzlüğü sedimanları) fliş kaynaklı sedimanlar ile sınırlandığını belirtmiştir.

Ketin (1966), Toroslar'da gözlenen ilk Alpin orojenik hareketlerin hafif olduğunu gözlemlemiş ve bölgede öncelikle Alp orojenik fazlarından Kimmericiyen fazının başladığını ve bunu takiben Austird fazının etkisini gösterdiğini bildirmiştir. Ancak

Toroslar bölgesinde en şiddetli orojenik hareketlerin gelişmesine sebep olan Kretase dönemi sonunda meydana gelen Laremiyen fazı olduğunu ortaya koymuştur.

Brunn ve ark. (1971), Lefevre (1967) tarafından adlandırılan “Antalya Napları”nı Alt Nap (Çataltepe Ünitesi), Orta Nap (Alakırçay ünitesi) ve Üst Nap (Tahtalıdağ ünitesi) olmak üzere üç ayrı bölüm olarak sınıflandırmıştır.

Özgül (1976), önceki araştırmacılar tarafından “Antalya Napları” olarak tanımlanmış olan kayaç birimlerini “Antalya Birliği” olarak tanımlamış ve bu birliğin Kambriyen-Üst Kretase yaşlı birimlerin, sığ ve derin denizel blokları, ofiyolitleri, denizaltı volkanizması ürünleri, pelajik kireçtaşları, radyolaritler, bitkili kumtaşları ve birbirinden bağımsız ve allokton kayaç birimlerini kapsadığını belirtmiştir.

Marcoux (1979), çalışma alanı kapsamında yaptığı araştırmalar neticesinde, Antalya Napları’nın tümünün Beydağları’nın doğu yamaçları üzerindeki anormal konumunu Tersiyer döneminde gerçekleşen tektoniğe bağlı olduğunu ileri sürmüştür.

Robertson ve Woodcock (1981), GB Antalya Kompleks alanını, genellikle tektonik dokanaklarla sınırlanan K-G gidişli beş yapısal bölgeye ayırarak, bölgede detaylı yapısal ve sedimantolojik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Dereköy Formasyonu’na ait Jura ve Erken Kretase çökelleri, koyu renkli silttaşları ve radyolaryalı çamurtaşları, arenit ve rudit olarak derecelenmiş olan yeniden çökelmiş kireçtaşları ve siyah şeyllerden oluştuğunu öne sürmüşlerdir.

Yılmaz (1984), çalışması kapsamında Antalya Kompleksi içerisinde yer alan ofiyolitik kayaçların evrimini ve yerleşim koşullarının modellenmesi amacıyla K-Ar radyometrik yaş tayinlerini gerçekleştirmiştir. Güneybatı Türkiye’de yer alan Antalya Kompleksinin, batıdan doğuya doğru olmak üzere Beydağları masifinin otokton Mesozoyik-Senozoyik platform karbonatlarını ve üç allokton birimi içerdiğini belirtmiştir.

Şenel ve ark. (1992; 1996; 1997; 2010), Antalya Napları’nın kapsadığı, alttan üste doğru Çataltepe Napı, Alakırçay Napı, Tahtalıdağ Napı ve Tekirova Ofiyolit Napı olmak üzere dört nap olarak tanımlamış ve sınıflandırmıştır.

Yurtsever ve ark. (2003) tarafından, Batı Toroslarda Antalya Napıları'nın kapsadığı Dereköy Formasyonu (Çataltepe Napı) ve Ballık Formasyonu'nda (Alakırçay Napı) incelenen siyah şeyl birimlerinin çökelme yaşının "En Geç Senomaniyen" olduğu radyolarya tayinleriyle ilk defa bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

Kara-Gölbay ve ark. (2010) tarafından GB Türkiye'de Dereköy ve Ballık Formasyonlarının Senomaniyen-Türoniyen siyah şeyllerinde TOC, Rock-Eval ve biyomarker analizleri gerçekleştirilmiş ve C₃₁R homohopan/C₃₀ hopan oranlarına göre siyah şeyllerin denizel ortamda çökelmiş olduğunu belirtmiştir.

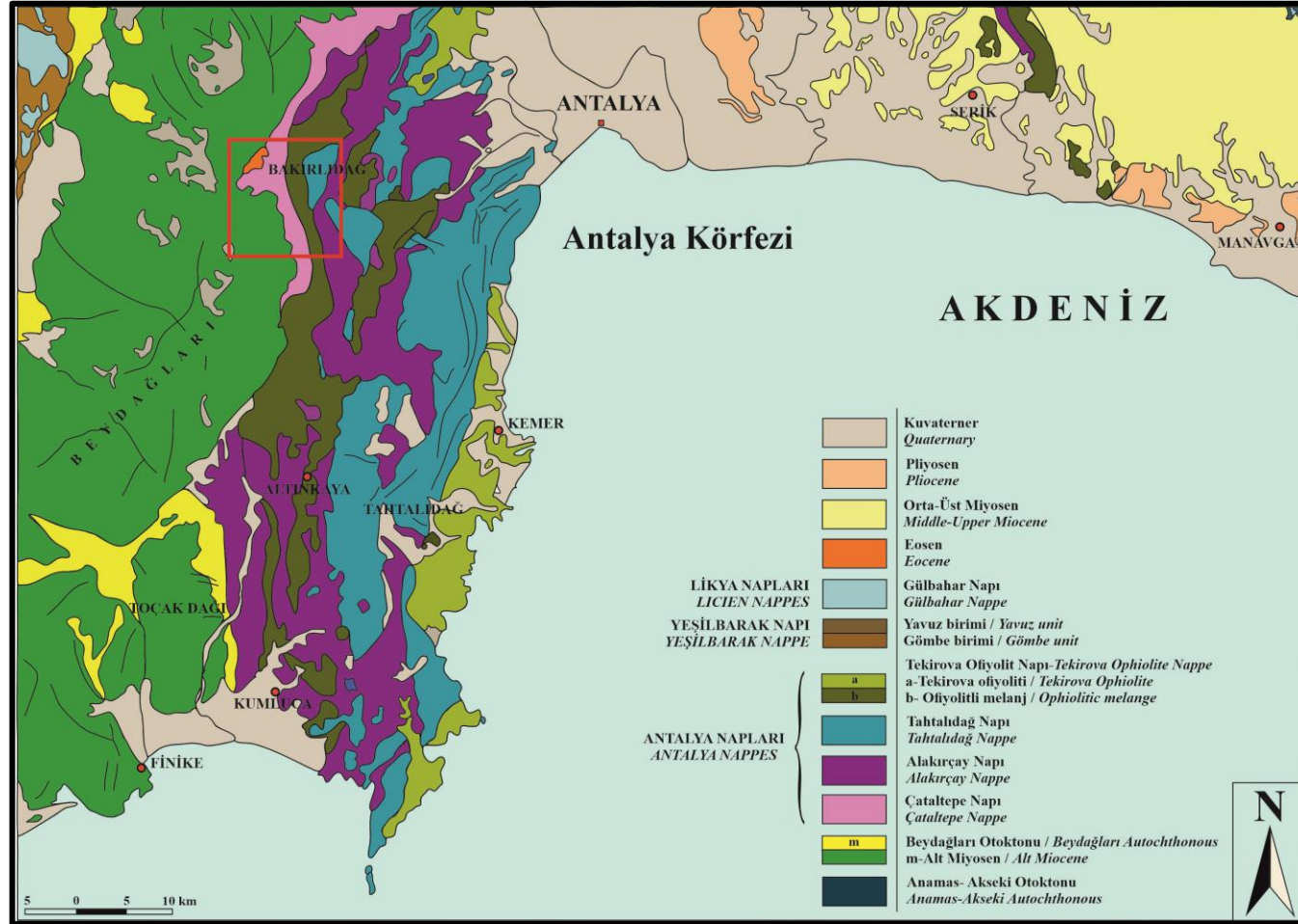
2. GENEL JEOLJİ

2.1. Bölgesel Jeoloji

Türkiye'nin dağ kuşakları, Laurasia ve Gondwana gibi iki mega kıtanın tekrarlanan kıtasal çarpışmaları sonucunda meydana gelmiştir (Şengör ve Yılmaz, 1981). Toroslar (Toros kuşağı), doğu ve GD'da NE ve E-W istikametinde uzanan, güneyde ise Akdeniz kıyılarına paralel olan, jeolojik ve morfoloji açısından süreklilik gösteren ancak düzgün olmayan bir dağ şeridi meydana getirirler (Ketin, 1966). Toroslar, Alp Orojenik Kuşağı'nın Anadolu'nun güney ve doğu kesimlerinden geçen önemli bir bölümünü oluşturmakla birlikte, Kambriyen-Tersiyer aralığında çökelmiş kayaç birimlerine ev sahipliği yapmaktadır. Toroslar, birbirinden farklı stratigrafik özellikleri ve farklı havza ortam ve koşullarını yansıtan kayaç topluluklarını içermektedir (Şekil 2.1) (Blumenthal, 1963; Özgül, 1971; Brunn ve ark., 1971; Özgül ve Arpat, 1973; Özgül, 1976).

Ketin (1966), Eosen sonu-Oligosen geçiş döneminde meydana gelen paroksizma hareketlerinin (orojenez esnasında yer kabuğu hareketlerinin en şiddetli gözlemlendiği safha) bölgede hâkim olduğunu ve bunun sonucunda dağ şeritlerinin büyük bir bölümünün su üzerinde yükseldiğini belirtmiştir. Orojenik hareketlerin Miyosen'den itibaren yerini yükselmelere bıraktığını ve Miyosen sonunda Torosların tamamen deniz yüzeyi üzerine çıktığına dikkat çekmiştir. Dolayısıyla Torosların orojenik gelişimini Miyosen dönemi esnasında tamamladığını ileri sürmüştür.

Çalışma alanının genel yapısı NE-SW yönünde uzanan antiklinaller ve senklinaller ile karakterizedir. Tektonik yapı genellikle Alpin bölgesinin tektonik yapısı ile ilişkilidir (Kalafatçioğlu, 1974). Bölgenin batı kısmında Beydağları Otoktonu ve Likya Napları yer alırken, doğu kesiminde ise Antalya Napları bulunur. Bölgede yüzeylenen bir diğer nap ise, Beydağları Otoktonu ile Likya Napları arasında yanal yönde süreklilik gösteren Yeşilbarak Napı'dır (Şenel,1999; 2010).



Şekil 2.1. Batı Türkiye’de Antalya Körfezi batısında yer alan inceleme alanını gösteren şematik harita (Şenel, 1997 b,c’den değiştirilmiştir; Yurtsever, 2003’ten değiştirilmiştir).

2.2. Stratigrafi

Tektonik açıdan jeolojik tarihçesi karmaşık olan Batı Toroslar bölgesi, riftleşme ile ilgili çeşitli çökme, sıkışma, yükselme ve erozyon dönemleriyle karakterize edilmektedir (Poisson ve ark., 1983; Demirel ve ark., 2001). Marcoux (1978), Argyriadis ve ark. (1980) ve Güvenç ve ark. (1994) tarafından açıkça belgelendiği gibi, Batı Toroslar bölgesi, otokton Toros birimlerinin Geç Permiyen ve Erken Triyas riftleşmesiyle kratonik bir havza olarak gelişmeye başlamıştır (Demirel ve ark., 2001).

Batı Toroslar'da Antalya Körfezi batısında yer alan Beydağları Otoktonu platform tipi kireçtaşı çökellerinden oluşmakta ve Antalya Napları ise okyanusal kabuk kökenli kayalarla karakterize edilmektedir. Likya Napları'na ait Gülbahar Napı ise inceleme alanının kuzeybatısında bulunmakta olup, genellikle havza, kısmen yamaç karakterini yansıtan çökellerden oluşmaktadır. Bölgede gözlenen diğer kayaç birimleri ise, Likya Napları ve Beydağları Otoktonu arasında gözlenen Yeşilbarak Napı ve Beydağları Otoktonu ile Antalya Napları arasında gözlenen, Eosen yaşlı, nispeten küçük kireçtaşı dilimidir. Kuvaterner yaşlı sedimanlar bölgedeki en genç kaya birimleri olup, Kambriyen yaşlı sedimanlar ise bölgedeki en yaşlı kaya birimlerini oluşturmaktadır (Şenel, 1997; 2010).

Çalışma alanında Beydağları Otoktonu (otokton) ve Antalya Napları'nın kapsadığı Çataltepe Napı, Alakırçay Napı, Tekirova Ofiyolit Napı ve Tahtalıdağ Napı (allokton) kayaç birimleri yer almaktadır (Şekil 2.3). Bu tez çalışması kapsamında Çataltepe Napı'nın kapsadığı Jura-Kretase yaşlı Dereköy Formasyonu'na ait organik maddece zengin sedimanter birimler incelenmiştir. Bu bölümde, daha önce inceleme alanında çalışmış olan araştırmacılardan elde edilen stratigrafi bilgilerinin özet bir şekilde açıklanması yer almaktadır.

2.2.1. Beydağları Otoktonu

Güneybatı Türkiye'de Batı Toroslar bölgesinde yer alan üç mega sekans bulunmaktadır. Bunlar Beydağları birimleri (Antalya Körfezi batısında bulunan başlıca karbonatlardan oluşan otokton kütle), Antalya Napları (Lefevre, 1967), ve Elmalı Napları'dır (Gutnic ve ark. (1979) tarafından Likya Napları olarak adlandırılmıştır; Demirel ve ark., 2001). Beydağları Otoktonu, Batı Torosların otokton kayaç birimlerini oluşturmakla birlikte (Şekil 2.2) (Şenel, 1997; 2010), kıtasal kabuk üzerine kurulmuş önemli bir karbonat

platformunu temsil eder. Bu platform, Orta-Geç Triyas'ta kıtasal riftleşme sırasında ortaya çıkmıştır ve Miyosen'de gelişen tektonik devrilmelere kadar Mesozoyik ve Erken Tersiyer boyunca gelişmiştir (Poisson, 1978; Robertson ve Woodcock, 1981).

Beydağları Otoktonu'nda gözlenen Alt Kretase dönemi, sürekli litoral ortamın neritik fasiyeslerini temsil etmektedir (Poisson, 1974; 1977; Akbulut, 1977; Jaffrezo ve ark., 1979; Yurtsever, 2003). Beydağları Otoktonu, Malm-Senomaniyen yaşlı Beydağları Formasyonunu, Paleosen-Eosen yaşlı Çamlıdere Olistostromunu, Üst Lütesiyen-Priaboniyen yaşlı Küçükköy Formasyonunu, Geç Akitaniyen-Erken Burdigaliyen yaşlı Karabayır Formasyonunu, Burdigaliyen yaşlı Karakuştepe Formasyonunu ve Üst Burdigaliyen-Langiye yaşlı Kasaba Formasyonunu kapsamaktadır (Şenel, 1997; 2010). Beydağları Otoktonu'na ait birimler bu tez çalışması kapsamında inceleme alanına dahil değildir.

2.2.2. Antalya Napları

Batı Toroslar'da birkaç tektonik birimden oluşan, Arap-Afrika kıtası sığ sahanlıktan okyanus kabuğuna kadar Güney Neotetis paleomarjini belirleyen Antalya Napları'nın (Marcoux ve Baud, 1986), kapsadığı dört farklı nap bulunmaktadır. Antalya Napları, Üst Triyas-Üst Kretase yaşlı Çataltepe Napı, Üst Permiyen-Üst Kretase yaşlı Alakırçay Napı, Alt Kambriyen-Üst Kretase yaşlı Tahtalıdağ Napı ve Tekirova Ofiyolit Napı ise Orta-Üst Kretase yaşlı kayalardan oluşmaktadır (Şekil 2.3).

2.2.2.1. Çataltepe Napı (Alt Antalya Napı)

Üst Triyas-Üst Kretase yaşlı Çataltepe Napı Antalya Napları'nın en alt birimlerini oluşturmaktadır. Çataltepe Napı, Tilkideliğitepe Formasyonu, Dereköy Formasyonu, Yeniceboğazıdere Formasyonu ve Keçili Formasyonlarından oluşmaktadır (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).

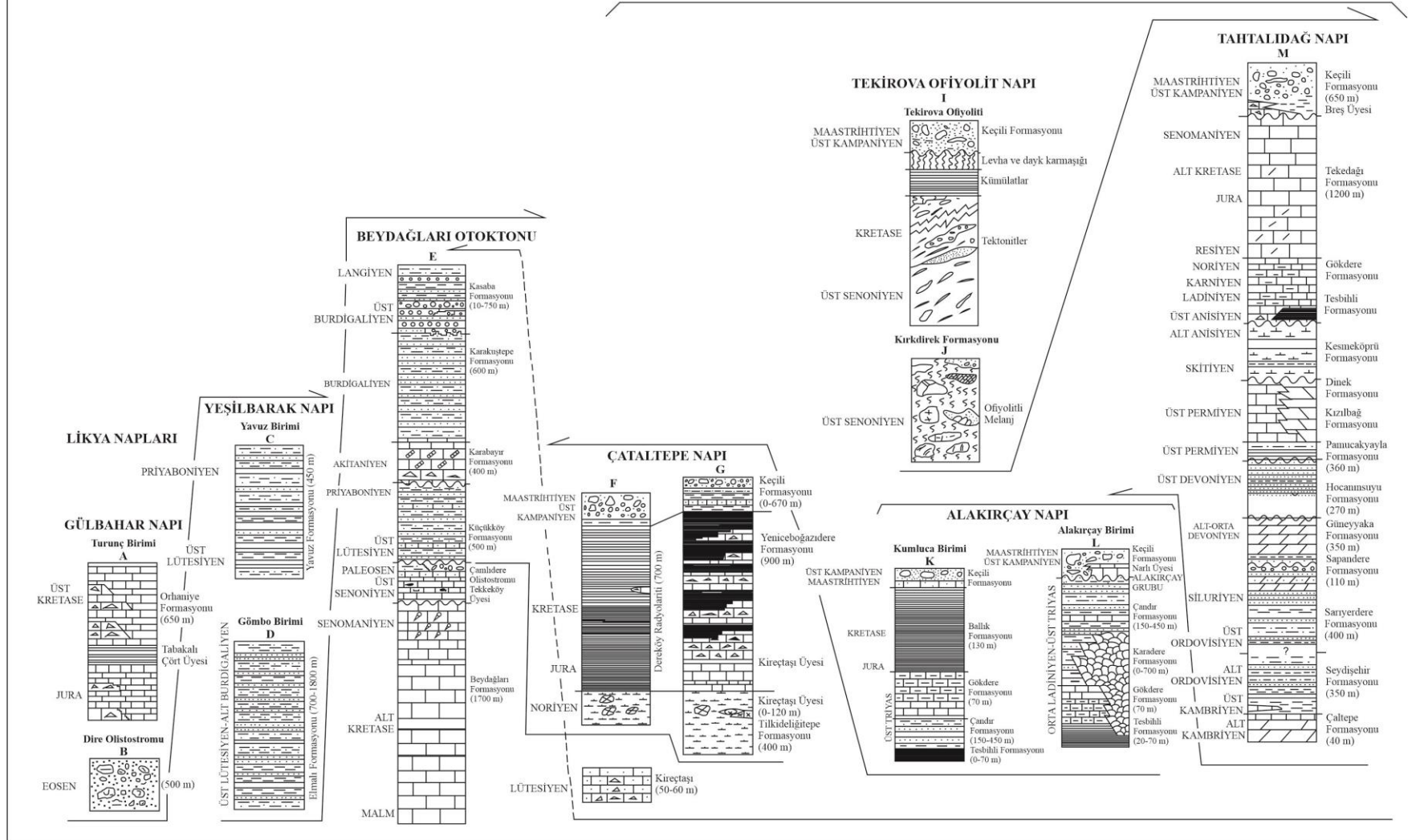
Tilkideliğitepe Formasyonu (TRt)

Çataltepe Napı'nın en alt birimlerini oluşturan Tilkideliğitepe Formasyonu, Poisson (1977) tarafından adlandırılmıştır. Masif özellikte olup, yer yer kalın, orta ve ince tabakalanma gösteren birim, açık kahve, kirlili sarı, yeşilimsi gri, krem, bej renkli marnlardan ve formasyon içerisinde değişken boyutlarda resifal kireçtaşı (kireçtaşı üyesi) blok ve mercekli oluşumlar bulunmaktadır. Noriyen yaşlı Tilkideliğitepe Formasyonu, yaklaşık 100 metre kalınlığa sahiptir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) (Şenel, 1997; 2010).

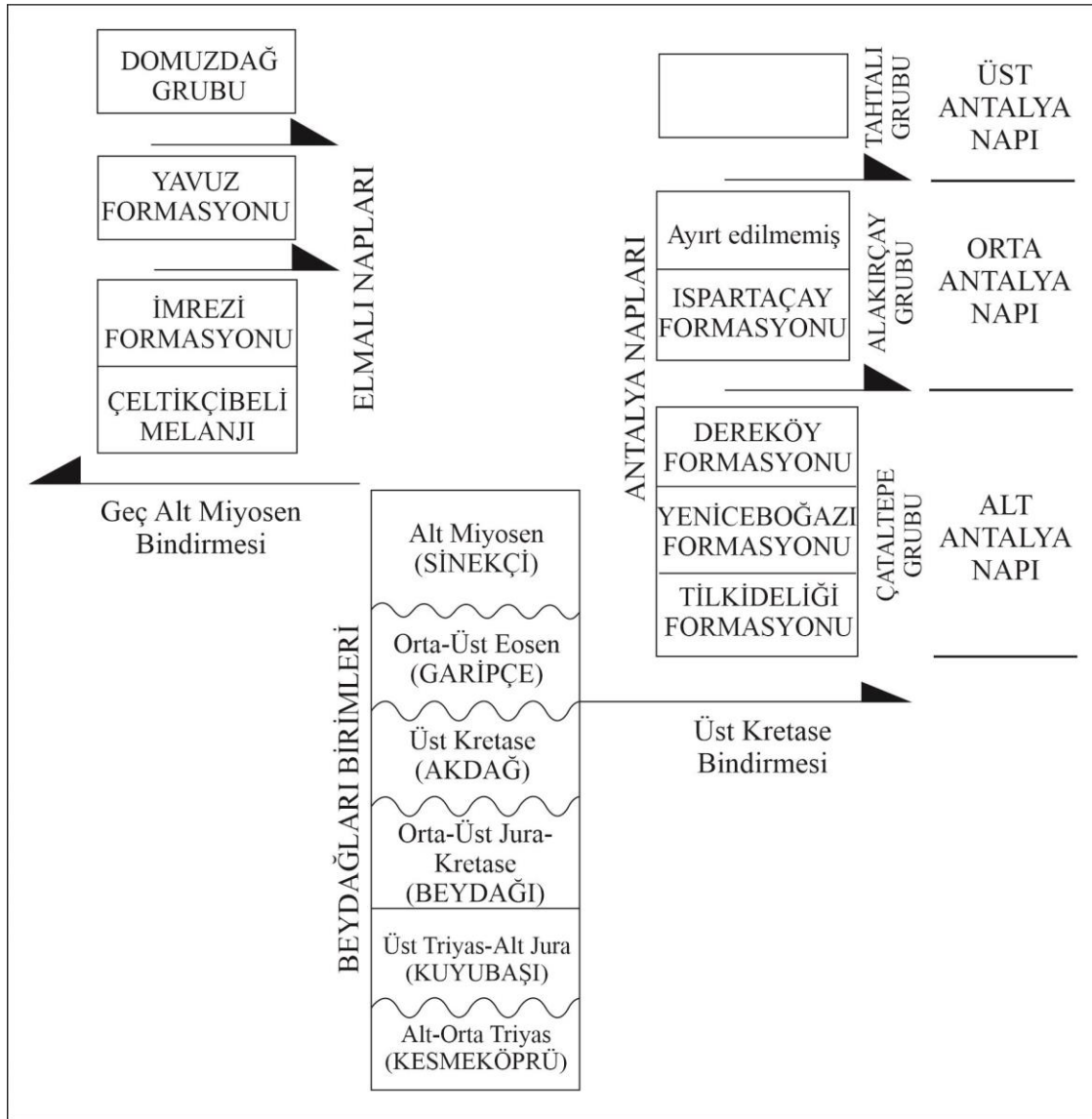
M E S O Z O Y İ K		T E R S İ Y E R					S E N O Z O Y İ K		ÜST SİSTEM	SİSTEM SERİ	KAT	FORMASYON ÜYE	KALINLIK (m)	KAYA TÜRÜ	KAYA TÜRÜ ÖZELLİKLERİ	FOSİLLER		
JURA	ÜST	MALİM	ÜST	PALEO	EOSEN	MIYOSEN												
			KRETASE	ALT	ÜST	Senoniyen	Maastrichtiyen	Alt	Üst Lütesiyen	Priyaboniyen	Akitaniyen	Burdigaliyen	Langiyen					
			Beydağları					Tekkeköy Üyesi	Çamlidere Olistostr.	Küçükköy			Karabayır	Karakuştepe	Kasaba			

Şekil 2.2. Beydağları Otoktonu'nun geliştirilmiş stratigrafik kesiti (Şenel, 1997; 2010'dan alınmıştır).

ANTALYA NAPLARI



Şekil 2.3. Çalışma alanında yer alan otkton (Beydağları Otoktonu) ve allokton (Antalya Napları, Yeşilbarak Napı ve Likya Napları) kayaç birimlerinin genelleştirilmiş stratigrafi kesitleri (Şenel, 1997; 2010; Yurtsever,2003'ten alınmıştır).



Şekil 2.4. Batı Toroslar bölgesinin tektono-stratigrafik kolon kesitinin gösterimi (Demirel ve ark., 2004'ten alınmıştır).

Dereköy Formasyonu (JKd)

Antalya Körfezi batısında tanımlanan Dereköy Formasyonu, Marcoux (1977) tarafından Dereköy Radyolariti olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.5). Yer yer ince, birkaç desimetrik ölçülerde tabakalanma gösteren formasyon, kızıl-kahve, mor, hâkî, yeşil, kırmızı, koyu gri, gri, kirli sarı renkli radyolarit, çört ve şeyllerden oluşmaktadır (Şenel ve ark., 1996). Radyolarit, çört ve şeyllere ek olarak formasyon içerisinde yersel olarak nadiren organik maddece zengin şeyl ve kalsitürbidit merccekleri yer almaktadır (Şenel, 1997). Şenel, (2010)'a göre Jura-Kretase yaşlı Dereköy Formasyonu yaklaşık 700 metre kalınlığa sahiptir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).

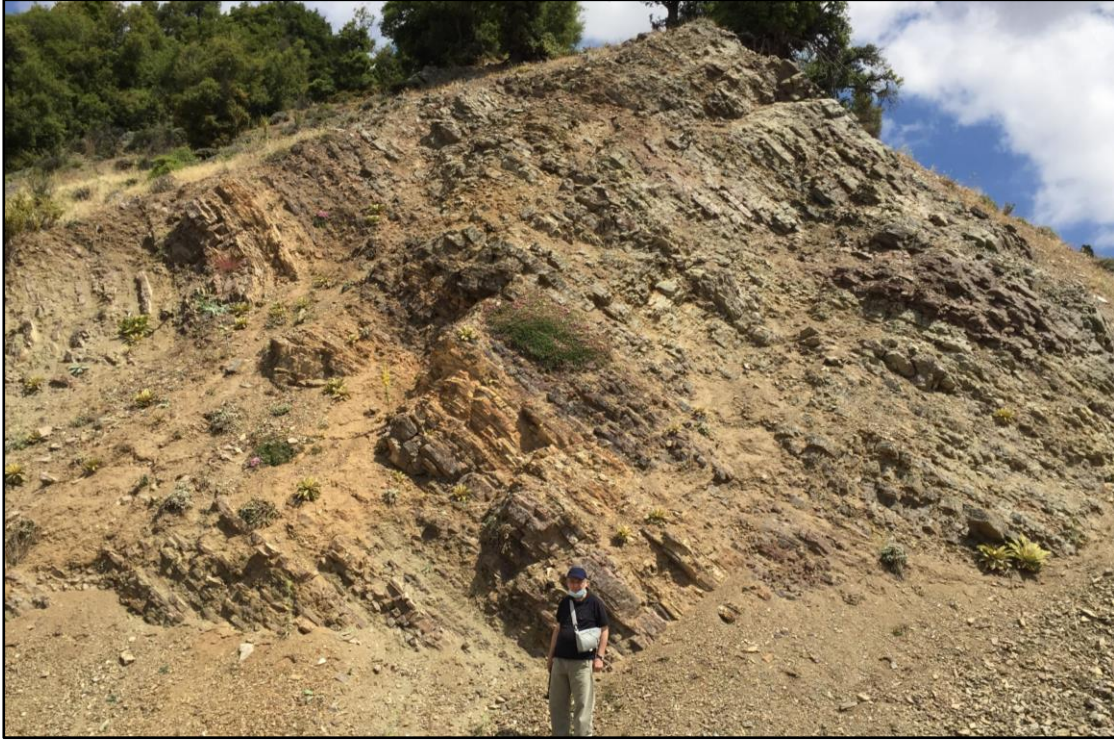


Şekil 2.5. Dereköy Formasyonu genel görünümü (Dereköy girişi).

Dereköy Formasyonu bazı bölgelerde jeolojik olarak süreklilik göstermeyen, tektonik açıdan devrik konumlu ve eğim yönleri son derece değişken birimler halinde gözlenmektedir (Şekil 2.6). Yurtsever ve ark. (2003) tarafından incelenen siyah şeyl birimlerinin içerdiği radyolarya fosillerinden ilk kez Senomaniyen-Türoniyen yaşı belirlenmiştir. Birimlerin içerdiği fosil ve litolojik özelliklerine bakıldığında, Dereköy Formasyonu, karbonat erime sınırı (Calcite Compensation Depth (CCD)) altında çökelmiştir (Şenel, 1997; 2010). Bu tez çalışması kapsamında Dereköy Formasyonu'nda yapılan çalışmaların ayrıntıları Bölüm 2.3'te açıklanmıştır.

Yeniceboğazıdere Formasyonu (JKy)

Yeniceboğazıdere Formasyonu Poisson (1977) tarafından adlandırılmıştır. Yer yer ince ve bazen de orta kalınlıkta tabakalara sahip, koyu gri, gri, bej, krem, yeşil, kırmızı, açık kahve renklerinde kalsitürbidit, çörtlü mikrit, radyolarit, çört ve şeyllerden oluşmaktadır. Formasyon içerisinde kalsitürbiditler kısmen silisleşmişlerdir. Formasyon içerisindeki birimler birbirleriyle yanal ve düşey yönde geçişli olup, yaklaşık 900 metre kalınlığa sahiptir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) (Şenel, 1997; 2010).



Şekil 2.6. Dereköy Formasyonu Dereköy-IV stratigrafi kesitinde (örnekleme yapılmamıştır) gözlenen, jeolojik olarak süreklilik göstermeyen, eğim yönleri son derece değişken kuvars kumtaşı (çörtlü) ve şeyl birimleri.

Keçili Formasyonu (Kk)

Şenel ve ark. (1981)'in Keçili Formasyonu olarak, Juteau (1975) tarafından ise Keçili detritikleri olarak adlandırılan, genelde bloklu fliş özelliğine sahip olan birimler, Antalya Napları'nın kapsadığı tüm naplarda görülebilmektedir (Şenel ve ark., 1996). Keçili Formasyonu, genellikle Antalya Napları içerisinde yer alan (ofiyolit dahil) olistolit içeren kumtaşı, kıltaşı, silttaşı ve konglomeralardan oluşmakta, ayrıca belirtilen kırıntılı kayaçlar içerisinde yersel olarak kalsitürbidit, mikrit ve kumlu-killi kireçtaşı seviyeleri ile belirgindir (Şenel ve ark., 1998). Genel olarak bol ofiyolit kırıntıları ve olistolitler içermesiyle öne çıkan Keçili Formasyonu yaklaşık 350 metre kalınlığa sahiptir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) (Şenel, 1997; 2010).

2.2.2.2. Alakırçay Napı (Orta Antalya Napı)

Üst Permiyen-Üst Kretase yaşlı Alakırçay Napı, Çataltepe Napı üzerinde ve Tahtalıdağ Napı altında yer almaktadır. Birbirinden oldukça zor ayırt edilen Kumluca ve Alakırçay birimleri, Alakırçay Napı'nı oluşturan iki ayrı yapısal birimdir. Geç Permiyen yaşlı Dinek

Formasyonu, İskitiyen-Erken Anisiyen yaşlı Kesmeköprü Formasyonu, Geç Anisiyen-Noriyen yaşlı Alakırçay grubu ve Kampaniyen-Maastrichtiyen yaşlı Keçili Formasyonu Alakırçay birimini temsil etmekle, Kumluca birimini ise Alakırçay grubuna ait Orta-Geç Triyas yaşlı Tesbihli, Çandır ve Gökdere Formasyonları, Jura-Kretase yaşlı Ballık Formasyonu ve Geç Kampaniyen-Maastrichtiyen yaşlı Keçili Formasyonu temsil etmektedir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) (Şenel, 1997; 2010). Geç Anisiyen-Noriyen yaşlı Alakırçay Grubu, başlangıçta pasif bir karbonat kenarı boyunca çökelmiş ve karmaşık biçimde deforme olmuş Mesozoyik yaşlı sedimanter kayalardan oluşmaktadır (Robertson ve Woodcock, 1981). Alakırçay birimi, tektonik hareketler sonucu uzun mesafeler boyunca taşınmış olan Orta Nap olarak belirlenmiştir (Brunn ve ark., 1971; Dumont ve ark., 1972; Ricou ve ark., 1974, 1975, 1979; Marcoux 1976, 1977, Juteau 1975; Tablo 2; Yılmaz, 1984).

2.2.2.3. Tahtalıdağ Napı

Teke-Tahtalıdağ birimi, literatürde uzun mesafeler taşınmış olan Üst Nap olarak yorumlanmaktadır (Brunn ve ark., 1970, 1971; Dumont ve ark., 1972; Ricou ve ark., 1974, 1975, 1979; Marcoux 1977; Gutnic ve ark., 1979; Tablo 2; Yılmaz, 1984). Yapısal olarak Alakırçay Napı'nı üzerleyen Tahtalıdağ Napı, Kambriyen-Geç Kretase yaşlı platform tipi kayalardan oluşmaktadır (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).

2.2.2.4. Tekirova Ofiyolit Napı

Kısmi bir ofiyolit istifi ve üzerini örten sedimanter kayalardan oluşan birim (Yılmaz, 1984), Şenel ve ark. (1992, 1996) tarafından adlandırılmıştır. Ofiyolitli melanj oluşuklarıyla temsil edilen Kırkdirek Formasyonu ve okyanusal kabuk kayalarından oluşan Tekirova ofiyolitini kapsayan Tekirova Ofiyolit Napı'nın yapısal konumu tartışmalıdır (Şekil 2.3) (Şenel, 1997; 2010).

2.2.3. Örtü Kayaları

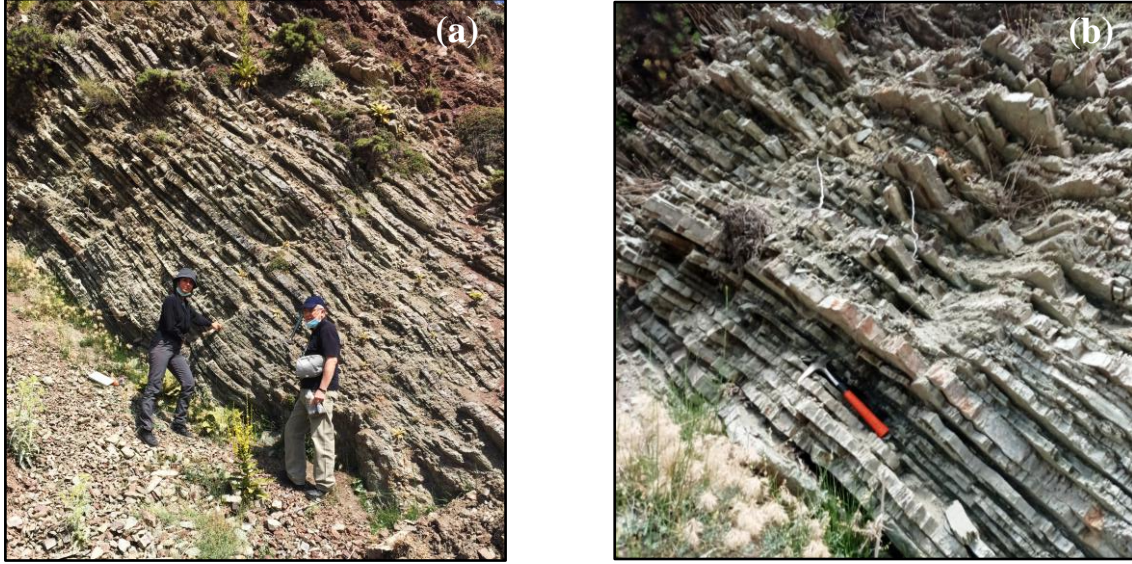
Çalışma alanı kapsamında, Antalya Napları üzerinde Kuvaterner yaşlı Antalya Traverteni, akarsu oluşukları, alüvyon yelpazeleri, yamaç molozları, birikinti konileri ve alüvyonlar yer almaktadır (Şenel, 1997; 2010).

2.3. Alt Antalya Napları Dereköy Formasyonu Litolojik Özellikleri

Tez çalışması kapsamında Antalya Naplarına ait Çataltepe Napı içerisinde yer alan Dereköy Formasyonu'nun, Dereköy ve Büyükkalan bölgelerinde yüzeylenen siyah şeyl

birimleri incelenmiştir. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen siyah şeylleri temsilen 6 adet stratigrafik kesit incelemesi yapılmıştır. Kesitleri temsilen 22 adet örnekleme yapılmış olup, organik maddece zengin kayalar ile iz element zenginleşmeleri arasındaki ilişki ortaya konulmuştur.

2.3.1. Dereköy-I stratigrafik kesiti



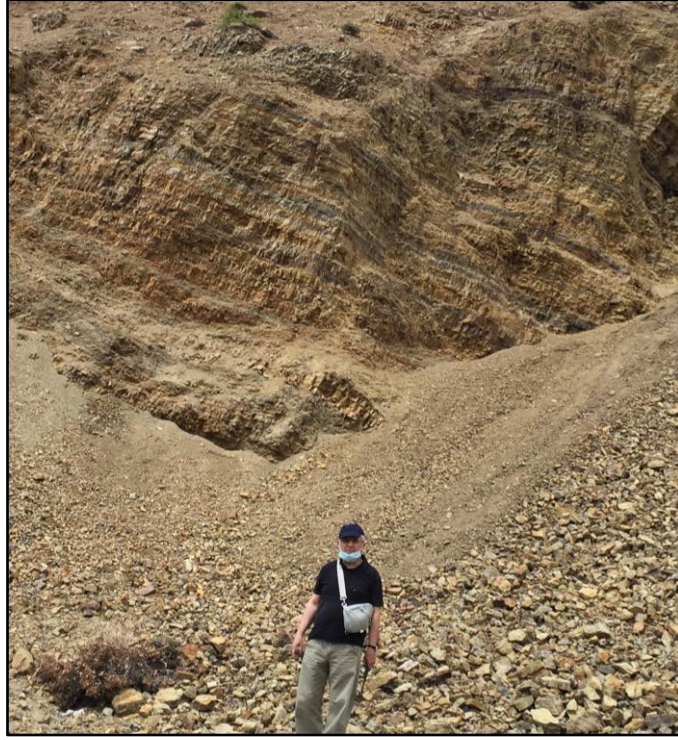
Şekil 2.7. Dereköy Formasyonu, Dereköy-I stratigrafik kesitinde gözlenen çörtlü kumtaşı ve şeyl ardalması. (a) genel görünüm, (b) detaylı görünüm.

2.3.2. Dereköy-II stratigrafik kesiti



Şekil 2.8. Dereköy Formasyonu Dereköy-II stratigrafik kesitinde gözlenen kuvars kumtaşı (çörtlü) ve ince tabakalı silisli şeyl ardalması.

2.3.3. Dereköy-III stratigrafi kesiti



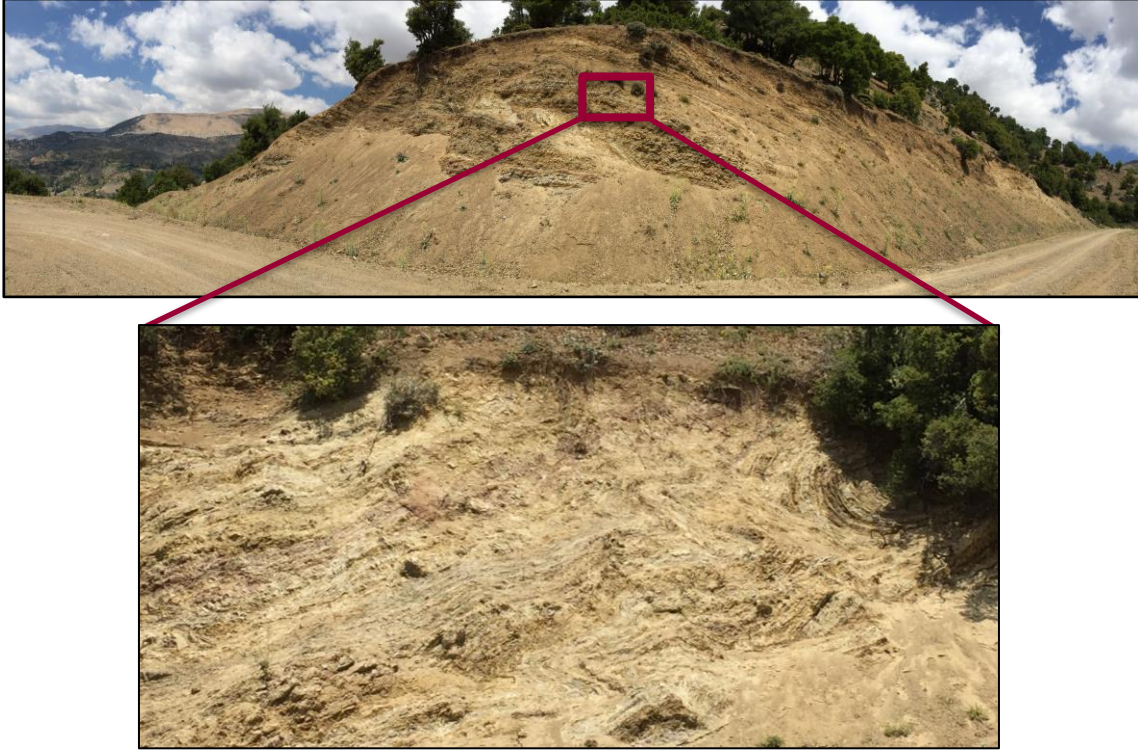
Şekil 2.9. Dereköy Formasyonu Dereköy-III stratigrafi kesitinde gözlenen tabakalı çörtlü kumtaşları.

2.3.4. Dereköy-IV stratigrafi kesiti



Şekil 2.10. Dereköy Formasyonu Dereköy-IV stratigrafi kesitinde (örnekleme yapılmamıştır) gözlenen, eğim yönleri son derece değişken kuvars kumtaşı (çörtlü) ve şeyl birimleri.

2.3.5. Dereköy-V stratigrafi kesiti



Şekil 2.11. Dereköy Formasyonu Dereköy-V stratigrafi kesitinde gözlenen kuvars kumtaşı tabakalanması ve slump yapıları.

2.3.6. Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesiti



Şekil 2.12. Dereköy Formasyonu Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitinde gözlenen kuvars kumtaşı, kumtaşı ve şeyl ardalanması.

2.3.7. Büyükalan ıkıŖı-I stratigrafi kesiti



Ŗekil 2.13. D rek y Formasyonu Büyükalan ıkıŖı-I stratigrafi kesitinde gözlenen faylanma ve kuvars kumtaŖı-kumtaŖı Ŗeyl ardalanması.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma alanı kapsamında, Antalya Napları içerisinde yer alan Çataltepe Napı, Dereköy Formasyonu'nda 6 adet stratigrafik kesit incelemesi yapılmış ve bu kesitleri temsilen toplamda 22 adet örnek alınmıştır. İnceleme alanından alınan 22 adet örnek Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Kıрма-Öğütme Laboratuvarlarında 100 µm boyutunda öğütülmüş ve analizler için hazır hale getirilmiştir.

Mineralojik incelemeler amacıyla, 22 adet örneğin XRD Tüm Kayaç ve Kil Fraksiyonu Analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği, Jeokimya Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Jeokimya analizi kapsamında, 22 adet örneğin majör ve iz elementlerin saptanması amacıyla ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer/İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) Analizine başvurulmuştur. 22 adet örneğin iz element içeriğinin değerlendirilmesi amacı ile ICP-MS analizi ACME Laboratories Kanada (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.) merkezinde gerçekleştirilmiştir.

Jeokimya analizi kapsamında, çalışma sahasından alınan örneklerin majör-element oksit tayini için ise ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer/İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi) analizine başvurulmuştur. 6 adet örneğin majör-element oksit içeriklerinin değerlendirilmesi için ICP-OES analizi Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi Başkanlığı Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Organik jeokimya analizi kapsamında 6 adet örneğin hidrokarbon kaynak kayaç potansiyelinin belirlenmesi amacıyla, Toplam Organik Karbon Analizi (%TOC) ve Rock-Eval-VI Piroliz Analizleri, Rock Eval-VI (RE-6) cihazında IFP 160000 (Institut Francais du Petrole) standardı kullanılarak, Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Arge Merkezi (ARGEM) Organik Jeokimya Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Organik jeokimya analizi kapsamında, 22 adet örneğe ait Toplam Kükürt ve Karbon Analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Kömür Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Organik petrografi çalışmaları kapsamında Optik Mikroskop İncelemeleri, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Kömür Jeolojisi Laboratuvarlarında Leica DM4000M üstten aydınlatmalı organik petrografi mikroskop cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.1. Mineralojik Çalışmalar

3.1.1. XRD Tüm Kayaç Analizi ve Tanımlamaları

Bu tez çalışması kapsamında Batı Toroslar Antalya Napları Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyl seviyelerinden alınan 22 adet örneğe ait tüm kayaç bileşenlerinin ortaya konması amacıyla, XRD Tüm Kayaç analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği bölümü Jeokimya laboratuvarlarında Rigaku DMAX 2200 PC model X ışınları cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz için $CuK\alpha$ tüp, 40 kV, 40 mA akım, $2^\circ/dk$ kâğıt hızı kullanılmış ve $5-60^\circ 2\theta$ aralığında çekim yapılmıştır.

3.1.2. XRD Kil Fraksiyonu Çekimleri

Bu tez çalışması kapsamında Batı Toroslar Antalya Napları Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyl seviyelerinden alınan 12 adet örneğin içerdiği kil mineralleri ve dağılım oranlarının saptanması amacıyla, XRD (X-ışını Difraktometresi/X-ray Diffraction) kil fraksiyonu analizleri, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya Laboratuvarlarında Rigaku DMAX 2200 PC model X ışınları cihazında normal, glikollü ve fırınlanmış olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Analiz için alınan her örnekten iki adet hazırlama yapılır. Bu örneklerden birinden önce normal (N) difraktogram kaydedilir ($2\theta = 2-30$). Bir diğer hazırlamada ise içinde etilen glikol bulunan vakum altında en az 12 saat bekletilir ve X-RD'de glikollü (G) difraktogram kaydedilir. İkincisinden ise $490^\circ C$ 'de 4 saat fırınlama işlemi yapıldıktan sonra F-difraktogramı kaydedilir ($2\theta = 2-18$). Analiz için $CuK\alpha$ tüp, 40 kV, Ni filtre, 18 mA akım, $2^\circ/dk$ goniyometre hızı ve $2^\circ/dk$ kâğıt hızı kullanılmış, $3-40^\circ 2\theta$ aralığında difraktogram çekimleri yapılmıştır.

3.2. Jeokimya Analizleri

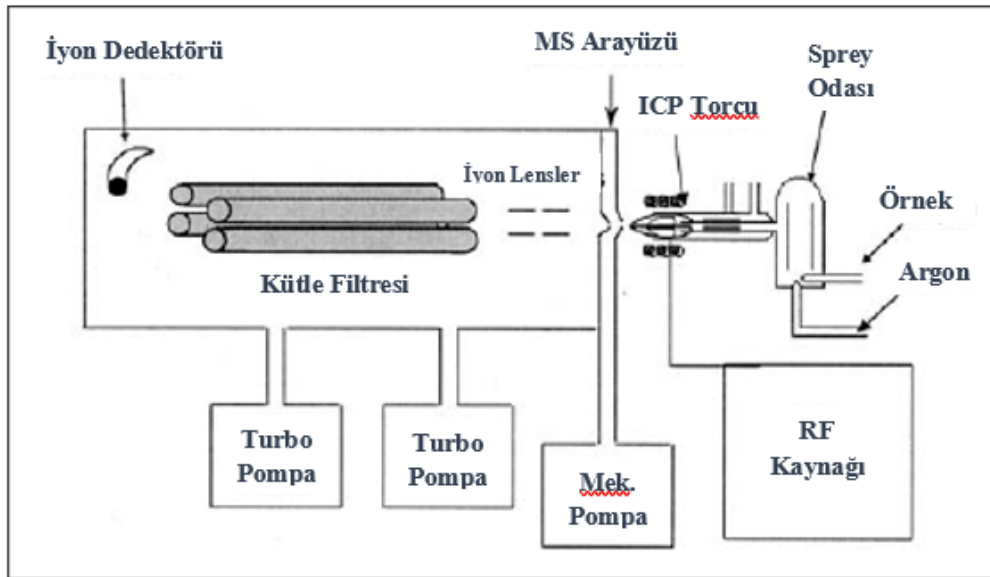
3.2.1. ICP-OES Analizi

Boss ve Freedon (2004)'e göre "ICP-OES analizinde, numune genellikle cihaza bir sıvı numune akışı olarak taşınır. Cihazın içinde sıvı, nebulizasyon olarak bilinen bir işleme

aerosol haline dönüştürülür. Numune aerosolü daha sonra desolvate edildiği, buharlaştırıldığı, atomize edildiği ve uyarıldığı ve/veya plazma tarafından iyonlaştırıldığı plazmaya taşınır. Uyarılmış atomlar ve iyonlar, radyasyonu dalga boyuna göre sıralayan bir cihaz tarafından toplanan karakteristik radyasyonlarını yayarlar. Radyasyon algılanır ve analit için konsantrasyon bilgisine dönüştürülen elektronik sinyallere dönüştürülür” olarak özetlemiştir. ICP-OES cihazı özellikle örneklerdeki belirli elementlerin konsantrasyonlarının ortaya çıkarılması için geliştirilmiştir (Boss ve Freeden, 2004). Ancak, bu analiz tekniğinin ppb seviyesindeki düşük konsantrasyonlarda tespiti konusunda yetersiz olduğu (Kellberg ve ark., 1993; Souza ve ark., 1999; Didillion ve ark., 1997; Lienemann ve ark., 2007) bilinmektedir. Dolayısıyla ICP-OES cihazının kullanımı genellikle majör elementlerin ve majör oksitlerin tayininde tercih edilirken, iz elementlerin tayini için ise ICP-MS cihazı kullanılmaktadır. Çünkü ICP-MS cihazı dedeksiyon limiti daha düşük olmakla birlikte daha hassas tayin yeteneğine sahiptir.

3.2.2. ICP-MS Analizi

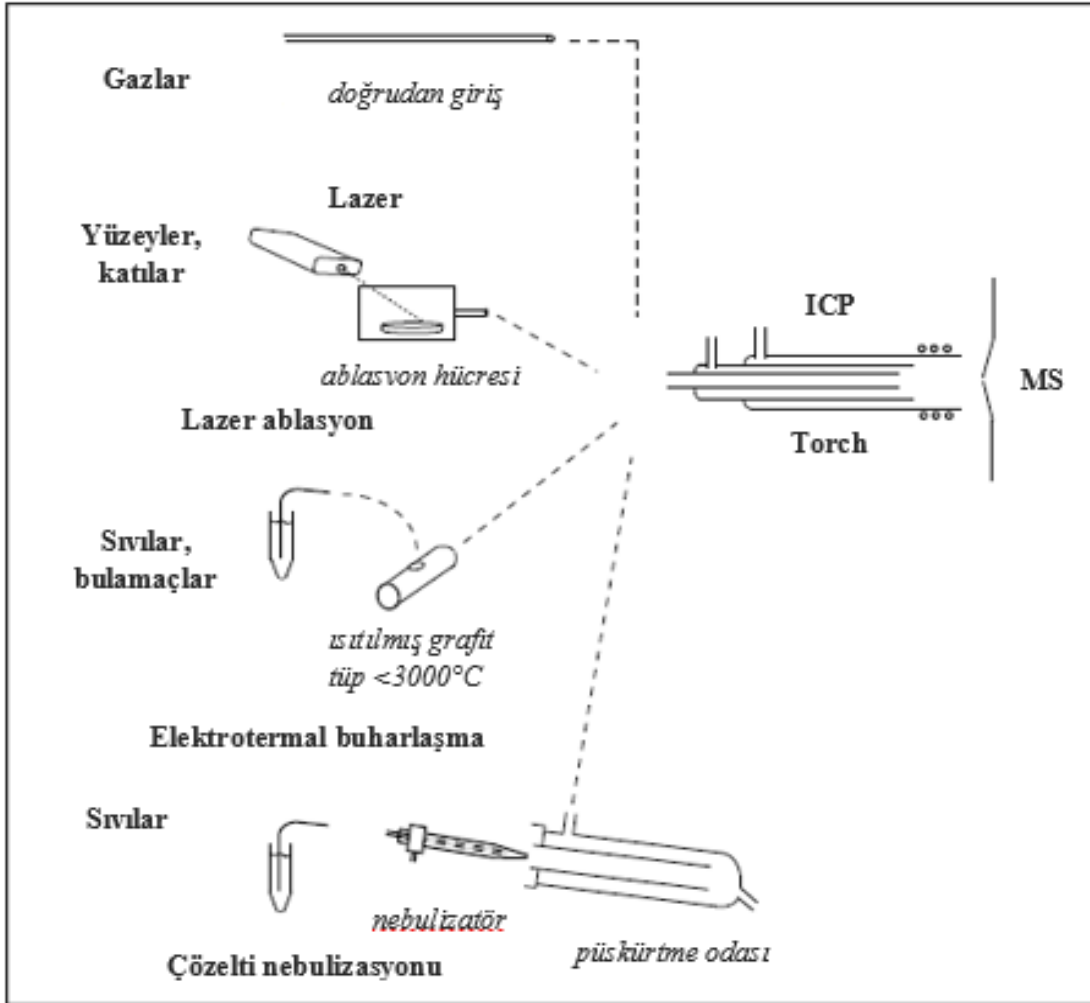
ICP-MS analitik tekniğinin sahip olduğu dedeksiyon limit değerleri, çok düşük konsantrasyonlardaki iz elementleri tespit edebilme kabiliyetine sahiptir. Dedeksiyon limitini 0,1 ppb’den itibaren okumaya başlamaktadır. ICP-OES’e göre çok daha hassas ölçüm tekniğine sahip olan ICP-MS, düşük değerleri okumak için tasarlanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bir ICP-MS analizinin basitleştirilmiş aletsel bileşenleri (Thomas, 2004’ten değiştirilmiştir).

ICP-MS analizi, çözeltilerin ve katıların iz element analizi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Schnetger, 1997). Bu analizin yüksek hassasiyeti, bağıl tuz toleransı, bileşikten bağımsız element yanıtı ve en yüksek kantitaston doğruluğuna sahip olması nedeniyle iz elementleri verimli bir şekilde algılama, tanımlama ve güvenilir bir ölçüm metoduna sahiptir. Ayrıca ICP-MS bilinmeyen bileşiklerin hedef element odaklı keşifleri için de etkili ve oldukça hassas bir teknik araçtır (Houk ve ark., 1980).

Numune multi asitte (HF, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) çözme işleminden geçirilerek indüktif eşleşmiş plazma aracılığı ile iyonlaştırılır (genellikle plazmayı oluşturmak için tipik olarak argon gazı kullanılmaktadır). Yüksek sıcaklığa sahip plazma tarafından iyonize işlemi gerçekleştirildikten sonra, iyonize olan elementler kütle spektrometresi ile ayrıştırılarak kütle/yük (m/z) oranları belirlenir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. ICP-MS analizinde örnek girişinin prensipleri (Ammann, 2007'den değiştirilmiştir).

Güçlü mineral asitler (HF, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) genellikle numune sindirimi (digestion) için kullanılır. Çok sayıda element için faydalı bir analitik yöntem bulmak için üç asit çözündürme prosedürü test edilmiştir. Bu, düşük çözünürlüklü modda (r = 300, LR) ICP-MS ile sedimanlardaki iz elementlerin (Mo, Ni, V, Li, Co, Cu, Cr, Rb, Sr, Zn, Y, Zr, Cd, Sb, Cs, Ba, lantanitler, Hf, Tl, Pb, Bi, Th, U) belirlenmesi ile test edilmiştir (Schnetger, 1997).

3.3. Organik Jeokimya Analizleri

Bir kaynak kayacın tipinin, zenginliğinin ve termal olgunluğunun belirlenebilmesi için, uygulamalı organik jeokimya gerekli bilgileri temin etmektedir (Peters ve Cassa, 1994). Organik jeokimya uygulamalarına petrol aramacılığında önemle ihtiyaç duyulmasının ana sebeplerden biri olarak, kaynak kayaçların, gazların ve ham petrolerin karakterizasyonunun belirlenmesi gösterilmektedir. Ham petrolerin karakterize edilebilmesi, jeokimyasal analiz yöntemleri sayesinde mümkün olmuştur (Welte, 1972).

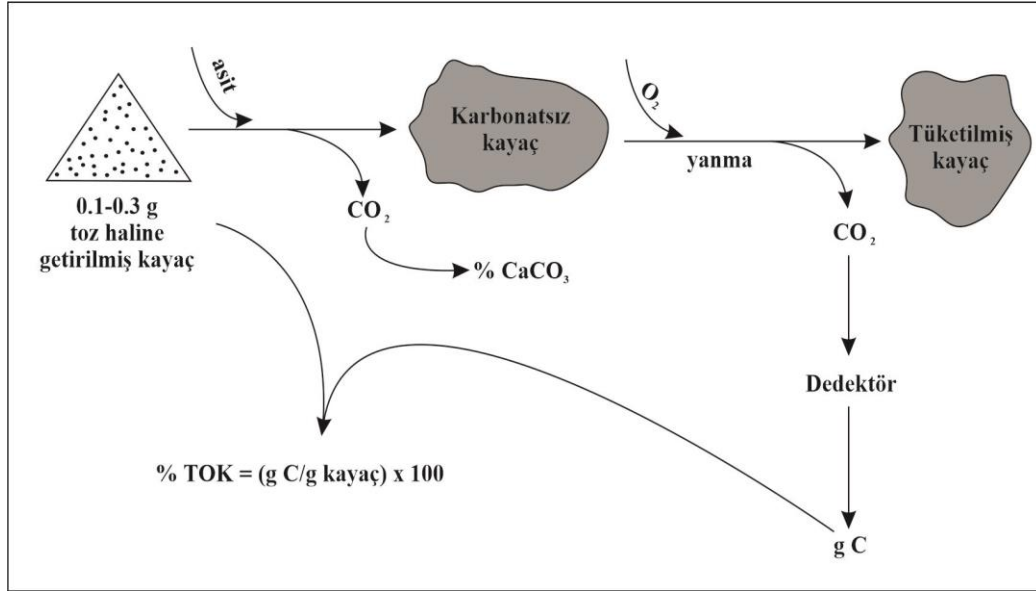
Petrol jeolojisinde, kaynak kayaçların belirlenmesi, çökelme ortamının yeniden oluşturulması, olgunluğun değerlendirilmesi, petrol-kaynak kayaç korelasyonları ve petrol-petrol korelasyonları olmak üzere petrol ve doğalgaz potansiyellerinin açığa çıkarılması, organik jeokimyanın ana görevlerinden biridir. Organik jeokimyanın görevlerinden bazıları da ek olarak, petrolerin fiziksel, fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, petrol ve gaz rezervuarlarının boyutu ve ekonomik boyutunun keşfidir (Van Krevelen, 1984).

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen TOC ve Rock-Eval piroliz analizleri, öğütülerek toz haline getirilmiş 100 mg'lık kayaç numuneleri kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1. Toplam Organik Karbon (%TOC) Analizi

Kaynak kayaç değerlendirmesi başlıca, sedimanların hidrokarbon üretme kapasitesini, mevcut organik madde türünü ve bu organik maddelerin hangi tür hidrokarbonları üretebileceğini, sedimanların termal olgunluğunu ve olgunluk derecesinin üretimi nasıl etkilediğinin gözlemlenerek, hidrokarbon üretme potansiyelinin değerlendirilmesini kapsamaktadır. Kaynak kayaç değerlendirmesi kapsamında TOC analizi en sık kullanılan analitik yöntemlerden biri olarak bilinmektedir (Dembicki, 2009). Herhangi bir organik bileşiğin en önemli unsurlarından biri şüphesiz karbondur ve bir kayacın organik açıdan zenginliğini değerlendirmenin yolu, kayacın karbon içeriğinin ölçülmesidir (Şekil 3.3)

(Jarvie, 1991). Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen yaşlı siyah şeyllerinden alınan 6 adet örneğin TOC analizi, Rock Eval-VI cihazının TOC-modülü kullanılarak helyum atmosferde 600°C'ye kadar ısıtılmıştır.



Şekil 3.3. Toplam Organik Karbon (%TOC) ölçümü (Curiale, 2017'den değiştirilmiştir).

Çizelge 3.1'de yer alan 2. eşitlikte görüldüğü üzere, hesaplanan toplam organik karbon miktarı hem dönüşebilir karbon hem de kalıntı karbon miktarını içinde barındırmaktadır. Dolayısıyla TOC miktarı kaynak kayaç değerlendirmesinde önemli bir belirteçtir ancak, bir kaynak kayacın gerçek hidrokarbon üretme potansiyelini tam anlamıyla yansıtmamaktadır.

Çizelge 3.1. TOC ve Rock-Eval Piroлиз analizinden elde edilen parametreler ve tanımları (Jarvie, 1991).

TOC = [k (S₁+S₂) + (S₄/10)]		(1)
TOC	Toplam Organik Karbon (% ağırlık)	
k	0,83 değerine sahip, hidrokarbonlardaki ortalama karbon içeriğinin atomik ağırlık cinsinden gösterimi	
S₁	Serbest hidrokarbon miktarı	
S₂	Üretilen maksimum hidrokarbon miktarı	
S₃	Gram kayaçtaki CO ₂ miktarı	
S₄	Atık/ölü karbon miktarı	
TOC = CC+RC		(2)
CC	Dönüşebilir karbon	
RC	Kalıntı karbon	

Bir kaynak kayacın TOC içeriği, homojen kayaç numunesindeki organik karbon kütlesinin, numune kütlesine göre ölçüsüdür ve % değer olarak ifade edilmektedir (Curiale, 2017). Potansiyel bir kaynak kayacın içerdiği TOC içeriğine göre kaynak kayaç kalitesi yorumlanabilir (Çizelge 3.2). TOC her zaman üç ana değişken tarafından kontrol edilir: OM'nin sedimana girişi, OM'nin korunması ve bu OM'nin mineral madde ile seyreltilmesi (Tyson, 1989, 1995; Mendonça ve ark., 2012). Organik maddenin korunma, gömülme ve olgunlaşma süreçleri hidrokarbon oluşumunu açısından oldukça önemlidir.

Yüksek birincil üretimlilikten kaynaklanan yüksek organik karbon akışının, organik maddenin birikimini kontrol eden birincil parametre olduğu bilinmektedir. Ayrıca kayacın içerdiği toplam organik karbon miktarı, kaynak kayacın kalitesi hakkında bilgi vermektedir. Kayacın içerdiği toplam organik karbon değerlerine istinaden kaynak kayacın petrol üretme potansiyeli hakkında birçok araştırmacı tarafından sınıflandırmalar yapılmıştır (Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4).

Çizelge 3.2. TOC₀ değerlerine bağlı olarak düzenlenmiş olan kaynak kayaç potansiyeli açıklamaları (Hunt, 1996).

TOC₀ aralığı (%)	Potansiyel	Açıklamalar
%0 – 1	Petrol üretme potansiyeli çok az veya hiç yok	Bazı araştırmacılar, gaza eğilimli etkin kaynak kayaçlar için minimum TOC ₀ olarak %0,5'i kabul etmektedir
%1 – 5	Organik madde türü uygunsa, zayıf-orta petrol üretme potansiyeli	Bu TOC ₀ aralığında etkin kaynak kayaç oluşumu için minimum değerler, kerojen tipine ve litolojiye bağlıdır
>%5	Organik madde türü uygunsa, iyi-çok iyi petrol üretme potansiyeli	Deniz ve bazı gölsel çökeltme ortamları için mükemmel bir aralık; karasal çökeltme ortamında yaygın olarak karşılaşılan büyük ölçüde yüksek TOC ₀ değerleri, iyi bir gaz-eğilimli potansiyel gösterebilir ancak zayıf-petrole de yatkınlık potansiyeli gösterebilir

Tissot ve Welte (1984)'in sınıflamasında yer alan değerlere göre (Çizelge 3.3), TOC içeriği 0,5 ve üzerindeki değerler kaynak kayacın hidrokarbon üretme potansiyeli açısından önem arz etmekte ve daha detaylı bilgilerin alınabileceği Rock-Eval Piroliz analizi yapılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin TOC analizine ait detaylı bilgileri Bölüm 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Toplam organik karbon değerlerine bağlı olarak ifade edilen kaynak kayaç sınıflandırması (Tissot ve Welte, 1984).

Kaynak Kayaç Kalitesi	Toplam Organik Karbon (%)
<i>Zayıf</i>	0.1-0.5
<i>Orta</i>	0.5-1.0
<i>İyi</i>	1.0-2.0
<i>Zengin</i>	2,0-10,0

Jarvie (1991) tarafından yapılan toplam organik karbon sınıflandırmasına göre 0.0-0.5 TOC değerleri hidrokarbon kaynak kayaç potansiyeli açısından “yetersiz” iken, 0.5 ve üzerindeki değerler ise hidrokarbon üretme potansiyeline sahip kaynak kayaçları belirtmektedir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Toplam organik karbon sınıflaması (Jarvie, 1991).

Kaynak Kayaç Kalitesi	Toplam Organik Karbon (%)
<i>Yetersiz</i>	0.0-0.5
<i>Sınırdaki</i>	0.5-1.00
<i>Yeterli</i>	>1.00

Toplam organik karbon içeriği, hidrokarbon üretme potansiyeli olmayan inert karbonu da içerebilir (Peters ve Cassa, 1994; Mendhe ve ark., 2018a, b). Bu nedenle, Rock-Eval Piroliz analiz parametrelerinden S₂ içeriği, bir kayacın kaynak potansiyelinin gösterilmesinde daha güvenilirdir (Peters, 1986; Bordenave, 1993; Kumar ve ark., 2018; Mathews ve ark., 2020).

3.3.2. Rock-Eval Piroliz Analizi ve Parametreleri

Yunan kökenli *pyro* yani “ateş” kelimesinden türemiş olan piroliz, yüksek sıcaklıklarda maddelerin inert (helyum veya nitrojen) bir ortamda ayrıştırılması olarak bilinmektedir. Örneğin içerdiği toplam organik karbon ve hidrokarbon potansiyelinin araştırılmasında, hızlı ve güvenilir sonuçlar için 1970’lerden itibaren başvurulan popüler bir yöntemdir. “Institut Français du Pétrole” tarafından geliştirilen Rock-Eval piroliz analizörü kaynak kayaç değerlendirmesinde bir endüstri standardı haline gelmiştir (Espitalié ve ark., 1977; McCarthy ve ark., 2011).

Rock-Eval pirolizi, çok sayıda numune üzerinde organik karbon içeriğinin ve petrol potansiyelinin hızlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlar (Vandenbroucke ve ark., 1988). Peters (1986), Rock-Eval pirolizinin, kayaçların termal olgunluğunu ve petrol üretme potansiyelini değerlendirmek için kullanıldığına değinerek, Rock-Eval çalışma koşullarını kısaca özetlemiştir;

- 1) Yaklaşık 100 mg kayaç numunesi öğütülür,
- 2) Helyum atmosfer koşullarında 300°C’de 3-4 dakika süre ile piroliz edilir,
- 3) Dakikada 25°C arttırılma koşulu ile 550°C’ye kadar piroliz edilir.

İnert (helyum veya nitrojen) bir atmosfer altında numuneler ısıtılırken bir alev iyonizasyon detektörü (FID) cihazı sayesinde tüm ısınma aşamalarında yayılan organik bileşikler algılanır. Piroliz ve oksidasyon sırasında açığa çıkan CO ve CO₂, hassas kızılötesi (IR) dedektörler tarafından ölçülür. “Pyrogram” adı verilen tabloda elde edilen tüm veriler kaydedilir (Şekil 3.4). Elde edilen tüm bu sonuçlar neticesinde Rock-Eval piroliz sonuçlarının değerlendirilmesi ile kaynak kayaçtaki organik madde tipi, organik maddenin evrimi ve kalıntı karbonun hidrokarbon üretme potansiyelinin belirlenmesine yardımcı olur (Espitalié ve Bordenave, 1993; McCarthy ve ark., 2011).

Kayaç numunesinin pirolizi esnasında sıcaklık artışlarına karşılık ortaya çıkan hidrokarbon miktarları pikler ile gösterilmektedir (Şekil 3.4). TOC ve Rock-Eval pirolizinden elde edilen parametreler birlikte değerlendirilerek, kaynak kayaç potansiyelinin yorumlanmasında kullanılırlar (Çizelge 3.5). Çizelge 3.6’da “olgun olmayan kaynak kayaçlar” TOC ve Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen S₁ ve S₂ parametrelerinin birlikte değerlendirilerek kaynak kayaç potansiyelinin belirlendiği sınıflama sistemi sunulmuştur. Dereköy Formasyonu’na ait S₁, S₂ ve S₃ pikleri ve Rock-

Eval Piroliz analizi verilerinden itibaren hesaplanan parametrelerden hidrojen indeksi, oksijen indeksi ve üretim indeksine ait açıklamalar Bölüm 4.5’te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 3.5. Peters (1986)’e göre kaynak kayaç üretim potansiyelini tanımlayan jeokimyasal parametreler.

Kaynak Kayaç Potansiyeli	TOC (%)	S₁*	S₂*
<i>Zayıf</i>	0-5	0-0.5	0-2.5
<i>Orta</i>	0.5-1	0.5-1	2.5-5
<i>İyi</i>	1-2	1-2	5-10
<i>Çok iyi</i>	>2	>2	>10

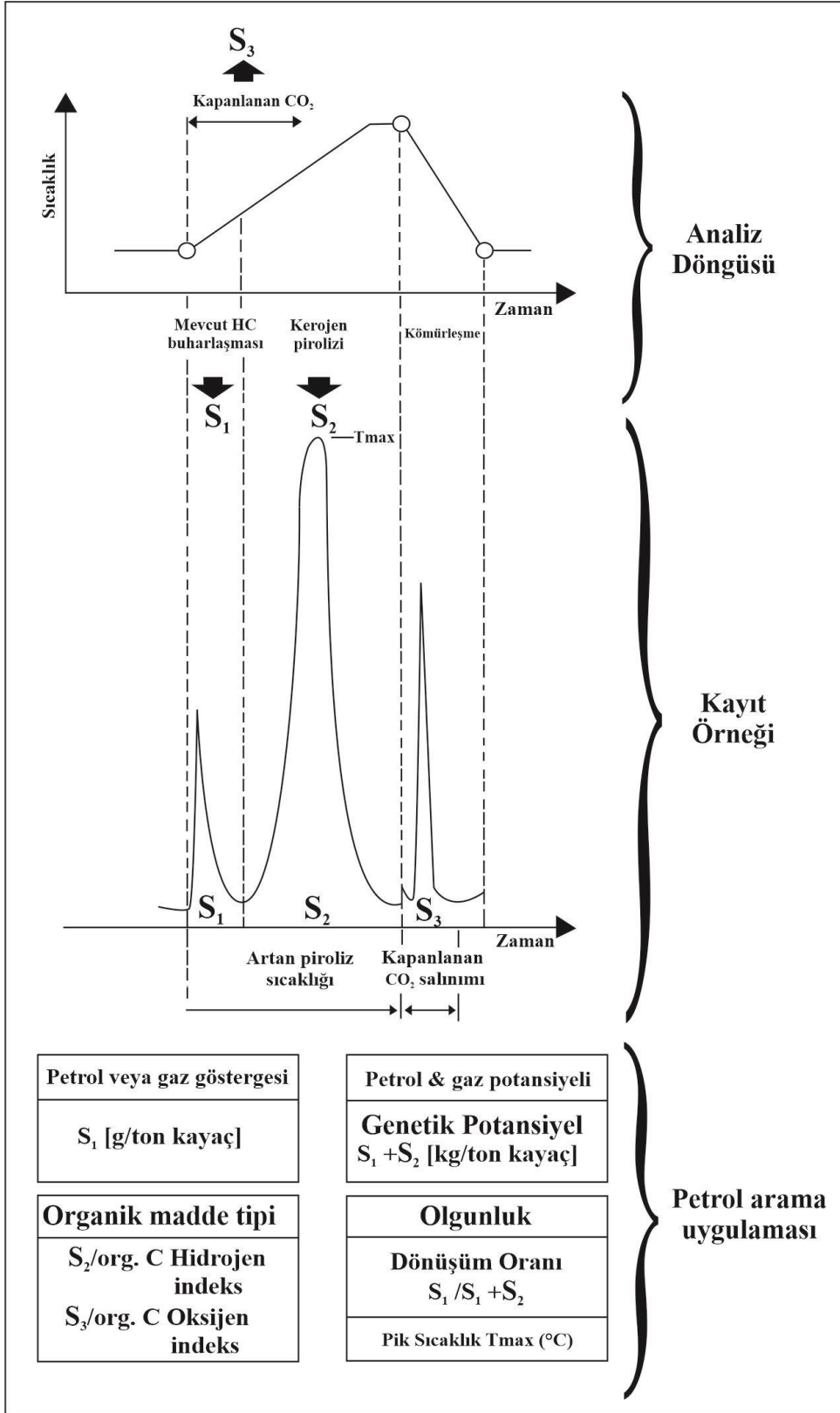
*S₁ = mg HC/g kayaç

*S₂ = mg HC/g kayaç

Çizelge 3.6. Olgun olmayan kaynak kayalar için TOC ve Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen S₁ ve S₂ parametrelerinin sınır değerlerine karşılık gelen kaynak kaya potansiyeli (Peters ve Cassa, 1994).

Kaynak Kayaç Potansiyeli	TOC (%)	S₁ (mg HC/g kaya)	S₂ (mg HC/g kaya)
<i>Zayıf potansiyel</i>	0-5	<0,5	<2.5
<i>Orta potansiyel</i>	0.5-1	0.5-1	2.5-5
<i>İyi potansiyel</i>	1-2	1-2	5-10
<i>Çok iyi potansiyel</i>	2-4	2-4	10-20
<i>Mükemmel potansiyel</i>	>4	>4	>20

Bu tez çalışması kapsamında incelenen Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen yaşlı siyah şeyl örneklerinin TOC değerlendirmesinde, %0.5’ten yüksek TOC içeriğine sahip örnekler “organik madde açısından zengin” ve %0.5’ten düşük TOC içeriğine sahip örnekler ise “organik madde açısından fakir” olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.4. Piroлиз analiz döngüsü ve piroлиз yöntemiyle elde edilen bir kayıt örneği, petrol arama uygulaması (Espitalié ve ark., 1977; Tissot ve Welte, 1984'ten değiştirilmiştir).

S₁ piki, örneğin helyum atmosfer altında 3-4 dakika boyunca 300°C’de piroliz edilmesiyle ortaya çıkan serbest hidrokarbon miktarının göstergesidir ve birimi mg HC/g kayaç olarak ifade edilmektedir.

Bir kaynak kayacın petrol üretmek için mevcut potansiyelini temsil eden S₂ piki (mg HC/g kaya), kerojen ve ağır hidrokarbonların parçalanmasından kaynaklanan hidrokarbon verimini ölçer. S₂ piki, TOC verilerine göre daha gerçekçi bir kaynak kayaç potansiyeli temsil etmektedir çünkü TOC, petrol üretemeyen "ölü karbon" miktarını da bünyesinde bulundurmaktadır (Çizelge 3.1) (Peters ve Cassa, 1994). S₂ piki kaynak kayaç potansiyelinin yorumlanmasında kullanılan önemli bir belirteçtir (Çizelge 3.7).

Çizelge 3.7. Espitalié ve ark. (1984)’e göre S₂ değer aralıkları ve kaynak kayaç potansiyeli.

S ₂	Kaynak Kayaç Potansiyeli
<2.00	Zayıf kaynak kayaç potansiyeli
2.00-5.00	Orta kaynak kayaç potansiyeli
>6.00	İyi kaynak kayaç potansiyeli

S₃ piki, kayacın pirolizinden elde edilen CO₂ miktarının göstergesidir ve birimi mg CO₂/g kayaç olarak ifade edilmektedir.

S₄ piki ise herhangi bir hidrokarbon göstergesine işaret etmez, aksine ölü karbon miktarını temsil etmektedir.

S₁+S₂ ifadesi gerçek potansiyelin (Tissot ve Welte, 1984) veya bir kayaçtan üretilebilecek toplam petrol miktarının bir göstergesidir (Peters ve Cassa, 1994).

3.3.2.1. Rock-Eval Piroliz Analizinden Elde Edilen Parametreler

Hidrojen İndeksi (HI)

Hidrojen indeksi (HI), hidrokarbon üretiminin gerçekleştiği S₂ pikinin toplam organik karbona oranı olarak ifade edilir ve birimi mg HC/g TOC şeklindedir. Kayacın petrol üretme potansiyelini ortaya koyan hidrojen indeksi (Peters ve Cassa, 1994), kerojen

içerisinde yer alan hidrojen miktarı ile doğru orantılıdır dolayısıyla, hidrojen indeksinin yüksek değerlere sahip olması, yüksek petrol üretim potansiyeline sahip olduğunun bir göstergesidir (McCarthy, 2011). Hidrojen indeksi ve S₂/S₃ oranından elde edilen değerler, kaynak kaya potansiyelinin anlaşılmasında kullanılan parametrelerdendir (Çizelge 3.8).

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

Çizelge 3.8. Peters (1986)'a göre üretilen hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler.

Kaynak Kaya Potansiyeli	HI (mg HC/g C _{org})	S ₂ /S ₃
Gaz	0-150	0-3
Gaz ve petrol	150-300	3-5
Petrol	>300	>5

*R₀ = %0,6'ya eşdeğer bir termal olgunlaşma düzeyini varsayar.

Oksijen İndeksi (OI)

Oksijen indeksi (OI), gram kayacın içerdiği CO₂ miktarının göstergesi olan S₃ pikinin toplam organik karbona oranı olarak belirtilir ve birimi mg CO₂/g TOC şeklindedir. Oksijen indeksi, CO₂'nin TOC değerine oranından elde edilmekle birlikte, kerojenin içerdiği oksijen miktarı ile ilgilidir ve kerojen olgunlaşmasının veya türünün belirlenmesinde faydalı olabilir (McCarthy, 2011).

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

Ayrıca hidrojen indeksi ve oksijen indeksinin bir diğer önemi ise bu indeksler kullanılarak oluşturulan diyagramlar ile kaynak kayacın içerdiği organik madde tipinin sınıflaması yapılabilmektedir.

Üretim İndeksi (PI)

Üretim veya üretkenlik indeksi [PI = S₁/(S₁+S₂)], kerojendeki (S₂) termal olarak kararsız bileşenler serbest hidrokarbonlara (S₁) dönüştürüldüğü için ince taneli kayalar için derinlikle birlikte kademeli olarak artmaktadır (Peters ve Cassa, 1994). Üretim indeksi (PI), serbest hidrokarbon miktarını gösteren S₁ pikinin, S₁ piki ile maksimum hidrokarbon üretimini temsil eden S₂ pikinin toplamına oranıyla ifade edilmektedir.

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

S_1 ve S_2 arasındaki ilişkiyi tanımlayan üretim indeksi, organik maddenin evrimini karakterize etmek için kullanılır (McCarthy, 2011).

Tmax

Tmax, termal olgunluğu ölçer ve maksimum S_2 piki oluşumunda Rock-Eval piroliz fırın sıcaklığına ($^{\circ}C$) karşılık gelmektedir (Peters ve Cassa, 1994). Tmax, organik maddenin termal evrimini ortaya koyarak kaynak kayacın potansiyeli hakkında bilgi vermektedir.

3.4. Toplam Kükürt İçeriği (%TS) Analizi

Dereköy Formasyonu siyah şeyl seviyelerinden alınan 22 adet örneğin Toplam Kükürt ve Toplam Karbon Analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Kömür Jeolojisi Laboratuvarlarında LECO SC-144DR cihazında gerçekleştirilmiştir. 0,2 ila 0,5 gram olarak belirlenen numuneler 60 ila 300 saniyelik bir zaman aralığında kükürt ve karbon eş zamanlı olmak üzere yakılma işlemine tabi tutulmaktadırlar. Toplam kükürt ve karbon analizi, $1350^{\circ}C$ fırın sıcaklığı ve oksijen akışıyla birlikte numune yakılma işleminden geçirilerek kükürt ve karbon içeren bileşiklerin serbest kalmasını ve ölçümünü kapsamaktadır.

3.5. Organik Petrografi İncelemeleri

Dereköy Formasyonu siyah şeyl seviyelerinden alınan 22 adet örneğin Optik Mikroskop İncelemeleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Kömür Jeolojisi Laboratuvarlarında Leica DM4000M üstten aydınlatmalı organik petrografi mikroskop cihazında gerçekleştirilmiştir.

4. ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Dereköy Formasyonu Mineralojik Bulgular

4.1.1 Dereköy Formasyonu XRD Tüm Kayaç Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri

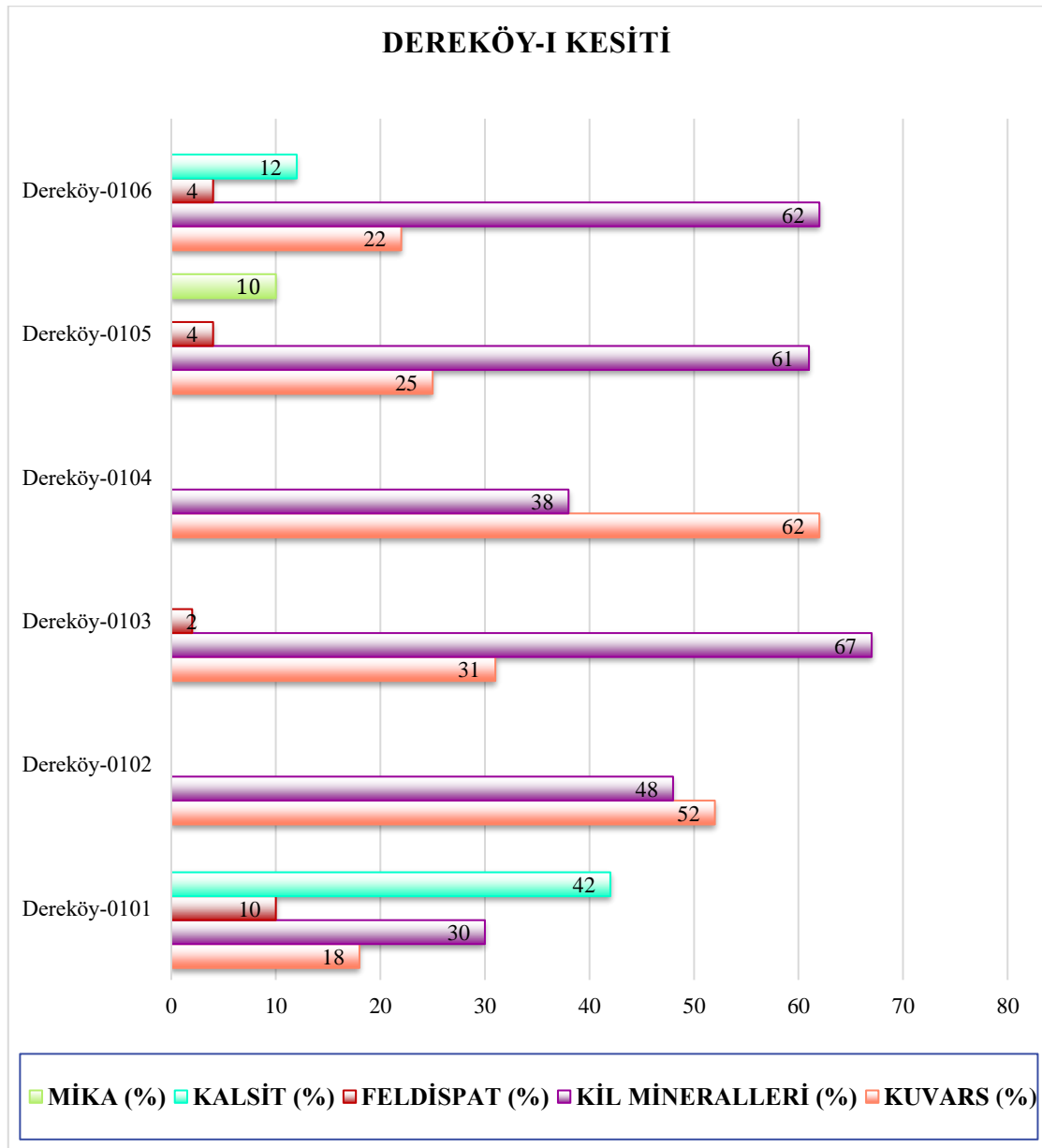
Dereköy Formasyonu'ndan alınan 22 adet örneğin XRD tüm kayaç analizi sonucu tespit edilen mineraller ve yüzde bolluk oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Dereköy Formasyonu'ndan alınan 22 adet örneğin XRD tüm kayaç analizinden elde edilen minerallerin yüzde bolluk dağılımı.

Örnek No	Kuvars (%)	Kil Mineralleri (%)	Feldispat (%)	Kalsit (%)	Mika Mineralleri (%)
Dereköy-0101	18	30	10	42	-
Dereköy-0102	52	48	-	-	-
Dereköy-0103	31	67	2	-	-
Dereköy-0104	62	38	-	-	-
Dereköy-0105	25	61	4	-	10
Dereköy-0106	22	62	4	-	12
Dereköy-0201	75	23	-	2	-
Dereköy-0202	62	38	-	-	-
Dereköy-0301	38	48	3	-	11
Dereköy-0302	45	55	-	-	-
Dereköy-0501	42	26	4	28	-
Dereköy-0502	35	65	-	-	-
Dereköy-0503	24	72	4	-	-
Dereköy Çıkışı-0101	44	53	3	-	-
Dereköy Çıkışı-0102	52	46	2	-	-
Dereköy Çıkışı-0103	71	21	-	8	-
Dereköy Çıkışı-0104	42	51	3	-	-
Dereköy Çıkışı-0105	45	55	-	-	-
Dereköy Çıkışı-0106	35	53	2	-	10
Dereköy Çıkışı-0107	28	70	2	-	-
Büyükalan Çıkışı-01	62	38	-	-	-
Büyükalan Çıkışı-02	35	65	-	-	-

4.1.1.1. Dereköy-I stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi

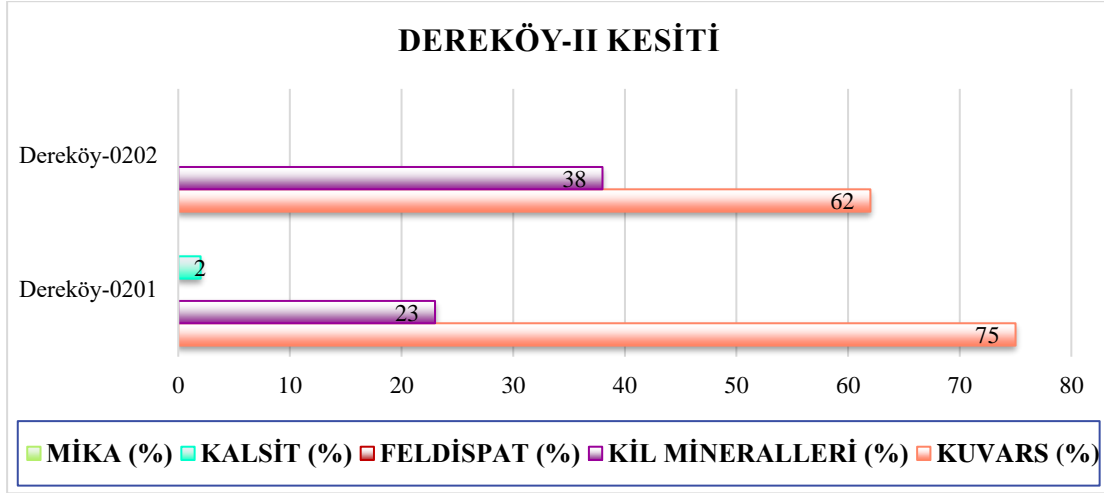
Dereköy-0101 örneği, %18 kuvars, %30 kil, %42 kalsit ve %10 feldspat minerali içermektedir. Dereköy-0102 örneği, %52 kuvars ve %48 kil minerali içermektedir. Dereköy-0103 örneği, %31 kuvars, %67 kil ve %2 feldspat minerali içermektedir. Dereköy-0104 örneği, %62 kuvars ve %38 kil minerali içermektedir. Dereköy-0105 örneği, %25 kuvars, %61 kil, %4 feldspat ve %10 mika minerali içermektedir. Dereköy-0106 örneği, %22 kuvars, %62 kil, %4 feldspat ve %12 mika minerali içermektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Dereköy Formasyonu Dereköy-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.

4.1.1.2. Dereköy-II stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi

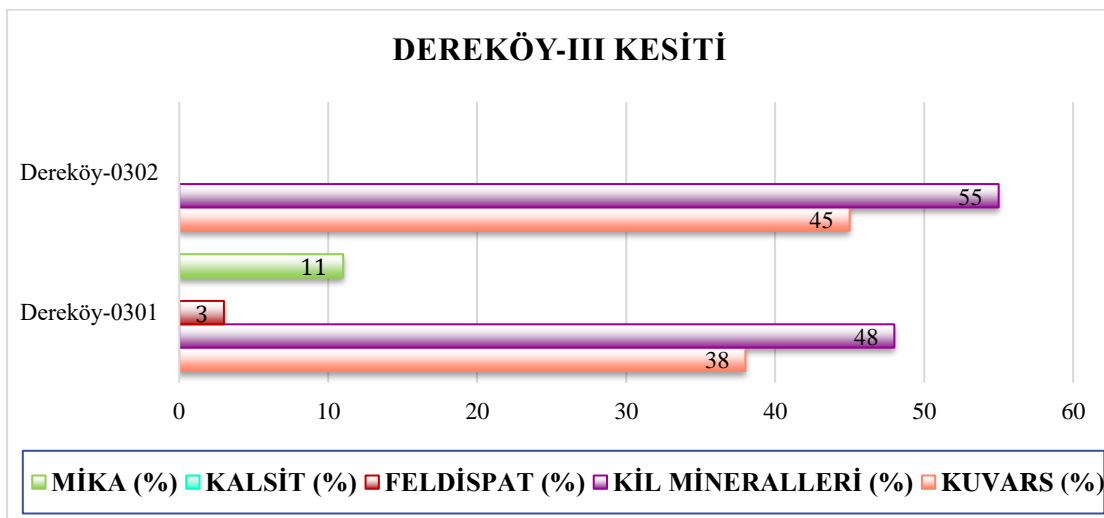
Dereköy-0201 örneği, %75 kuvars, %23 kil ve %2 kalsit minerali içermektedir. Dereköy-0202 örneği, %62 kuvars ve %38 kil minerali içermektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Dereköy Formasyonu Dereköy-II stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.

4.1.1.3. Dereköy-III stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi

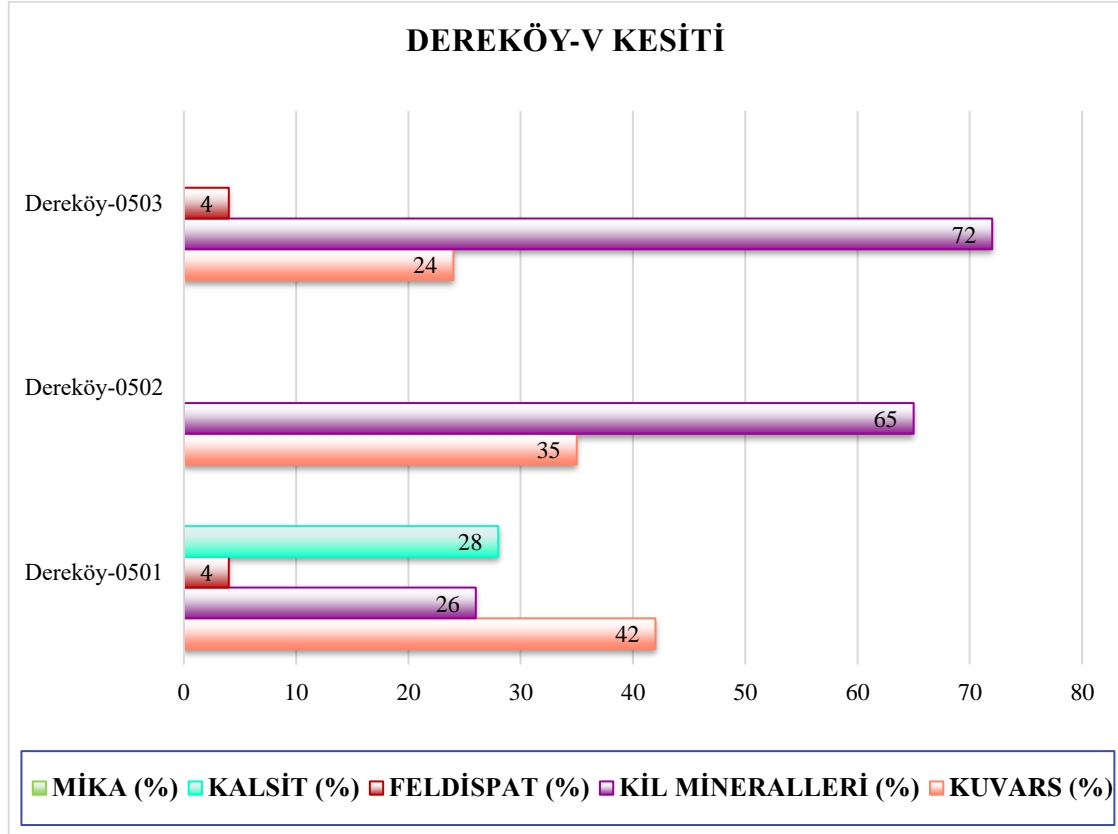
Dereköy-0301 örneği, %38 kuvars, %48 kil, %3 feldspat ve %11 mika minerali içermektedir. Dereköy-0302 örneği, %45 kuvars ve %55 kil minerali içermektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Dereköy Formasyonu Dereköy-III stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.

4.1.1.4. Dereköy-V stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi

Dereköy-0501 örneği, %42 kuvars, %26 kil, %28 kalsit ve %4 feldspat minerali içermektedir. Dereköy-0502 örneği, %35 kuvars ve %65 kil minerali içermektedir. Dereköy-0503 örneği, %24 kuvars, %72 kil ve %4 feldspat minerali içermektedir (Şekil 4.4).

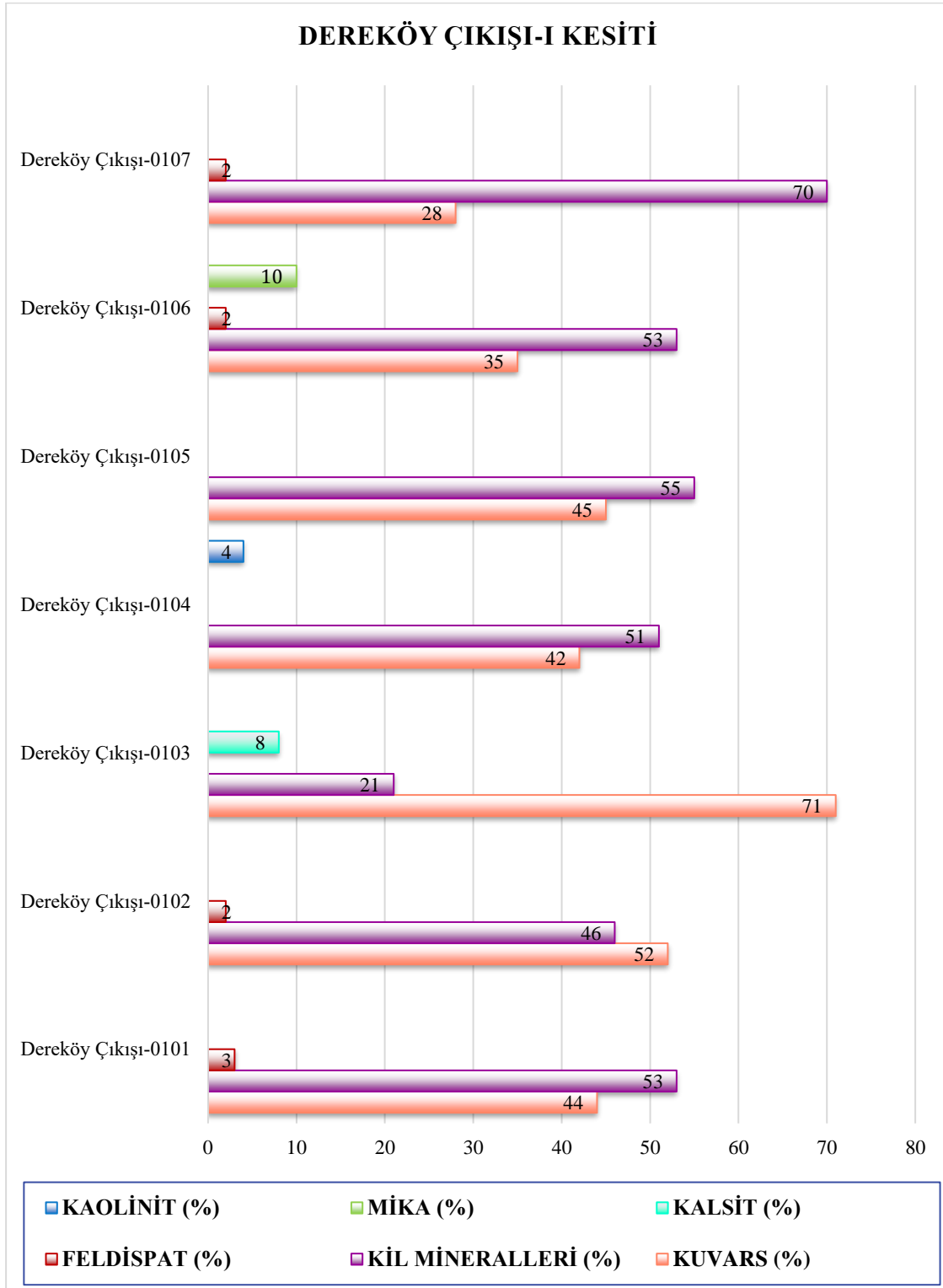


Şekil 4.4. Dereköy Formasyonu Dereköy-V stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.

4.1.1.5. Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi

Dereköy Çıkışı-1 kesitinden alınan toplam 7 adet kayaç örneğinin tüm kayaç XRD analizi ile mineralojik bileşimi incelenmiştir. Dereköy Çıkışı-0101 örneği, %44 kuvars, %53 kil ve %3 feldspat minerali içermektedir. Dereköy Çıkışı-0102 örneği, %52 kuvars, %46 kil ve %2 feldspat minerali içermektedir. Dereköy Çıkışı-0103 örneği, %71 kuvars, %21 kil ve %8 kalsit minerali içermektedir. Dereköy Çıkışı-0104 örneği, %42 kuvars, %51 kil, %4 kaolinit ve %3 feldspat minerali içermektedir. Dereköy Çıkışı-0105 örneği, %45 kuvars ve %55 kil minerali içermektedir. Dereköy Çıkışı-0106 örneği, %35 kuvars, %53

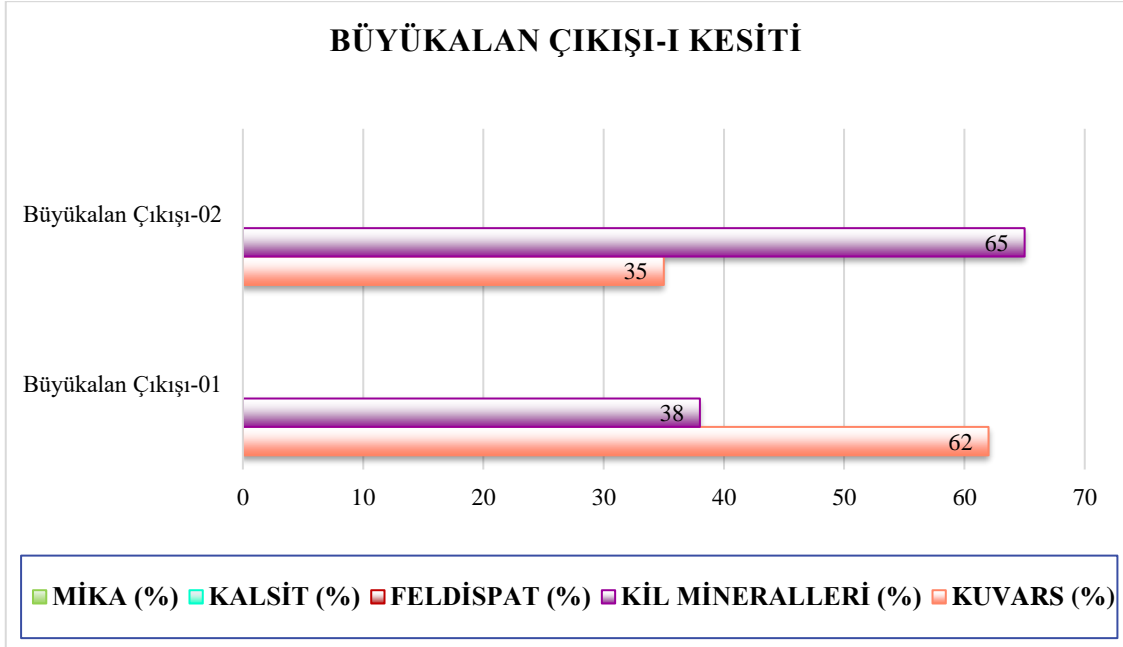
kil, %2 feldspat ve %10 mika minerali içermektedir. Dereköy Çıkışı-0107 örneği, %28 kuvars, %70 kil ve %2 feldspat minerali içermektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Dereköy Formasyonu Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.

4.1.1.6. Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesiti mineralojik bileşimi

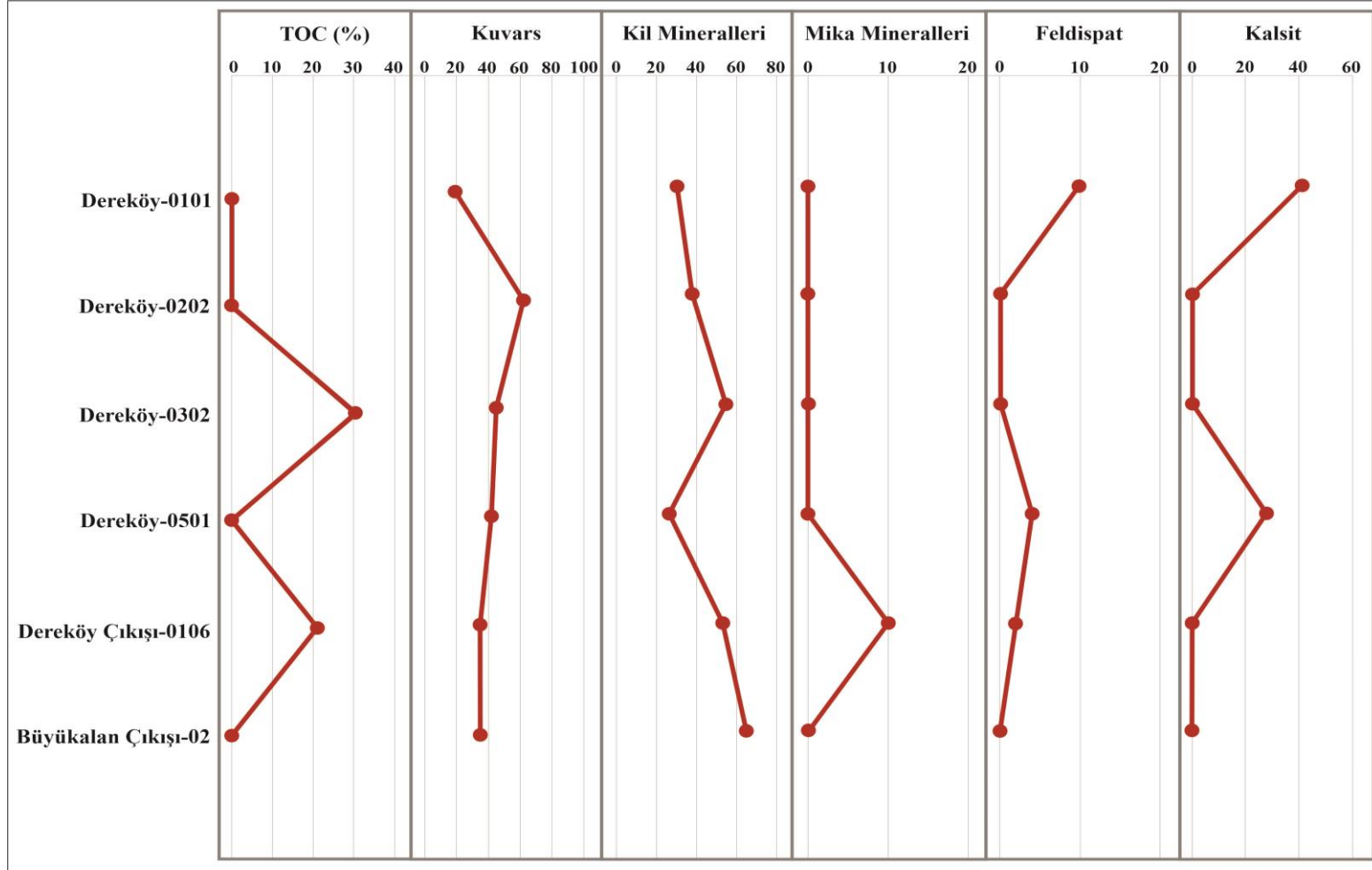
Büyükalan Çıkışı-01 örneği %62 kuvars ve %38 kil minerali içermektedir. Büyükalan Çıkışı-02 örneği %35 kuvars ve %65 kil minerali içermektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Dereköy Formasyonu Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerin XRD tüm kayaç mineralojik bileşimi.

Genellikle organik maddenin sediman içerisinde organik kompleksler şeklinde yer aldığı ve bu organik maddenin büyük bir kısmının kil mineralleri ile birleşerek kompleks oluşturduğu bilinmektedir (Weaver, 1960; Mayer, 1994; Hedges ve Keil, 1995; Ransom ve ark., 1997; Li ve ark., 2020).

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen mineralojik incelemelerde, nispeten toplam organik karbon içeriğinin yüksek olduğu örneklerde (Dereköy-0302, %30,56 TOC; Dereköy Çıkışı-0106, %21,1 TOC) kil minerallerinde hafif bir artış gözlenmektedir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere, Dereköy Formasyonu siyah şeyllerin içerdiği minerallerin bolluk oran yüzdeleri ile TOC içeriği arasında kesin bir bağlantı gözlenmemiştir.



Şekil 4.7. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeylerinden alınan örneklerin mineral yüzde bolluk değerleri ile TOC değerlerine ait grafiksel gösterim.

4.1.2 Dereköy Formasyonu XRD Kil Fraksiyonu Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri

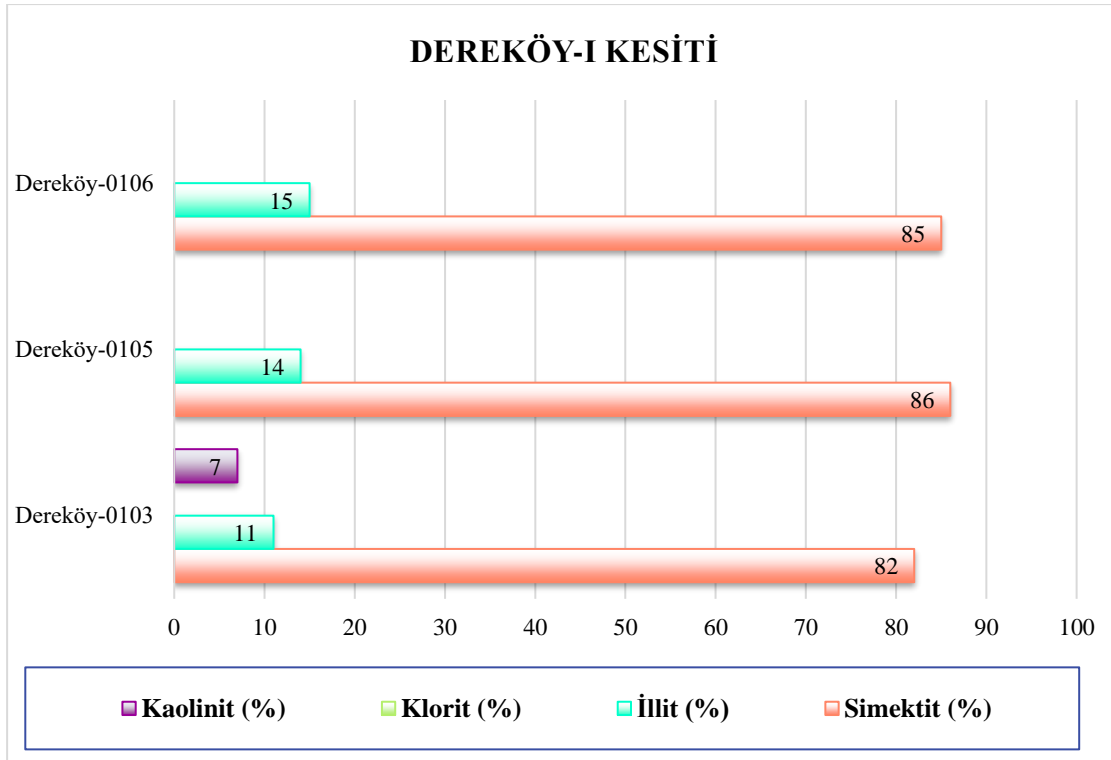
Antalya Napları'nın kapsadığı Çataltepe Napı'na ait Dereköy Formasyonu'ndan alınan 12 adet örneğin içerdiği kil minerallerinin tespit edilebilmesi için XRD kil fraksiyonu analizi yapılmıştır. Dereköy Formasyonu'ndan alınan 12 adet örneğe ait XRD kil fraksiyonu analizi sonucu elde edilen kil mineralleri ve yüzdesel dağılımları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Dereköy Formasyonu'ndan alınan 12 adet örneğin XRD kil fraksiyon analizi sonucu tespit edilen kil minerallerinin yüzdesel dağılımı.

Örnek No	Simektit (%)	İllit (%)	Klorit (%)	Kaolinit (%)
Dereköy-0103	82	11	-	7
Dereköy-0105	86	14	-	-
Dereköy-0106	85	15	-	-
Dereköy-0202	50	50	-	-
Dereköy-0301	56	44	-	-
Dereköy-0302	43	57	-	-
Dereköy-0502	77	18	-	5
Dereköy-0503	58	42	-	-
Dereköy Çıkışı-0101	75	16	-	9
Dereköy Çıkışı-0104	79	9	7	5
Dereköy Çıkışı-0106	60	40	-	-
Büyükalan Çıkışı-02	68	20	-	12

4.1.2.1. Dereköy-I stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirmeleri

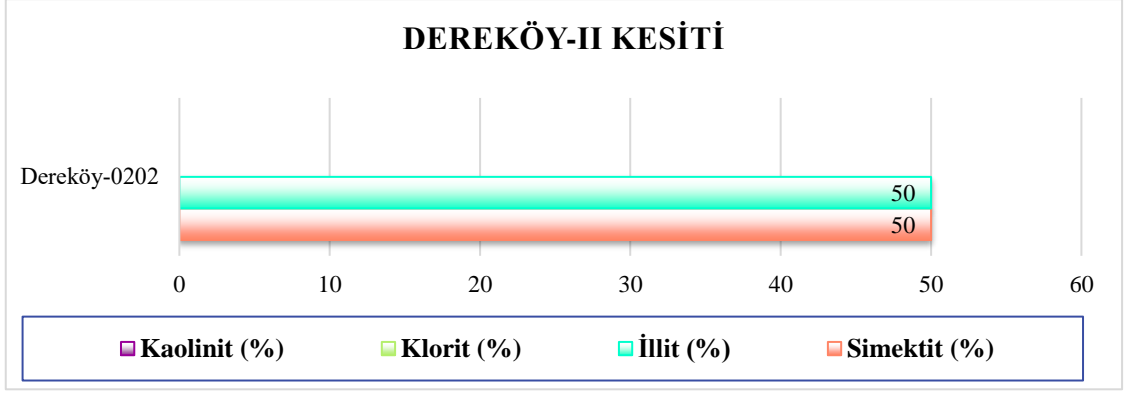
Dereköy-I kesitini temsilen 3 adet örneğin kil mineralleri tanımlanmıştır. Dereköy-0103 örneğinde %82 simektit, %11 illit ve %7 kaolinit minerali tespit edilmiştir. Dereköy-0105 örneğinde %86 simektit ve %14 illit minerali saptanmıştır. %86 simektit içeriğine sahip olan Dereköy-0105 örneği, analiz edilen 12 adet örnek içerisinde en yüksek simektit içeriğine sahiptir. Dereköy-0106 örneği ise %85 simektit ve %15 illit minerali içermektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Dereköy Formasyonu Dereköy-I stratigrafi kesitini temsilen 3 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.

4.1.2.2. Dereköy-II stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirmeleri

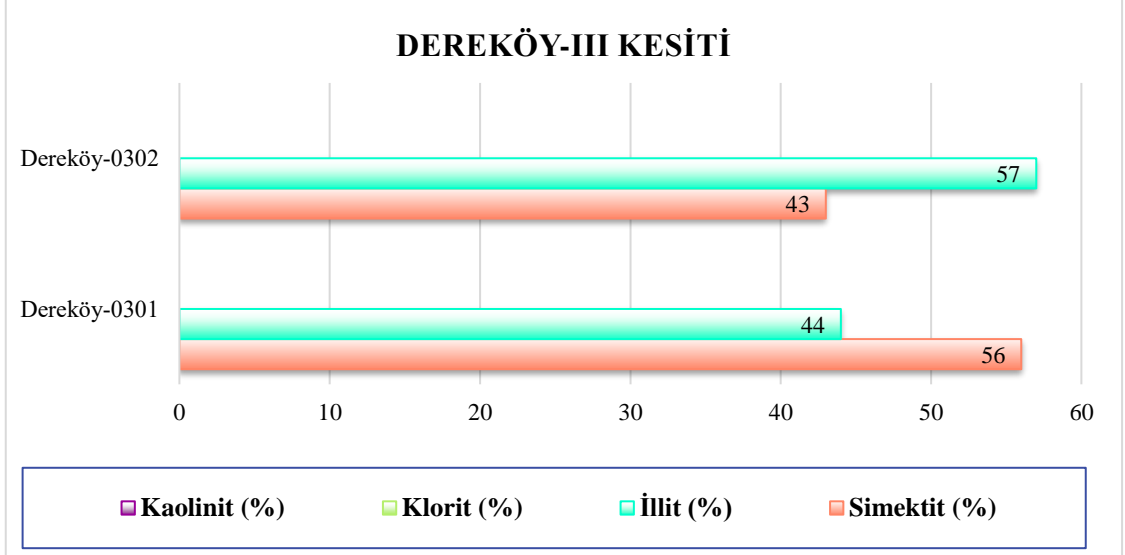
Dereköy-II kesitini temsilen 1 adet örneğin kil mineralleri tanımlanmıştır. Dereköy-0202 örneğinde %50 simektit ve %50 illit minerali saptanmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Dereköy Formasyonu Dereköy-II stratigrafi kesitini temsilen 1 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.

4.1.2.3. Dereköy-III stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirmeleri

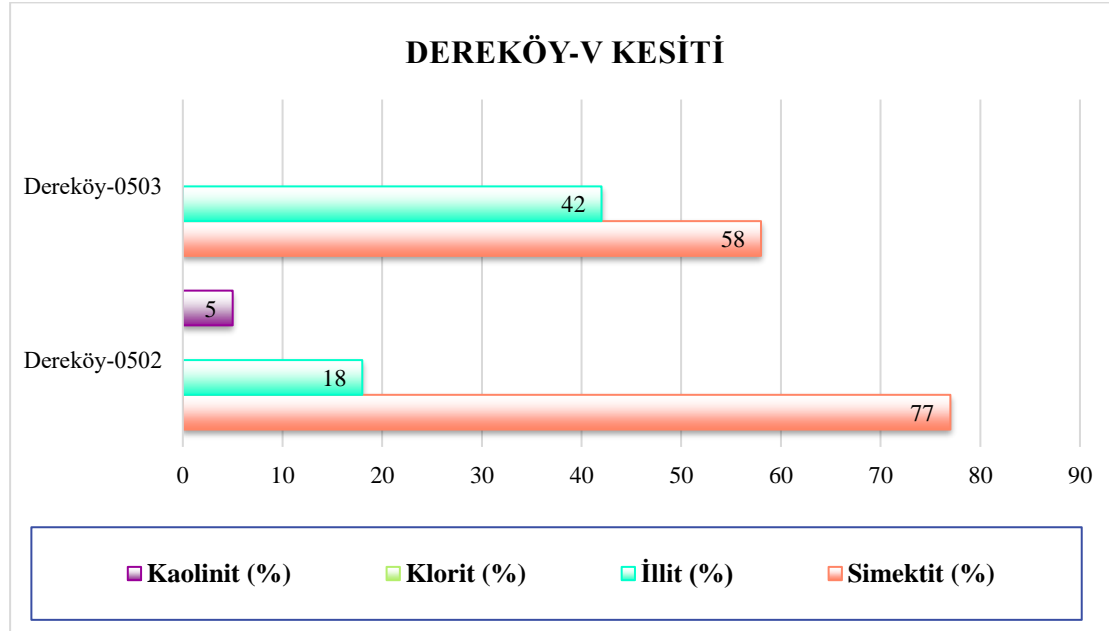
Dereköy-III kesitini temsilen 3 adet örneğin kil mineralleri analiz edilmiştir. Dereköy-0301 örneği %56 simektit ve %44 illit minerali içermektedir. Dereköy-0302 örneği en düşük %43 simektit içeriğine sahip olmakla birlikte %57 illit mineraline sahiptir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Dereköy Formasyonu Dereköy-III stratigrafi kesitini temsilen 2 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.

4.1.2.4. Dereköy-V ölçülü stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirmeleri

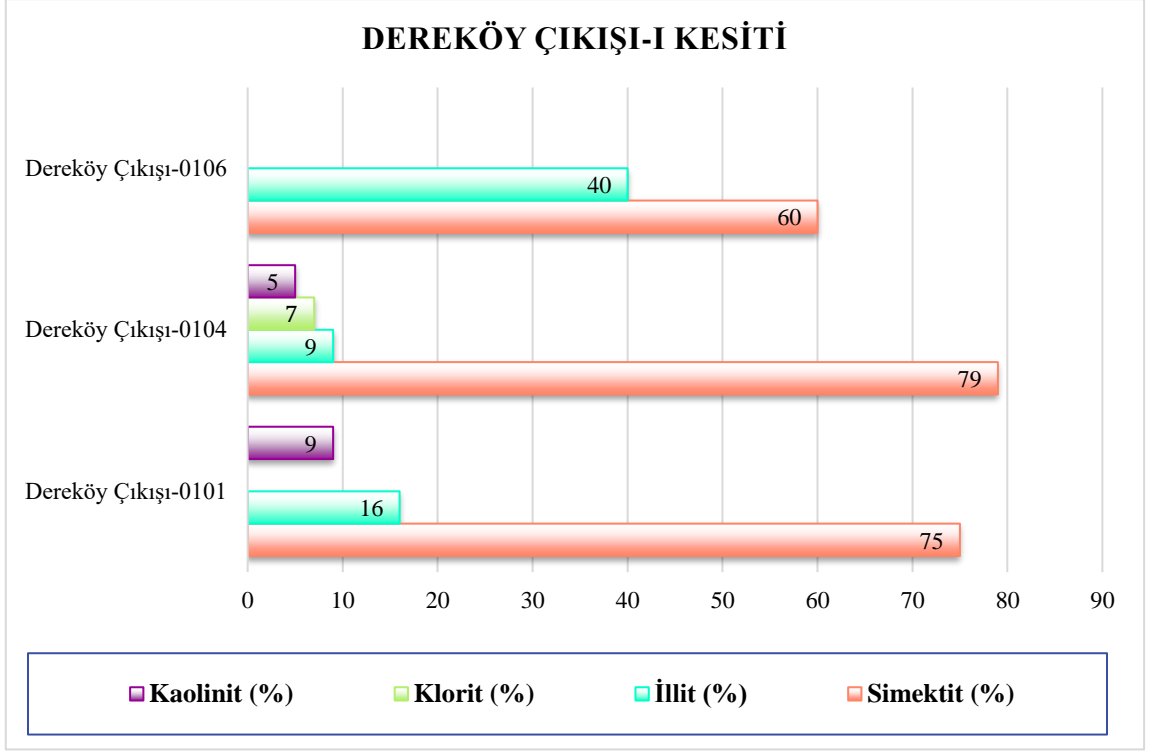
Dereköy-V kesitini temsilen 2 adet örnek incelenmiştir. Dereköy-0502 örneğinde %77 simektit, %18 illit ve %5 kaolinit minerali saptanmıştır. Dereköy-0503 örneğinde ise %58 simektit ve %42 illit mineralinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Dereköy Formasyonu Dereköy-V stratigrafi kesitini temsilen 2 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.

4.1.2.5. Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirmeleri

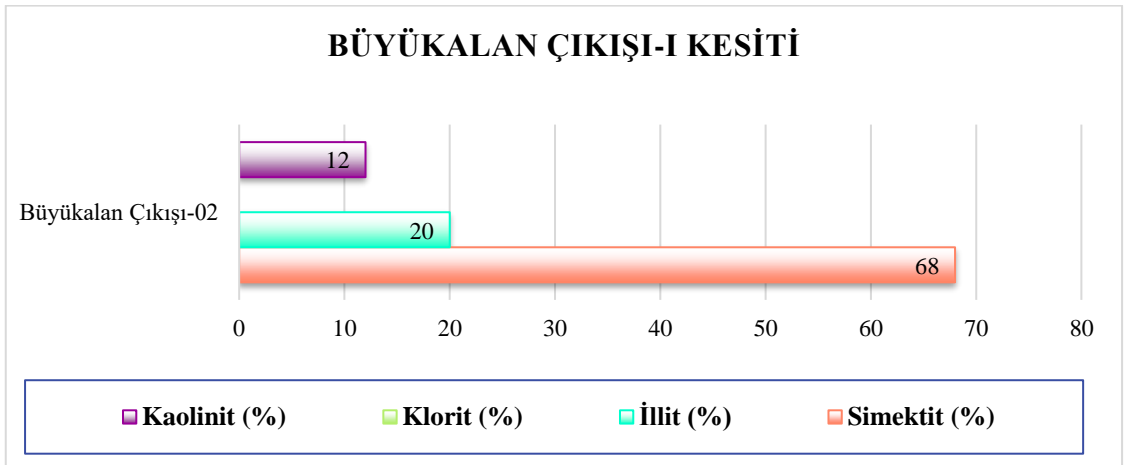
Dereköy Çıkışı-I kesitini temsilen 3 adet örneğin kil mineralleri incelenmiştir. Dereköy Çıkışı-0101 örneğinde %75 simektit, %16 illit ve %9 kaolinit minerali varlığı saptanmıştır. Dereköy Çıkışı-0104 örneğinde %79 simektit, %9 illit, %7 klorit ve %5 kaolinit minerali tespit edilmiştir. Dereköy Çıkışı-0104 örneği %9 illit oranı ile 12 adet örnek içerisinde en düşük illit değerine sahiptir. Ayrıca klorit mineralinin varlığı sadece bu örnek içerisinde tespit edilmiştir. Dereköy Çıkışı-0106 örneğinde ise %60 simektit ve %40 illit mineralinin varlığı saptanmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Dereköy Formasyonu Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitini temsilen 3 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.

4.1.2.6. Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesiti kil fraksiyonu değerlendirmeleri

Büyükalan Çıkışı-I kesitini temsilen 1 adet örneğin kil mineralleri bileşimi incelenmiştir. Büyükalan Çıkışı-02 örneğinde %68 simektit, %20 illit ve en yüksek %12 kaolinit minerali bu örnekte gözlenmiştir (Şekil 4.13).

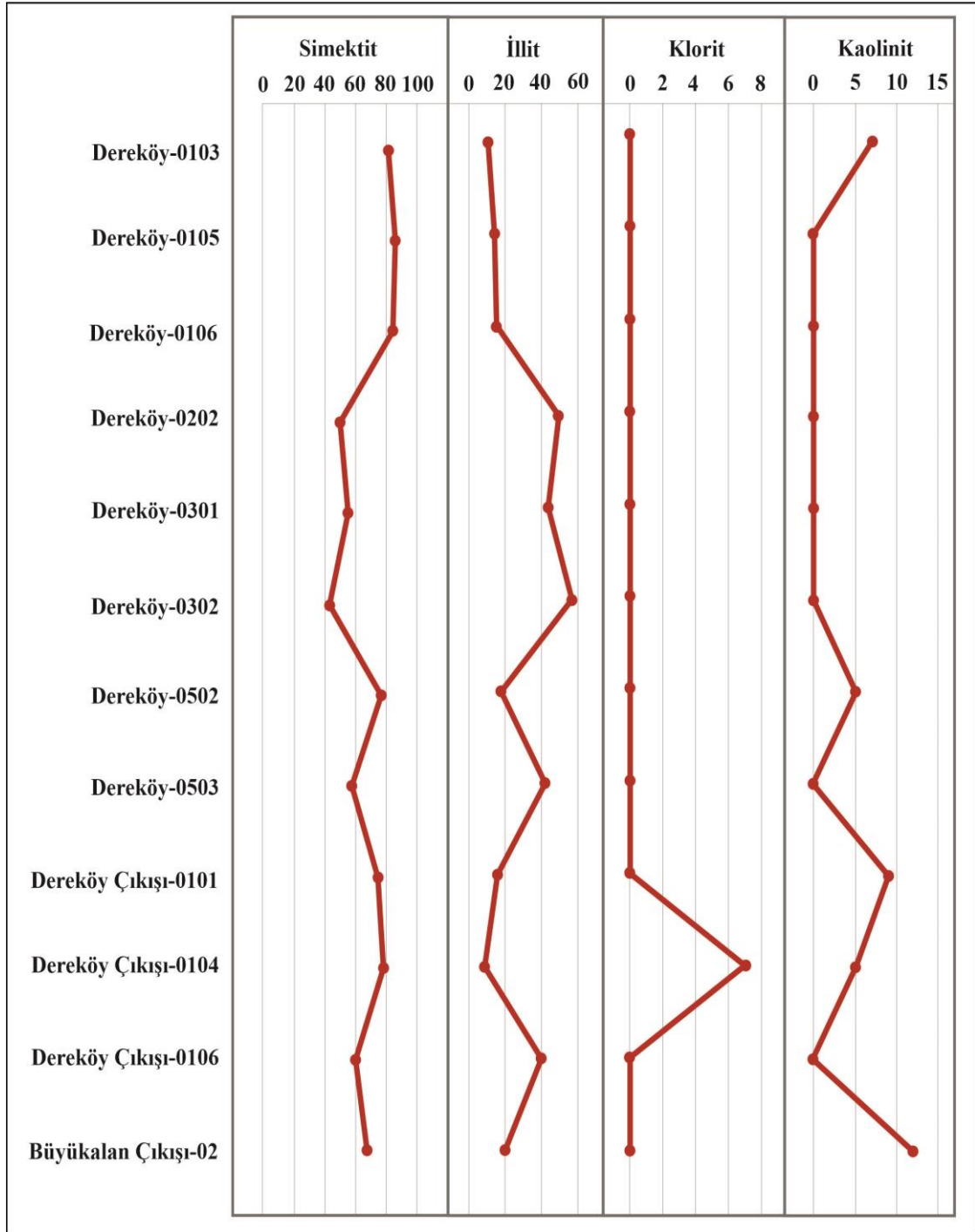


Şekil 4.13. Dereköy Formasyonu Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitini temsilen 1 adet örneğin kil mineralleri bileşimi.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre tüm örneklerde simektit ve illit minerali gözlenmiştir ve gözlenen diğer kil minerallerine istinaden örneklerde varlıklarının daha yoğun olduğu saptanmıştır. 12 adet örnek içerisinde Dereköy-0105 örneği en yüksek simektit değerine sahipken (%86 simektit), Dereköy-0302 örneği en düşük simektit değerine (%43) sahiptir. Dereköy-0302 örneği ise en yüksek illit değerini içerirken (%57), Dereköy Çıkışı-0104 örneği en düşük illit içeriğine sahiptir (%9). İncelenen örneklerde simektit ve illit mineralleri birlikte gözlenmektedir. Genel olarak yüzdesel değişimlere bakıldığında, simektit minerali oranında artış gözlenirken, illit mineral oranında ise düşüş gözlenmektedir (Şekil 4.14). Simektit ve illit minerallerine ek olarak, klorit ve kaolinit mineralleri de gözlenmiştir. Örnekler içerisinde klorit mineraline yalnızca Dereköy Çıkışı-0104 örneğinde rastlanmıştır. Kaolinit mineralinin en yüksek değeri (%12) Büyükalın Çıkışı-02 örneğinde ve en düşük değerleri ise (%5) Dereköy-0502 ve Dereköy Çıkışı-0104 örneğinde gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

Genellikle karasal ve kıyıya yakın kumlarda bulunan kaolinit minerali (Weaver, 1960), karasal ortamlarda feldspat mineralinin kimyasal bozunması ile meydana geldiği bilinmektedir. Birçok denizel killi sedimanlarda baskın bir kil minerali bileşeni olduğu düşünülen illit mineralinin kökeni muhtemelen büyük ölçüde diyajenetik süreçlerden kaynaklanmakla birlikte (Grim, 1947), özellikle granit gibi K-feldspat (K-zengin ortamlarda) açısından zengin kayaların bozunmasıyla oluşabildiği bilinmektedir.

Kil mineralleri, tektonik, kaynak, yaş, sınırlar, fasiyes, çevre, korelasyon ve metamorfizma olmak üzere başlıca parametrelerin anlaşılmasında ve yorumlanmasında kullanılmaktadır (Weaver, 1960). Tektonik koşullar, sedimanların bileşimi, çökme ortamı ve sedimenter basende gelişen diyajenetik süreçler kil minerallerinin oluşumunu, türünü ve miktarını kontrol ettiği bilinmektedir. Kil mineralleri, içerisinde yer aldıkları kayaların geçirdiği diyajenetik süreçler hakkında bilgi veren önemli belirteçlerdir. Li ve ark. (2020), kil minerallerinin ana kimyasal bileşenlerinin SiO_2 , Al_2O_3 ve H_2O olması nedeni ile, kil minerallerinin organik madde zenginleşmesi üzerindeki etkisinin, kil minerallerinin bileşenleri ile organik madde arasındaki ilişki ile değerlendirilebileceğini belirtmiştir. Organik madde, çökme ortamının anoksik koşullarına göre bazı kil mineralleri ile birliktelik gösterebilir ve çökebilir.



Şekil 4.14. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyllerinden alınan örneklerinin kil mineralleri yüzde bolluk değerlerine ait grafiksel gösterim.

Kil içeren sedimanter kayalarda gerçekleştirilen termal olgunlaşma çalışmaları, termal evrimleri ve sedimanter havzaların orojenik kuşakların yapısal evrimini yeniden kurgulamak için kullanılmıştır (Yang ve Hesse, 1991). Alterasyon sonucu meydana gelen killer, hidrokarbon kaynak kayaç ve bu kayaçların olduğu paleoortam koşulları için de

önemli ipuçları sunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında killerin en yaygın türlerinden olan illit ve simektit mineralleri analiz edilen 12 adet örneğin hepsinde, kaolinit minerali 5 adet örnekte ve klorit minerali ise sadece 1 adet örnekte gözlenmiştir.

Özetle kil mineralleri, basenin evrim tarihçesi, tektonik rejim ve çeşitli jeolojik olayları zamansal olarak anlaşılabilir kılmakla birlikte (Jiang, 2012), kayacın içerdiği kil minerallerinden yola çıkarak içinde bulunduğu kayacın kökeni ve kayaç topluluklarının geçirdiği diyajenetik evrim hakkında bilgi verebildiği görülmektedir. Ayrıca organik maddece zengin kayaçlar ve kil mineralleri arasındaki ilişkinin, hidrokarbonların oluşum süreci hakkında bilgi verdiği bilinmektedir. Grim (1947), kil minerallerinin gömülü organik materyalin petrole dönüşümünde önemli bir araç olabileceğini ifade etmiştir. Sarkisyan (1972), killer ve hidrokarbonların oluşum süreci arasındaki ilişkiyi dört başlıkta özetlemiştir. Bunlar;

1. Organik maddenin hidrokarbonlara dönüşüm süreci,
2. Formasyonların rezervuar özellikleri,
3. Örtü kayaçların kalitesi,
4. Su taşması (waterflooding) ile ikincil kazanımdır.

4.1.3 İllit Kristalinitesi (IC)

İllit Kristalinite (IC) yöntemi, 1960'ların başında ilk önce Teksas'ta ve daha sonrasında ise Fransa'da geliştirilmiş, diyajenetik evreleri tespit etmek ve metamorfizmadan önceki evrim aşamalarını karakterize etmek amacıyla petrol aramalarında uygulanmıştır (Çizelge 4.3). 1960'lı yılların başında esas olarak petrol arama amacıyla geliştirilen İllit Kristalinitesi (IC), ilk illit difraksiyon pik noktasının, yarı maksimumda tam genişliğinin ölçüsüdür (Kübler ve Jaboyedoff, 2000). Kübler (1968), kristalinitenin bir kristal yapıdaki "düzenlenme" derecesi ile ilgili olduğunu belirtmiştir. İllit Kristalinitesi (IC), illit kimyası, akışkan kimyası ve basıncı, stres, değişim süresi, litoloji, başka fazların girişim yapan bazal yansımaları ve deneysel koşullar gibi (Frey, 1987; Kisch, 1983; Kisch ve Frey, 1987) muhtemelen sıcaklığın en önemli olduğu birçok değişkene bağlıdır (Kübler, 1967, 1968; Yang ve Hesse, 1991).

Mählmann ve ark. (2012), kil mineralojisinde XRD 10A°-illit pikinin şeklindeki değişiklikler, diyajenez derecesindeki değişiklikler ve metamorfizma başlangıcı için tanısal olduğunu belirtmiştir. İlk kez Weaver (1961) tarafından kullanılan "illit keskinlik

oranı”, çok düşük dereceli metamorfizmanın (very low grade metamorphism (VGLM)) evresinin belirlenmesi için uygulandığını ve bugün Weaver İndeksi olarak kullanıldığına dikkat çekmiştir. Ayrıca bu yöntemin diyajenez bölgesinde, bir diyajenez derecesi içindeki küçük değişiklikleri tespit etmek için çok yüksek bir duyarlılığa sahip olduğunu (Weaver ve Broekstra 1984) belirtmiştir.

Çizelge 4.3. Yang ve Hesse (1991) İllit Kristalinite İndeksi (IC) değerleri ve tanımlandıkları diyajenetik zonların gösterimi.

Zon	İllit Kristalinite İndeksi (IC)
<i>Diyajenetik Zon</i>	$\geq 0,42$
<i>Ankizon</i>	0,42–0,25
<i>Epizon</i>	$\leq 0,25$

Jeotermometre ve termal olgunluk belirteci olarak illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinin (I-S) kullanılması ilk olarak Gulf Coast detaylı çalışmalarında şeyl diyajenezi kavramlarının açıklanmasına dayanmaktadır (Powers, 1957; Hower ve ark., 1976; Hoffman ve Hower, 1979). I-S düzenindeki değişikliklerle hesaplanan hidrokarbon olgunluk derecesi veya maksimum gömülme sıcaklıkları, I-S belirtecinin güvenilir bir yarı niceliksel jeotermometre ve mükemmel bir termal olgunluk ölçüsü olduğunu göstermektedir (Waples, 1980; Bruce, 1984; Pollastro, 1993). Birçok yazar, diyajenez esnasında kil minerallerinin, montmorillonitten, karışık tabakalı montmorillonit-illit'e ve sonrasında illite dönüştüğünü belirtmişlerdir (Hower ve ark., 1976) ve illit-simektitte düzensiz I-S'den düzenli I-S'ye dönüşüm sıcaklıkları ile en yüksek petrol üretiminin başlangıç sıcaklıkları arasındaki ortak çakışma sebebiyle hidrokarbon oluşumunun incelenmesinde özellikle yararlıdır.

Şekil 4.15'te gözlendiği üzere, Tmax (Rock-Eval pirolizinden) sıcaklık değerinde, maksimum hidrokarbon oluşumunun gözlendiği S₂ pik noktasında, illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinin içerisinde yer alan şişen tabakaların (simektit) yüzdesi keskin bir şekilde azalmaktadır (Burtner ve Warner, 1986; Jiang, 2012).

Gömülme Derinliği (km)	Hidrokarbon Ürünü	Sıcaklık (°C)	Diyajenetik Evre	Vitrinit Reflektansı (Olgunluk)	İllit/Simektit Dizilimi (I/S)	I/S Karışık Tabakada İllit Yüzdesi
1	Biyojenik Gaz	30	Diyajenez	— 0,5	R=0	— %25
2		60				
3		90	Katajenez			
4	Petrol	120		— 1,2	R=1	— %50
5	Termojenik Gaz	150	Metajenez	— 2,0	R=3	— %75

Şekil 4.15. Sıcaklık, hidrokarbon oluşumu, diyajenez, kaynak kayaç olgunluğu (vitrinit yansıması) ile illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinde oluşan değişiklikler arasındaki genelleştirilmiş ilişki. (Foscolos ve ark. (1976); Hoffman ve Hower (1979); Waples (1980); Tissot ve Welte (1984)'ten özetlenmiştir; Jiang (2012)'den değiştirilmiştir).

Diyajenetik evreler, sıcaklık, organik madde olgunluğu, illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinin düzeninde gömülmeye bağlı meydana gelen değişimler ve hidrokarbon oluşumu ve üretimi arasındaki ilişkiler özetle Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Erken diyajenez evresinde, biyojenik gaz açığa çıkmakla birlikte, kaynak kayaç olgunlaşmamıştır ($R_0 < \%0,5$) ve illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinin içerisinde yer alan illit mineralinin yüzdesel oranı yaklaşık %25'tir. Artan sıcaklık ve basınçla birlikte illitizasyon (illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinin içerisinde yer alan simektit minerallerinin illite dönüşme süreci) derecesi de artmaktadır. Katajenez evresi, petrol üretiminin gerçekleştiği zon ($R_0 = \%0,5-1,0$) olarak gözlenmektedir ve bu zonda ise illitizasyon derecesi artış göstermiş, I-S karışık katmanlı kil minerallerinin içerisinde yer alan illit yüzdesi %25-%50'e yükselmiştir. Ancak diyajenetik evrim ilerledikçe illitizasyon derecesinin artışı takiben gelişen I-S karışık katmanlı kil minerallerinin içerisinde yer alan illit oranının %75'ten fazla mevcut olduğu ve artan sıcaklık ve basınçla üretilen hidrokarbonların tekrar parçalanarak kuru gaz üretiminin gerçekleştiği görülmektedir ($R_0 = \%1,5$). Jiang (2012), simektit mineralinin 80°C-150°C'lik sıcaklık aralığında alterasyona uğrayarak illite dönüşmeye başladığını ve aynı zamanda bu

sıcaklık aralığının petrol oluşumunun pik noktasına karşılık geldiğini örneklendirerek, bu genel trend ile bir kaynak kayacın hidrokarbon üretip üretmediğinin tahmin edilmesinde kullanılabileceğini belirtmiştir.

Dereköy Formasyonu'na ait 6 adet ölçülü stratigrafik kesitlerden analiz yapılan 12 adet örneğin kil minerallerinin yüzdesel bolluk oranlarına ve dağılımlarına bakıldığında simektit ve illit minerallerin baskın olduğu görülmektedir. Kaolinit minerali ise sadece 5 adet örnekte simektit ve illit minerallerine kıyasla oldukça az oranda gözlenmiştir. Klorit minerali ise sadece 1 adet örnekte az oranda gözlenmiştir. İncelenen örnekler arasında İllit-Simektit karışık tabakalı minerallerine rastlanmamıştır. İllit-simektit karışık tabakalı minerallerin içerisinde bulunduğu kayaçlarda, gömülmenin etkisiyle birlikte artan sıcaklık ve basıncın etkisiyle şişme özelliğine sahip olan simektit minerali, bünyesindeki suyu kaybederek illit mineraline dönüştüğü ve bu durumun petrol oluşum zonuna denk geldiği bilinmektedir (Jiang, 2012). Ancak illit-simektit karışık tabakalı minerallerin yokluğu, analiz edilen örneklerin maksimum petrol oluşum zonu olarak bilinen 80-150°C sıcaklık değeri aralıklarına ulaşamadığını göstermektedir.

4.2. Dereköy Formasyonu ICP-OES Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri

4.2.1. Majör-Element Oksitler

Dereköy Formasyonu CTBE siyah şeyl birimlerden alınan 22 adet örneğe ait majör-element oksitler ve TOC değerleri Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Diğer majör-element oksitlere kıyasla SiO₂ (%39.40-90.35) en yüksek konsantrasyona sahiptir. K₂O (%0.58-0.88), Na₂O (%0.10-0.32), TiO₂ (%0.10-0.40), CaO (%0.50-29.20) ve MgO (%0.32-0.90) (Dereköy-0101 örneği hariç) majör-element oksitler ise %1'den az bolluk göstermektedir.

Denizel şeyller; **1**) kırıntılı kuvars ve/veya biyojenik silika (SiO₂), **2**) kil fraksiyonu (Al₂O₃) ve **3**) karbonat içeriği (CaO) olmak üzere üç uç üye oksidin karışımı olarak belirtilmektedir (Ross ve Bustin, 2009; Döner ve ark., 2019). Ayrıca şeyller ve çamurtaşları, marnlara göre nispeten karasal kırıntılı girdilerin miktarı ile güçlü bir şekilde bağlantılı olan SiO₂ ve Al₂O₃ bakımından zengindir (Cao ve ark., 2018; Ding ve ark., 2018). Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin de SiO₂ ve Al₂O₃ açısından zengin olduğu saptanmıştır. Özellikle SiO₂ değerinin düşüş gözlemlendiği örneklerde, Fe₂O₃ değerlerinde ise artış gözlenmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda SiO₂, Al₂O₃, K₂O ve Fe₂O₃ ve düşük konsantrasyonlarda CaO ve MgO içerikleri, genellikle kuvars ve diğer silikat minerallerinin (ör. illit, kaolinit, klorit, simektit) varlığını ve karbonatlardaki (kalsit

ve dolomit) eksikliği yansıtmaktadır (Burgan ve ark., 2008). Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'ün nispeten yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Bölüm 4.1'de yer alan Mineralojik Bulgular kısmında yapılan detaylı incelemelerde, yüksek oranlarda gözlenen kuvars ve silikat minerallerinin varlığı, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ majör-element oksitlerin yüksek konsantrasyon sonuçlarını desteklemektedir.

Çizelge 4.4. Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin toplam organik karbon (%TOC) ve majör-element oksit içerikleri.

	TOC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO
Örnek No	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Dereköy-0101	0,03	39.40	4.35	0.88	0.10	2.50	0.32	0.80	29.20
Dereköy-0202	0,03	90.25	3.60	0.58	<0.05	1.77	0.23	0.60	0.65
Dereköy-0302	30,56	47.15	3.15	0.85	0.40	4.20	0.10	0.32	0.50
Dereköy-0501	0,07	90.35	3.90	0.77	<0.05	1.63	0.25	0.52	0.55
Dereköy Çıkışı-0106	21,1	42.10	4.05	0.80	0.35	5.80	0.12	0.48	0.70
Büyükalan Çıkışı-02	0,06	87.50	5.10	0.80	<0.05	2.00	0.25	0.90	0.72

4.3. Dereköy Formasyonu ICP-MS Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri

Dereköy Formasyonu kapsamında yapılan incelemelerde Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I olmak üzere 6 adet stratigrafi kesitinden toplamda 22 adet örnek alınmıştır. Her kesit için elde edilmiş majör element içerikleri ve iz element içerikleri sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Elde edilen majör ve iz element içeriklerinin Al-normalizasyonu ile zenginleşme faktörleri (Enrichment Factor/EF) hesaplanmış, ilgili değerler sırasıyla Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitlerinden alınan örneklere ait toplam organik karbon (%TOC), majör element içerikleri ve ortalama şeyl değerleri (Wedepohl, 1991).

Kesit No	Örnek No	TOC Al Ca Fe K Mg Na P S Ti										
		Birim	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
		DL	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.02	0.001
Dereköy-I	Dereköy-0101		0.03	0.98	16.29	0.98	0.22	0.27	0.016	0.172	<0.02	0.005
	Dereköy-0102		-	0.80	0.58	1.18	0.08	0.28	0.022	0.105	<0.02	0.008
	Dereköy-0103		-	1.47	0.87	1.20	0.20	0.48	0.076	0.163	0.06	0.002
	Dereköy-0104		-	0.37	0.16	0.32	0.07	0.13	0.021	0.021	<0.02	<0.001
	Dereköy-0105		-	2.43	0.56	3.29	0.32	0.77	0.425	0.098	<0.02	0.005
	Dereköy-0106		-	2.47	0.76	2.59	0.36	0.83	0.386	0.148	<0.02	0.004
Dereköy-II	Dereköy-0201		-	0.29	0.73	0.50	0.06	0.10	0.020	0.032	<0.02	0.001
	Dereköy-0202		0.03	0.50	0.26	0.68	0.08	0.17	0.021	0.044	<0.02	0.002
Dereköy-III	Dereköy-0301		-	0.32	0.19	1.52	0.14	0.07	0.010	0.060	2.47	0.014
	Dereköy-0302		30.56	0.25	0.17	1.96	0.10	0.06	0.013	0.042	3.16	0.014
Dereköy-V	Dereköy-0501		0.07	0.33	8.86	0.61	0.08	0.16	0.024	0.156	0.02	0.002
	Dereköy-0502		-	1.05	0.75	0.90	0.19	0.28	0.023	0.152	<0.02	0.001
	Dereköy-0503		-	1.27	0.73	1.27	0.28	0.33	0.020	0.082	<0.02	0.002
Dereköy Çıkışı-I	Dereköy Çıkışı-0101		-	0.81	0.34	0.80	0.11	0.27	0.027	0.074	<0.02	0.001
	Dereköy Çıkışı-0102		-	0.75	0.21	1.12	0.09	0.28	0.023	0.038	<0.02	0.001
	Dereköy Çıkışı-0103		-	0.15	2.17	0.40	0.03	0.10	0.021	0.023	<0.02	<0.001
	Dereköy Çıkışı-0104		-	1.59	0.58	1.87	0.13	0.76	0.054	0.102	0.02	0.001
	Dereköy Çıkışı-0105		-	0.32	0.07	3.96	0.12	0.06	0.006	0.056	4.56	0.007
	Dereköy Çıkışı-0106		21.1	0.58	0.23	3.36	0.13	0.09	0.008	0.118	2.03	0.007
	Dereköy Çıkışı-0107		-	1.25	0.85	0.85	0.21	0.33	0.021	0.110	<0.02	0.001
Büyükalan Çıkışı-I	Büyükalan Çıkışı-01		-	0.54	0.20	1.67	0.07	0.24	0.023	0.035	<0.02	0.001
	Büyükalan Çıkışı-02		0.06	1.22	0.43	1.13	0.20	0.34	0.022	0.042	<0.02	0.001
	ortalama şeyl		-	8.80	1.60	4.72	2.66	1.50	0.59	0.07	0.24	0.460

Çizelge 4.6. Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitlerinden alınan örneklere ait toplam organik karbon (%TOC), iz element içerikleri ve ortalama şeyl değerleri (Wedepohl, 1991).

Kesit No	Örnek No	TOC	Ag	As	Au	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn
		Birim	%	ppb	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
	DL	-	2	0.1	0.2	0.5	0.02	0.01	0.1	0.5	0.1	5	1
Dereköy-I	Dereköy-0101	0.03	3	3.1	0.4	19.0	0.14	0.10	8.9	19.0	102.90	9	5062
	Dereköy-0102	-	<2	1.4	<0.2	4.5	0.26	<0.01	9.8	15.0	46.49	<5	119
	Dereköy-0103	-	4	2.3	0.7	19.0	0.55	<0.01	18.0	23.8	41.90	11	177
	Dereköy-0104	-	4	0.9	29.1	4.1	0.11	<0.01	18.7	4.7	23.76	<5	44
	Dereköy-0105	-	3	18.0	0.2	8.7	0.33	<0.01	7.9	25.0	11.18	5	202
	Dereköy-0106	-	5	0.1	0.6	10.0	0.48	<0.01	8.6	26.4	31.58	10	271
Dereköy-II	Dereköy-0201	-	6	2.1	10.5	13.1	0.09	<0.01	23.8	4.6	31.24	<5	3821
	Dereköy-0202	0.03	6	1.8	3.7	16.1	0.14	<0.01	19.3	6.9	41.72	<5	4490
Dereköy-III	Dereköy-0301	-	2092	33.0	7.6	113.5	0.45	5.94	4.9	32.1	231.72	352	143
	Dereköy-0302	30.56	1992	35.5	6.9	60.8	0.45	7.36	6.1	25.1	230.60	330	145
Dereköy-V	Dereköy-0501	0.07	329	3.7	1.3	9.4	0.12	4.48	12.2	8.9	40.43	18	4114
	Dereköy-0502	-	5	3.4	1.7	17.5	0.39	<0.01	9.8	10.9	62.57	11	63
	Dereköy-0503	-	5	0.2	0.8	14.9	0.41	<0.01	6.6	13.1	25.95	9	71
Dereköy Çıkışı-I	Dereköy Çıkışı-0101	-	4	0.3	3.1	6.6	0.24	<0.01	7.3	10.0	25.34	17	70
	Dereköy Çıkışı-0102	-	4	1.5	28.4	5.7	0.18	<0.01	12.4	9.5	32.22	11	1050
	Dereköy Çıkışı-0103	-	<2	0.7	7.7	3.2	0.04	<0.01	25.7	2.9	13.35	<5	2739
	Dereköy Çıkışı-0104	-	5	0.7	1.1	9.6	0.35	<0.01	16.0	21.5	32.80	14	259
	Dereköy Çıkışı-0105	-	4622	45.6	6.7	8.4	0.42	2.09	12.9	41.7	396.73	236	71
	Dereköy Çıkışı-0106	21.1	3019	39.9	6.5	67.3	0.44	8.54	4.4	31.5	273.42	318	92
	Dereköy Çıkışı-0107	-	7	0.4	2.5	9.2	0.37	0.01	5.6	13.4	96.24	13	227
Büyükalan Çıkışı-I	Büyükalan Çıkışı-01	-	3	1.8	10.9	9.3	0.12	<0.01	18.8	6.8	20.17	<5	3629
	Büyükalan Çıkışı-02	0.06	6	0.9	36.4	8.3	0.26	<0.01	11.8	16.1	38.53	37	168
	ortalama şeyl	-	70.00	13.00	2.50	580.00	0.43	0.30	19.00	90.00	45.00	180.00	850.00

Çizelge 4.6. (devam ediyor)

Kesit No	Örnek No	TOC	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Th	U	V	Zn
		Birim DL	% 0.01	ppm 0.1	ppm 0.01	ppm 0.02	ppm 0.1	ppm 0.5	ppm 0.1	ppm 0.1	ppm 1	ppm 0.1
Dereköy-I	Dereköy-0101	0.03	0.22	12.9	9.75	0.02	0.3	130.5	5.2	0.4	19	21.6
	Dereköy-0102	-	0.21	16.4	7.04	0.10	<0.1	25.0	2.9	0.3	10	25.6
	Dereköy-0103	-	0.20	34.5	10.37	0.05	<0.1	74.2	5.5	0.3	23	44.9
	Dereköy-0104	-	0.17	5.4	2.41	<0.02	<0.1	6.4	1.5	<0.1	7	13.0
	Dereköy-0105	-	0.39	26.0	3.25	0.03	0.1	85.0	6.8	0.1	36	46.4
	Dereköy-0106	-	0.06	26.2	3.01	<0.02	0.2	82.5	8.8	0.2	33	45.6
Dereköy-II	Dereköy-0201	-	1.26	11.4	4.51	0.07	<0.1	17.8	1.4	0.1	8	15.3
	Dereköy-0202	0.03	0.72	15.8	5.10	0.06	<0.1	11.2	2.0	0.1	11	26.1
Dereköy-III	Dereköy-0301	-	88.40	79.0	20.64	4.29	13.4	34.0	2.8	12.1	305	612.3
	Dereköy-0302	30.56	86.26	95.5	20.19	4.03	12.8	27.7	3.0	11.7	250	916.5
Dereköy-V	Dereköy-0501	0.07	1.71	55.8	3.32	0.25	<0.1	72.2	1.4	1.1	10	481.1
	Dereköy-0502	-	0.37	17.9	8.94	0.05	<0.1	27.2	6.3	0.5	13	50.3
	Dereköy-0503	-	0.06	18.9	3.35	<0.02	<0.1	27.3	6.2	0.2	13	35.7
Dereköy Çıkışı-I	Dereköy Çıkışı-0101	-	0.05	10.2	4.28	<0.02	<0.1	20.1	3.7	0.2	13	26.0
	Dereköy Çıkışı-0102	-	0.21	15.0	4.83	0.06	<0.1	16.3	2.6	0.2	14	44.7
	Dereköy Çıkışı-0103	-	0.31	4.0	2.29	0.06	<0.1	34.9	0.7	0.1	5	9.2
	Dereköy Çıkışı-0104	-	0.07	39.7	9.92	0.03	<0.1	55.3	3.3	0.2	30	37.3
	Dereköy Çıkışı-0105	-	46.49	118.5	13.39	2.83	21.3	8.4	3.0	2.6	234	209.9
	Dereköy Çıkışı-0106	21.1	72.27	67.1	21.01	5.52	10.5	15.8	3.5	16.4	376	701.4
	Dereköy Çıkışı-0107	-	<0.01	13.5	10.04	0.03	<0.1	21.3	5.4	0.3	14	84.0
Büyükalan Çıkışı-I	Büyükalan Çıkışı-01	-	0.32	17.9	3.21	0.07	<0.1	12.9	1.7	0.2	14	27.0
	Büyükalan Çıkışı-02	0.06	0.11	19.8	6.58	0.03	<0.1	13.7	3.7	0.2	20	54.9
	ortalama şeyl	-	2.60	50.00	20.00	1.50	0.60	170.00	12.00	2.70	130.00	95.00

4.3.1. Element/Alüminyum Normalizasyonları

İz element içerikleri “Al” elementi ile normalleştirilmiştir. Çünkü bu element biyojenik aktivite, ötijenik zenginleşme veya diyajenetik çözünmeden etkilenmez (Rinna ve ark., 2001). Dolayısıyla elementel konsantrasyonların alüminyum ile normalizasyonu, sedimanlar ve sedimanter kayalardaki bir elementin zenginleşme derecesini incelemek için yararlı bir prosedürdür (Van der Weijden, 2002; Tribovillard ve ark., 2006).

Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I sahalarına ait siyah şeyllerin majör element ve iz element içeriklerinin “Al” elementi ile normalleştirme sürecinden elde edilen zenginleştirme faktörleri (Enrichment Factor/EF) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Tribovillard ve ark., 2006);

Enrichment Factor (EF):

$$EF_{\text{Element X}} = (X/Al)_{\text{sample}} / (X/Al)_{\text{average shale}} \quad (1)$$

Eğer, EF_X 1’den büyük ise X elementi ortalama şeyllere göre zenginleşmiştir, EF_X 1’den küçük ise tüketilmiştir (Tribovillard ve ark., 2006). Elementlerin siyah şeyller içerisinde zenginleşme derecelerini kısmen hassas bir şekilde değerlendirilebilmesi için bazı değer aralıklarına göre sınıflandırma yöntemleri geliştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, Sutherland (2000)’e ait, EF değerlerine göre düzenlenen zenginleştirme sınıflaması kullanılmıştır:

- $EF < 2$, minimal zenginleşme
- $EF = 2-5$, orta derecede zenginleşme,
- $EF = 5-20$, önemli zenginleşme,
- $EF = 20-40$, çok yüksek zenginleşme,
- $EF > 40$, son derece yüksek zenginleşme,

şeklinde ifade edilmiştir (Sutherland, 2000; Kara-Gülbay ve Korkmaz, 2008).

4.3.2. Dereköy Formasyonu Majör Element Zenginleşmeleri

Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinden alınan örneklerde 9 adet majör elementin (Al, Ca, Fe, Na, K, Mg, P, S, Ti) konsantrasyonları incelenmiştir. Majör elementlere ait

konsantrasyonlar Çizelge 4.5 ve hesaplanan zenginleşme faktörleri ise Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Dereköy-I stratigrafi kesiti majör element zenginleşmeleri

Dereköy-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerin majör element dağılımlarının ortalamasına göre, Ca %17,50 oranı ile en yüksek konsantrasyona sahip elementtir. P (%12,05), Fe (%2,03), Mg (%1,93) ve Na (%1,13) zenginleşme gösteren diğer majör elementlerdir. K (%0,52), S (%0,25) ve Ti (%0,06) elementleri ise tüketilmiştir (Çizelge 4.7).

Dereköy-II stratigrafi kesiti majör element zenginleşmeleri

Dereköy-II stratigrafi kesitinde incelenen örneklerin majör element dağılımlarının ortalamasına göre, P %12,38 oranı ile en bol bulunan elementtir. Ca (%8,45), Fe (%2,86) ve Mg (%2,00) zenginleşme gösteren diğer elementlerdir. Na (%0,83), K (%0,62) ve Ti (%0,08) elementleri ise tüketilmiştir. S, dedeksiyon limiti altında kaldığı için herhangi bir sayısal veri saptanamamıştır (Çizelge 4.7).

Dereköy-III stratigrafi kesiti majör element zenginleşmeleri

Dereköy-III stratigrafi kesitinde incelenen örneklerin majör element dağılımlarının ortalamasına göre, %377,04 oranı ile S, en bol bulunan elementtir. %22,38 oranı ile P, en bol bulunan ikinci elementtir. Fe (%11,66), Ca (%3,53), K (%1,40) ve Mg (%1,35) zenginleşme gösteren diğer elementlerdir. Ti (%0,94) ve Na (%0,59) elementleri ise tüketilmiştir (Çizelge 4.7).

Dereköy-V stratigrafi kesiti majör element zenginleşmeleri

Dereköy-V stratigrafi kesitinden alınan örneklerin majör element dağılımlarının ortalamasına göre, Ca %52,09 oranı ile en bol bulunan elementtir. P %27,92 oranı ile en bol bulunan ikinci elementtir. Fe (%2,29) ve Mg (%1,98) elementleri nispeten daha az zenginleşme göstermiştir. K (%0,71), S (%0,67), Na (%0,53) ve Ti (%0,06) elementleri ise tüketilmiştir (Çizelge 4.7).

Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesiti majör element zenginleşmeleri

Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerdeki majör element dağılımlarının ortalamasına göre, S %84,58 oranı ile en bol bulunan elementtir. İkinci en bol bulunan element ise %14,64 oranı ile P elementidir. Ca (%13,36), Fe (%5,23) ve Mg (%2,07)

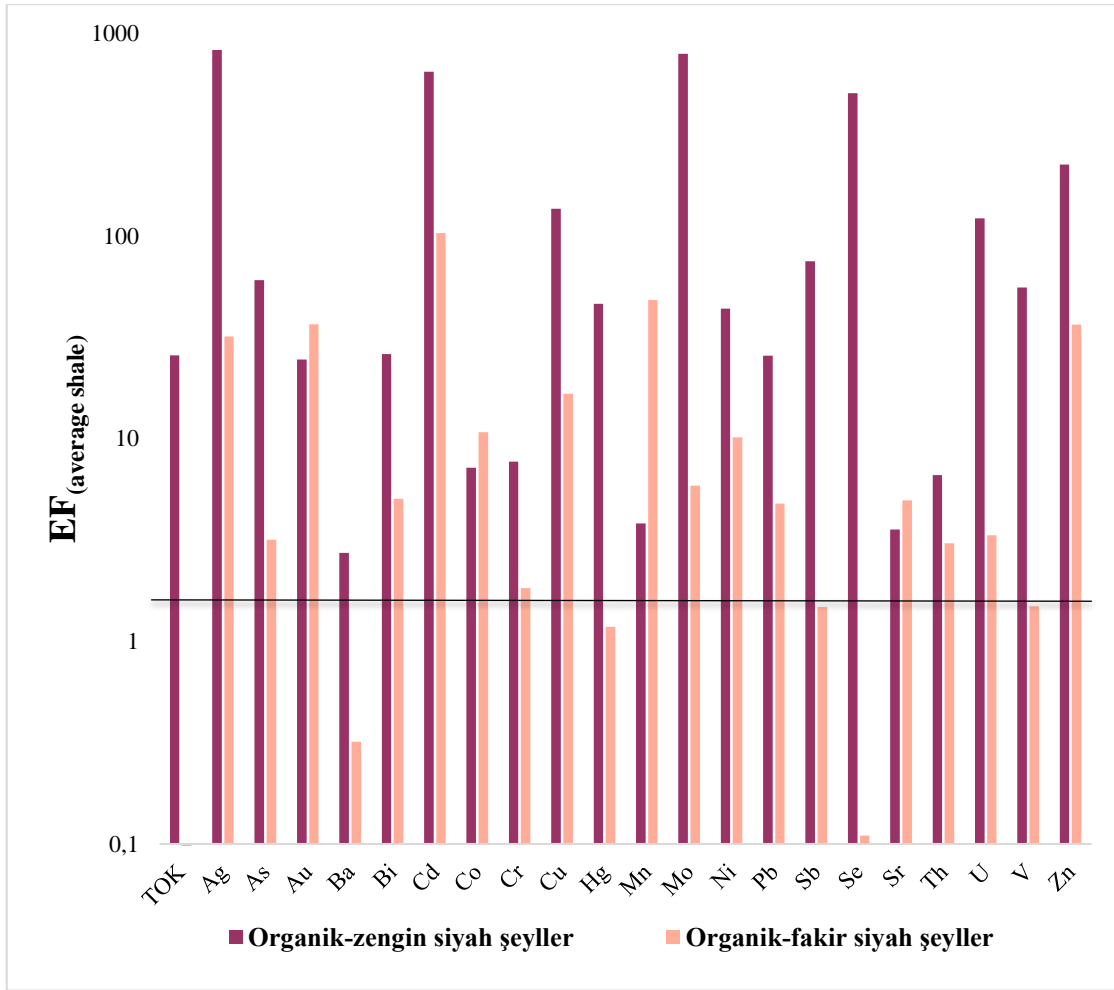
nispeten daha az zenginleşme göstermişlerdir. Ti (%0,67), K (%0,63) ve Na (%0,57) elementleri ise tüketilmiştir (Çizelge 4.7).

Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesiti majör element zenginleşmeleri

Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitinden alınan örneklerdeki majör element dağılımlarının ortalamasına göre, P %5,63 oranı ile en bol bulunan elementtir. Fe (%3,72), Mg (%2,12) ve Ca (%2,00) elementleri nispeten daha düşük bir zenginleşme göstermişlerdir. K (%0,48), Na (%0,44) ve Ti (%0,028) elementleri ise tüketilmiştir. S elementi dedeksiyon limiti altında kaldığı için herhangi bir sayısal veri elde edilememiştir (Çizelge 4.7).

4.3.3. Dereköy Formasyonu İz Element Zenginleşmeleri

Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinden alınan örneklerde 21 adet iz elementin (Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Th, U, V, Zn) konsantasyonları incelenmiştir. İz elementlerin konsantrasyonları Çizelge 4.6'da ve iz elementlerin zenginleşme faktörlerine ait veriler ise Çizelge 4.8'de sunulmuştur. Şekil 4.16'da Dereköy Formasyonu'ndan alınan örnekler organik maddece fakir siyah şeyller ve organik maddece zengin siyah şeyller olmak üzere iki gruba ayrılarak iz elementlerin zenginleşme faktörleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında %TOC değeri 0.5'in altında olan örnekler "organik-fakir siyah şeyller" (Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0501 ve Büyükalan Çıkışı-02) ve %TOC değeri 0.5'in üstünde olan örnekler ise "organik-zengin siyah şeyller" (Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106) olarak sınıflandırılmış ve değerlendirilmiştir.



Şekil 4.16. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyl birimlerinin ortalama şeyl değerlerine göre (Wedepohl, 1971) TOC ve iz elementlerin zenginleşme faktörleri (EF ortalama şeyl=1’de çizilen yatay çizgi, elementlerin zenginleşmesini veya tükenmesini vurgulamak için çizilmiştir).

Dereköy-I stratigrafi kesiti iz element zenginleşmeleri

Dereköy-I kesitinden alınan numunelerdeki iz element dağılımına göre, 0.29 ila 276.84 aralığında değişen konsantrasyonları ve ortalama 46.85 ppm değeri ile Au, en bol bulunan element olup son derece yüksek zenginleşme göstermektedir. Mn (9,94), Cu (8,94) ve Co (6,89) elementleri önemli zenginleşme göstermektedir. As (1.85), Bi (5), Cr (1.47), Ni (2.62), Pb (2.56), Sr (2.57), Th (2.82) ve Zn (2.43) elementleri orta derecede zenginleşme göstermiştir. Ag (0.42), Ba (0.14), Cd (0.49), Hg (0.19), Mo (0.84), Sb (0.19) Se (0.37) ve U (0.60) elementleri ise tüketilmiştir (Sutherland, 2000), (Çizelge 4.8).

Dereköy-II stratigrafi kesiti iz element zenginleşmeleri

Dereköy-II kesitinden alınan örneklerdeki iz element dağılımına göre, ortalama 76.76 değeri ile Au en bol bulunan element olmakla birlikte son derece yüksek zenginleşme göstermektedir. Mn (72,68) ve Co (27,5) elementleri çok yüksek zenginleşme göstermektedir. Cu (18.92), Mo (9.79), Pb (7.26), Ni (6.24) ve Bi (6.02) iz elementleri önemli zenginleşme göstermektedir. Zn (4.86), As (3.67), Th (3.26), Sr (2.17) ve Ag (2.06) iz elementleri orta derecede zenginleşme göstermektedir. Ba (0.58) ve U (0.89) iz elementleri ise tüketilmiştir (Sutherland, 2000), (Çizelge 4.8). Cd, Hg ve Se iz elementleri ise dedeksiyon limiti altında kaldığı için sayısal bir veri saptanamamıştır.

Dereköy-III stratigrafi kesiti iz element zenginleşmeleri

Dereköy-III kesitinde, ortalama 1,051.27 konsantrasyonu ile Mo en bol bulunan elementtir. Mo (1,051.27), Ag (911.75), Cd (705.88), Se (682.61), Zn (258.29), Cu (160.79), U (137.89), Sb (86.6), As (71.09), V (66.12), Hg (60), Ni (55.34) ve Au (46.66) iz elementleri son derece yüksek zenginleşme göstermektedir. Bi (32.65) ve Pb (31.96) iz elementleri çok yüksek zenginleşme göstermektedir. Cr (10), Co (8.87), Th (7.61), Sr (5.62) ve Mn (5,31) iz elementleri önemli zenginleşme göstermektedir. Ba (4.47) iz elementi ise orta derecede zenginleşme göstermektedir (Sutherland, 2000), (Çizelge 4.8).

Dereköy-V stratigrafi kesiti iz element zenginleşmeleri

Dereköy-V kesitinde incelenen örneklerdeki iz element dağılımına göre, ortalama 137.25 konsantrasyonu ile Cd en bol bulunan elementtir. Cd (137.25), Zn (47.35), Mn (43.36) ve Ag (42.14) ve iz elementleri son derece yüksek zenginleşme göstermektedir. Cu (13.07), Ni (11.85), Co (7.80), Au (7.26), Bi (7.14) ve Mo (6.30) iz elementleri önemli zenginleşme göstermektedir. Sr (4.61), U (4.31), As (3.30), Th (3.70) ve Pb (3.11) iz elementleri ise orta derecede zenginleşme göstermiştir (Sutherland, 2000), (Çizelge 4.8). Se iz elementi ise dedeksiyon limiti altında kaldığı için sayısal bir veri saptanamamıştır.

Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesiti iz element zenginleşmeleri

Dereköy Çıkışı-I kesitinden alınan numunelerdeki iz element dağılımına göre, 0.40 ila 1,815.21 arasında değişen konsantrasyonları ve ortalama 353.13 değeri ile Ag elementi en bol bulunan elementtir. Ag (353.13), Se (177.39), Mo (131.67), Cd (90.37), Au (64.3) ve Cu (54.09) iz elementleri son derece yüksek zenginleşme göstermektedir. Mn (30.20), Zn (27.89) ve As (21.19) iz elementleri çok yüksek zenginleşme göstermektedir. U

(17.67), Co (16.76), Sb (15.82), Ni (14.61), V (14.29), Bi (9.88), Hg (9.61) ve Pb (7.50) iz elementleri önemli zenginleşme göstermektedir. Cr (3.61), Th (3.61) ve Sr (2.82) iz elementleri orta derecede zenginleşme göstermiştir. Ba (0.42) iz elementi ise tüketilmiştir (Sutherland, 2000), (Çizelge 4.8).

Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesiti iz element zenginleşmeleri

Büyükalan Çıkışı-I kesitinde incelenen örneklerin iz element dağılımlarına göre, 71.1 ila 105.03 aralığında değişen konsantrasyonları ve ortalama 88.07 değeri ile Au, en bol bulunan element olmakla birlikte son derece yüksek zenginleşme göstermektedir. Mn (35,26) en bol bulunan ikinci element olup çok yüksek zenginleşme göstermektedir. Co (10.16) ve Cu (6.76) iz elementleri önemli zenginleşme göstermektedir. Zn (4.4), Bi (4.39), Ni (4.35), Pb (2.50) ve Th (2.27) iz elementleri orta derecede zenginleşme, Ag (0.66), Ba (0.18), Hg (0.75), Sb (0.45), Sr (0.91) ve U (0.87) iz elementleri ise tüketilmiştir (Sutherland, 2000), (Çizelge 4.8).

Genel olarak Dereköy Formasyonu'nda incelenen tüm örneklerin iz element dağılımına göre, 0.16 ila 1,815.21 aralığında değişen konsantrasyonlara sahip Ag, en bol bulunan elementtir. 0.15 ila 1,167.51 arasında değişiklik gösteren konsantrasyonlara sahip Mo elementi ise en bol bulunan ikinci iz elementtir. Ag, Mo, Se, Cd, Au ve Zn iz elementleri son derece yüksek zenginleşmeye işaret etmektedir. Cu ve Mn iz elementleri çok yüksek zenginleşme göstermektedir. U, As, Sb, Ni, Co, V, Bi, Hg ve Pb iz elementleri önemli zenginleşmeye işaret etmektedir. Th, Sr ve Cr iz elementleri ise orta derecede zenginleşme göstermektedir (Sutherland, 2000) (Çizelge 4.8).

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, TOC içeriğinin yüksek olduğu örneklerde Ag yüksek konsantrasyonlarda mevcuttur. En yüksek TOC içeriklerine sahip Dereköy-0302 (%30,56 TOC) ve Dereköy Çıkışı-0106 (%21,1 TOC) örneklerinde Ag, Cd ve Se iz elementleri ortalama şeyl değerlerine göre zenginleşme göstermektedir. TOC içeriği düşük olan örneklerde ise özellikle Ag, Cd ve Se iz elementleri, çoğunlukla tüketilmiş (EF<1) veya dedeksiyon limiti altında kaldığından hesaplanamamıştır. Ag, Cd ve Se iz elementlerinin organik madde ile doğrudan ilişkili ve/veya diğer iz elementlerle kurdukları kompleks bileşikler sayesinde zenginleşme gösterebileceklerini düşündürmektedir.

Okyanuslarda Ag, muhtemelen diatomların sert kısımlarında (Fisher ve Went, 1993; Flegal ve ark., 1995) silisli malzeme ile ilişkilidir (Martin ve ark.,1983; Flegal ve ark.,

1995; Böning ve ark., 2004). Böning ve ark. (2005), Crusius ve Thomson (2003) tarafından önerildiği üzere, Se iz elementinin büyük olasılıkla Şili sedimanlarında indirgenmiş bir tür olarak mevcut olduğundan Se'nin Ag (örn. Ag₂Se) ile tutulmasının mümkün olduğunu belirtmiştir. Böning ve ark. (2005)'i destekler nitelikte, bu çalışma kapsamında Ag ve Se iz elementlerinin örneklerdeki birlikteliklerinin, oluşturdukları kompleks bileşiklerden kaynaklandığını düşündürmektedir.

Cd, okyanuslarda fosfor ile güçlü bir ilişki göstermekle birlikte (“besin tipi element”; Boyle ve ark., 1976; Bruland, 1983), fosforitik birikintiler önemli miktarda kadmiyum biriktirmektedir (örn. Baturin ve Oreshkin, 1984; Nathan ve ark., 1997; Böning ve ark., 2004). Dereköy Formasyonu örneklerinde, P konsantrasyonunun yüksek olduğu sedimanlarda kadmiyum önemli derecede zenginleşme göstermektedir. Ayrıca P ve Cd özellikle TOC içeriği yüksek örneklerde önemli zenginleşmeler göstermektedir.

Redoks duyarlı ve/veya sülfür oluşturan iz metallere (Cd, Cu, Mo, Re, Tl, V) (Rullkötter ve ark., 2002) Cd, Cu, Mo ve V iz metalleri TOC içeriği yüksek örneklerde oldukça yüksek zenginleşme göstermektedir. Önemli redoks belirteçlerinden biri olan uranyumun, sülfür oluşturmadığı ancak, anoksik koşullar altında organik madde ile güçlü bir ilişki gösterdiği (Szalay ve Szilágyi, 1967; Cheshire ve ark., 1977; Brumsack ve Gieskes, 1983; Dellwig ve ark., 2000) öne sürülmüştür. Ancak Algeo ve Maynard (2004) ise uranyumun anoksik fasiyelerde çoğunlukla “organik” fraksiyonlarda bulunarak TOC ile güçlü bir korelasyon sergileyebileceğini ve ayrıca öksinik fasiyede ise “sülfidik” fraksiyonlarda bulunabileceğine dikkat çekmiştir. Dolayısıyla uranyumun anoksik ortamda organik madde ile kompleks bir ilişki oluşturması ve öksinik ortamda ise sülfidik fraksiyonlarda var olarak ortalama şeyl değerleri üzerinde zenginleşme göstermesi muhtemel bir durumdur. Bölüm 5'te detaylı bir şekilde işlenmiş olan Mo, U ve V iz elementlerinin birliktelikleri, anoksik-öksinik ortamları temsil etmekle birlikte, TOC içeriği yüksek örneklerde oldukça yüksek zenginleşme değerlerine sahiptir. Anoksik sediman gözenek sularında MoO₄²⁻, sülfat indirgeyen bakteriler tarafından çürüme yoluyla organik maddeden salınabilir ve Mo (V) (örneğin, MoO₂⁺) veya Mo (IV) (örneğin, tiyomolibdat; Calvert ve Pedersen, 1993; Zheng ve ark., 2000) türlerine indirgenebilir (Algeo ve Maynard, 2004). U ve V iz elementleri, kararlı sülfürler oluşturmaz, ancak serbest sülfür her iki elementin sabitlenmesini teşvik edebilir (Emerson ve Husted, 1991; Klinkhammer ve Palmer, 1991; Böning ve ark., 2004).

Ni, Zn ve Cu bir besin türü okyanusal dağılım sergiler ve plankton partiküllerde önemli miktarda zenginleşme göstererek (Broecker 1974; Collier ve Edmond, 1984), indirgen ortamlarda OM diyajenezi sırasında sülfür olarak sabitlenebilirler (Böning ve ark., 2004). Heinrichs ve ark. (1980), yüksek Cd ve Tl içerikli siyah şeyllerde TS içeriği (OM yerine) ile ilişkili Bi zenginleşmelerine dikkat çekmiştir (Böning ve ark., 2004). Bu çalışma kapsamında bizmut elementi Cd ile pozitif korelasyon sergilemekte olup, her iki iz element de TOC içeriği yüksek örneklerde önemli zenginleşmeler göstermektedir.

Dereköy Formasyonu siyah şeyl birimlerinde incelenen Au konsantrasyonları ile organik madde arasında belirgin bir ilişkiye rastlanmamıştır (Çizelge 4.8). Altın, TOC içeriği yüksek örneklerde (Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106) nispeten düşük zenginleşme göstermektedir. Au ve As gibi iz elementler, kil parçacıkları ve organik malzemeler üzerine tutunarak nehir vasıtası ile havzalara taşınabilmektedir (Large ve ark., 2011). Bu araştırmada Au iz elementinin, killerden desorpsiyon (salıverilme) yoluyla ayrılarak deniz tabanındaki siyah çamurlarda konsantre olmasını takiben gelişen indirgeme, adsorpsiyon ve belirli organik (humik ve fulvik) bileşiklerle organometalik bağlar oluşturarak (e.g., Vilor, 1983; Kribek, 1991; Zhang ve ark., 1995; Nekrasov, 1996; Wood, 1996; Hu ve ark., 2000, Shpirt ve ark., 2007; Large ve ark., 2011) tutunması, altının bazı örneklerde ortalama şeyl değerleri üzerinde zenginleşme göstermesinin olası nedenlerinden biri olduğunu düşündürmektedir.

İz element zenginleşmelerinin paleoredoks, paleoortam, paleoiklim, paleosalinite ve TOC ile olan ilişkileri detaylı bir şekilde Bölüm 5'te açıklanmıştır.

Çizelge 4.7. Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafi kesitlerinden alınan örneklere ait majör elementlerin zenginleşme faktörleri.

Majör Element Zenginleşme Faktörleri									
Kesit No	Örnek No	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti
Dereköy-I	Dereköy-0101	92.3	1.85	0.73	1.65	0.23	22.5	-	0.098
	Dereköy-0102	4.03	2.74	0.33	2.06	0.33	16.25	-	0.19
	Dereköy-0103	3.28	1.52	0.47	1.94	0.71	13.9	1.52	0.027
	Dereköy-0104	2.39	1.61	0.63	2.06	0.81	7.13	-	-
	Dereköy-0105	1.28	2.5	0.43	1.88	2.43	5.00	-	0.040
	Dereköy-0106	1.71	1.94	0.5	2.00	2.29	7.50	-	0.031
Dereköy-II	Dereköy-0201	14	3.19	0.7	2.00	1.03	13.75	-	0.07
	Dereköy-0202	2.89	2.52	0.53	2.00	0.63	11	-	0.08
Dereköy-III	Dereköy-0301	3.28	8.80	1.47	1.29	0.43	23.75	285.93	0.8
	Dereköy-0302	3.78	14.52	1.33	1.41	0.74	21.00	468.15	1.08
Dereköy-V	Dereköy-0501	149.17	3.43	0.80	2.82	1.04	58.75	2.00	0.12
	Dereköy-0502	3.94	1.59	0.60	1.59	0.31	17.50	-	0.02
	Dereköy-0503	3.17	1.85	0.73	1.53	0.23	7.50	-	0.04
Dereköy Çıkışı-I	Dereköy Çıkışı-0101	2.33	1.83	0.47	1.94	0.43	11.25	-	0.02
	Dereköy Çıkışı-0102	1.56	2.76	0.40	2.18	0.43	6.25	-	0.03
	Dereköy Çıkışı-0103	80.39	4.94	0.67	3.94	2.00	18.75	-	-
	Dereköy Çıkışı-0104	2.00	2.19	0.27	2.82	0.43	7.50	0.33	0.01
	Dereköy Çıkışı-0105	1.22	22.93	1.27	1.12	0.29	22.5	475	4.40
	Dereköy Çıkışı-0106	2.22	0.72	0.73	0.94	0.14	25.00	116.7	0.20
	Dereköy Çıkışı-0107	3.78	1.26	0.57	1.53	0.29	11.25	-	0.016
Büyükalan Çıkışı-I	Büyükalan Çıkışı-01	2.06	5.72	0.43	2.59	0.61	7.50	-	0.04
	Büyükalan Çıkışı-02	1.94	1.72	0.53	1.65	0.26	3.75	-	0.016

Çizelge 4.8. Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I stratigrafik kesitlerinden alınan örneklere ait iz elementlerin zenginleşme faktörleri.

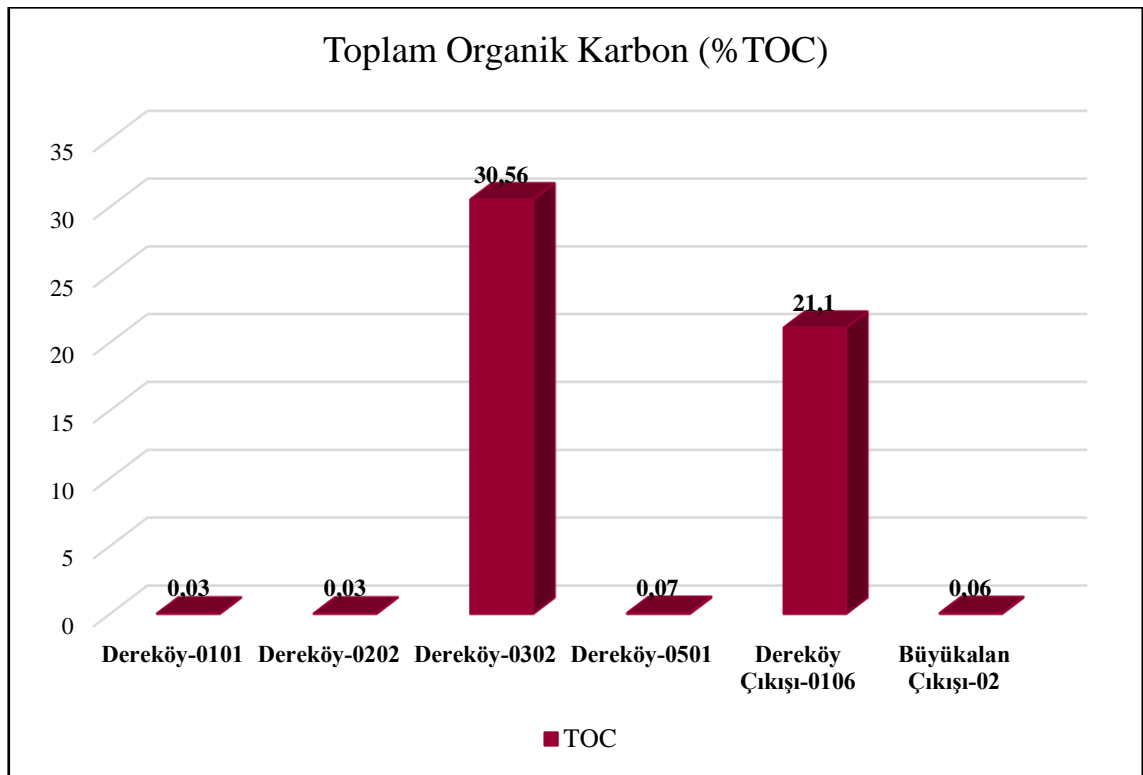
İz Element Zenginleşme Faktörleri												
Kesit No	Örnek No	Ag	As	Au	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn
Dereköy-I	Dereköy-0101	0.38	2.14	1.44	0.29	2.86	2.94	4.14	1.9	20.59	0.46	53.61
	Dereköy-0102	-	1.18	-	0.085	6.73	-	5.45	1.88	11.37	-	1.55
	Dereköy-0103	0.34	1.06	1.68	0.20	7.55	-	5.45	1.62	5.7	0.38	1.24
	Dereköy-0104	1.36	1.65	276.84	0.17	6.12	-	23.18	1.3	12.55	-	1.24
	Dereköy-0105	0.16	5.01	0.29	0.05	2.86	-	1.50	1	0.90	0.11	0.86
	Dereköy-0106	0.25	0.03	0.85	0.06	3.88	-	1.59	1.1	2.55	0.2	1.13
Dereköy-II	Dereköy-0201	2.60	4.90	127.46	0.68	6.33	-	37.27	1.6	21.57	-	136.08
	Dereköy-0202	1.51	2.44	26.05	0.48	5.71	-	17.73	1.4	16.27	-	9.28
Dereköy-III	Dereköy-0301	821.87	67.70	83.60	5.30	28.57	558.82	6.82	10	141.18	55	4.64
	Dereköy-0302	1,001.63	74.48	9.71	3.64	36.73	852.94	10.91	10	180.39	65	5.98
Dereköy-V	Dereköy-0501	125.330	7.59	13.86	0.42	7.35	411.76	16.82	2.7	23.53	2.75	128.87
	Dereköy-0502	0.60	2.19	5.70	0.26	7.55	-	4.23	1	11.76	0.5	0.62
	Dereköy-0503	0.49	0.11	2.22	0.18	6.53	-	2.36	0.1	3.92	0.36	0.58
Dereköy Çıkışı-I	Dereköy Çıkışı-0101	0.62	0.25	13.47	0.12	6.12	-	4.09	1.2	6.08	1.05	0.89
	Dereköy Çıkışı-0102	0.67	1.35	133.30	0.12	4.90	-	7.73	1.3	8.43	0.75	14.43
	Dereköy Çıkışı-0103	-	3.16	180.68	0.32	5.51	-	77.27	1.9	17.45	-	188.66
	Dereköy Çıkışı-0104	0.40	0.30	2.44	0.091	4.49	-	4.55	1.4	4.12	0.44	1.65
	Dereköy Çıkışı-0105	1,815.21	96.48	73.71	0.39	26.53	191.18	18.18	13	235.29	37	2.27
	Dereköy Çıkışı-0106	654.31	46.57	39.46	1.82	15.51	441.18	3.45	5.4	92.16	27.5	1.65
	Dereköy Çıkışı-0107	0.70	0.22	7.04	0.11	6.12	0.24	2.05	1.1	15.10	0.5	1.86
Büyükalan Çıkışı-I	Büyükalan Çıkışı-01	0.70	2.26	71.1	0.26	4.49	-	15.91	1.3	7.25	-	69.07
	Büyükalan Çıkışı-02	0.62	0.50	105.03	0.10	4.29	-	4.41	1.3	6.27	1.5	1.44

Çizelge 4.8. (devam ediyor)

İz Element Zenginleşme Faktörleri											
Kesit No	Örnek No	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Th	U	V	Zn
Dereköy-I	Dereköy-0101	0.76	2.32	4.38	0.12	0.45	6.73	3.89	1.33	1.31	2.04
	Dereköy-0102	0.89	2.94	3.87	0.73	-	1.62	2.66	1.22	0.85	2.96
	Dereköy-0103	0.46	4.13	3.10	0.20	-	2.61	2.74	0.67	1.06	2.83
	Dereköy-0104	1.55	2.57	2.87	-	-	0.90	2.97	-	1.28	3.25
	Dereköy-0105	0.54	1.88	0.59	0.072	0.60	1.82	2.05	0.13	1.00	1.77
	Dereköy-0106	0.82	1.87	0.54	-	1.19	1.73	2.61	0.26	0.90	1.71
Dereköy-II	Dereköy-0201	14.70	6.92	6.60	1.42	-	3.18	3.54	1.12	1.87	4.89
	Dereköy-0202	4.87	5.56	7.92	1.21	-	1.16	2.98	0.65	1.49	4.83
Dereköy-III	Dereköy-0301	935.03	43.45	28.38	78.65	614.26	5.50	6.41	123.24	64.53	177.13
	Dereköy-0302	1,167.51	67.23	35.53	94.55	750.95	5.73	8.80	152.54	67.70	339.44
Dereköy-V	Dereköy-0501	17.54	29.92	4.43	4.44	-	11.39	3.11	10.86	2.05	135
	Dereköy-0502	1.19	3.00	3.75	0.28	-	1.34	4.40	1.55	0.84	4.44
	Dereköy-0503	0.16	2.62	1.16	-	-	1.11	3.58	0.51	0.69	2.60
Dereköy Çıkışı-I	Dereköy Çıkışı-0101	0.21	2.22	2.32	-	-	1.28	3.35	0.80	1.09	2.97
	Dereköy Çıkışı-0102	0.95	3.52	2.83	0.47	-	1.12	2.54	0.87	1.26	5.52
	Dereköy Çıkışı-0103	6.99	4.694	6.72	2.35	-	11.90	3.42	2.17	2.26	5.68
	Dereköy Çıkışı-0104	0.15	4.39	2.74	0.11	-	1.80	1.52	0.41	1.28	2.17
	Dereköy Çıkışı-0105	491.71	65.17	18.41	51.87	976.24	1.36	6.87	26.48	49.51	60.73
	Dereköy Çıkışı-0106	421.66	20.36	15.93	55.82	265.47	1.41	4.42	92.18	43.89	111.94
	Dereköy Çıkışı-0107	-	1.90	3.53	0.14	-	0.88	3.17	0.78	0.76	6.22
Büyükalan Çıkışı-I	Büyükalan Çıkışı-01	2.01	5.83	2.62	0.76	-	1.24	2.31	1.21	1.76	4.63
	Büyükalan Çıkışı-02	0.31	2.86	2.37	0.14	-	0.58	2.22	0.53	1.11	4.17

4.4. Dereköy Formasyonu Toplam Organik Karbon (%TOC) Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri

Antalya Napları'na ait olan Çataltepe Napı'nın kapsadığı Dereköy Formasyonu'nda 6 Dereköy-I, Dereköy-II, Dereköy-III, Dereköy-V, Dereköy Çıkışı-I ve Büyükalan Çıkışı-I olmak üzere 6 adet stratigrafik kesit incelenmiştir. Her bir kesiti temsilen birer örnek seçilmiş ve bu örneklerin hidrokarbon kaynak kayaç potansiyelinin belirlenmesi amacıyla toplam organik karbon (%TOC) analizi yapılmıştır. Dereköy Formasyonu'ndan alınan 6 adet örneğin içerdiği TOC değerlerine göre, en düşük TOC değeri %0,03 (Dereköy-0101 ve Dereköy-0202) ve en yüksek TOC değeri ise %30,56 (Dereköy-0302) ve 21,10 (Dereköy Çıkışı-0106) olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Dereköy Formasyonu'na ait örneklerin TOC (%) değerlerine ait histogram grafiği.

TOC ve Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, potansiyel kaynak kayacın kalitesi, olgunluk derecesi ve hidrokarbon üretme potansiyeli hakkında detaylı bilgiler elde edilmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerine ait Toplam Organik Karbon (%TOC) ve Rock-Eval Piroliz analizi sonuçları ve elde edilen parametreler.

Örnek No	TOC	S ₁	S ₂	S ₃	HI	OI	PI	Tmax	S ₂ /S ₃
Dereköy-0101	0,03	0,02	0,09	0,28	300	933	0,15	N/A	0,32
Dereköy-0202	0,03	0,01	0,05	0,89	167	2967	0,15	N/A	0,06
Dereköy-0302	30,56	6,09	205,85	1,84	674	6	0,03	418	111,9
Dereköy-0501	0,07	0,03	0,08	0,55	114	786	0,3	425	0,14
Dereköy Çıkışı-0106	21,1	2,5	91,13	14,55	432	69	0,03	416	6,26
Büyükalan Çıkışı-02	0,06	0,02	0,08	0,38	133	633	0,24	N/A	0,21

Dereköy Formasyonu'ndan alınan 6 adet örneğe ait toplam organik karbon içerikleri %0,03 ile %30,56 arasında değişmektedir (Çizelge 4.9). Dereköy-0101 ve Dereköy-0202 örnekleri %0,03 TOC, Dereköy-0501 örneği %0,07 TOC ve Büyükalan Çıkışı-02 örneği ise %0,06 TOC olarak hesaplanmıştır. Tissot ve Welte (1984)'e göre elde edilen bu değerler kaynak kayaç kalitesi açısından “zayıf” seviyededir. Analiz edilen örneklerden en yüksek TOC içeriğine sahip olan Dereköy-0302 örneğine ait TOC değeri %30,56 olup, Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait TOC değeri ise %21,1 olarak hesaplanmıştır ve bu örnekler Tissot ve Welte (1984)'e göre kaynak kayaç kalitesi açısından “zengin” olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.3). Dereköy-IV stratigrafisi için örnek alınmamış, sadece panoramik fotoğraf alınmıştır çünkü birimlerin eğim yönleri son derece değişkenlik göstermektedir.

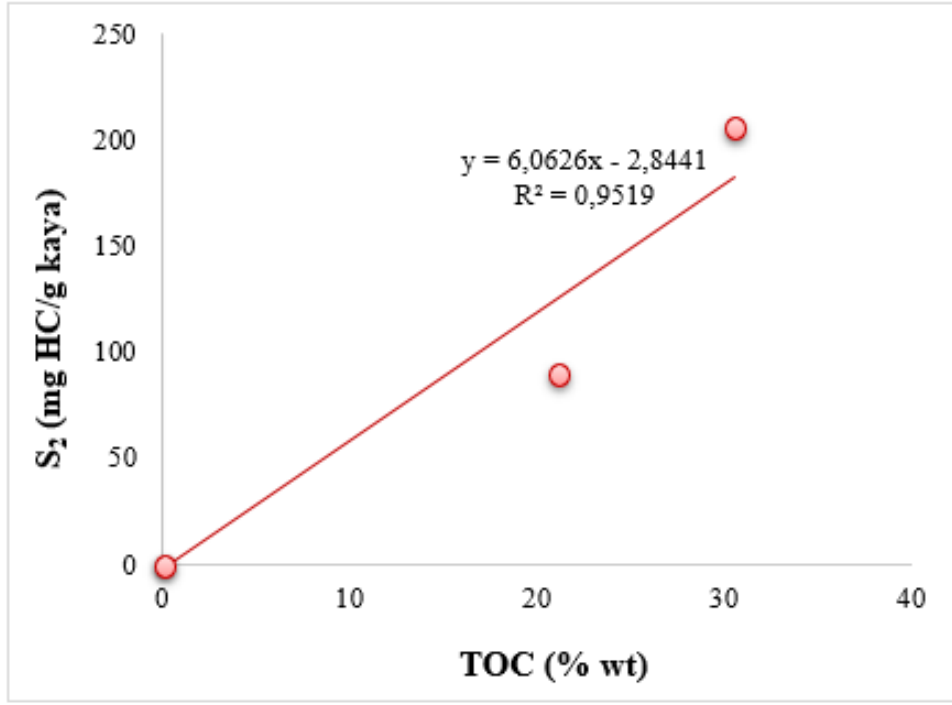
4.5. Dereköy Formasyonu Rock-Eval Piroliz Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri

4.5.1. S₁, S₂ ve S₃ Pik Değerleri

Dereköy Formasyonu'ndan alınan 6 adet örneğe ait S₁ piki değerleri 0.01 ile 6.09 arasında değişmektedir (Çizelge 4.9). Dereköy-0101 örneğine ait S₁ piki değeri 0,02 mg HC/g kaya; Dereköy-0202 örneğine ait S₁ piki değeri 0,01 mg HC/g kaya; Dereköy-0501 örneğine ait S₁ piki değeri 0,03 mg HC/g kaya ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait S₁ piki değeri 0,02 mg HC/g kaya olarak hesaplanmış olup, Peters (1986)'e göre bu örnekler “zayıf” kaynak kaya potansiyeline sahiptir. Dereköy-0302 örneğine ait S₁ piki değeri 6,09 mg HC/g kaya ve Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait S₁ piki değeri 2,5 mg HC/g kaya olarak hesaplanmış olup, bu örnekler Peters (1986)'e göre bu değer “çok iyi” kaynak kaya potansiyelini temsil etmektedir (Çizelge 3.5). Ancak S₁ pikinin, kaynak kayaç örneğinin pirolizi esnasında sıcaklık artışıyla açığa çıkan serbest hidrokarbonları temsil etmesi sebebiyle, kaynak kayaç potansiyelinin tayin edilmesinde tek başına yeterli bir parametre olarak kullanılamamakta ve kaynak kayacın gerçek potansiyelini kusursuz bir şekilde yansıtmamaktadır.

Dereköy Formasyonu'ndan alınan 6 adet örneğe ait S₂ piki değerleri 0.05 ile 205.85 arasında değişmektedir (Çizelge 4.9). Dereköy-0101 örneğinden elde edilen S₂ piki değeri 0,09 mg HC/g kaya; Dereköy-0202 örneğine ait S₂ piki değeri 0,05 mg HC/g kaya; Dereköy-0501 örneğine ait S₂ piki değeri 0,08 mg HC/g kaya ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait S₂ piki değeri 0,08 mg HC/g kaya olarak hesaplanmış olup, Peters ve Cassa (1994)'e göre örneklere ait kaynak kaya potansiyeli “zayıf potansiyel” olarak

belirlenmiştir. Dereköy-0302 örneğine ait S₂ piki değeri 205,85 mg HC/g kaya ve Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait S₂ piki değeri 91,13 mg HC/g kaya olarak hesaplanmış olup, Peters ve Cassa (1994)'e göre kaynak kaya potansiyeli “mükemmel potansiyel” olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.6). S₂ pik ile TOC değerleri karşılaştırılmış ve pozitif bir korelasyon saptanmıştır (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen siyah şeylleri temsilen alınan 6 adet örneğin %TOC değerlerine karşılık Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen S₂ pik değerleri, regresyon doğrusu, doğru eşitliği ve korelasyon katsayısının gösterimi.

Dereköy-0101 örneğine ait S₃ piki değeri 0,28 mg CO₂/g kaya; Dereköy-0202 örneğine ait S₃ piki değeri 0,89 mg CO₂/g kaya; Dereköy-0302 örneğine ait S₃ piki değeri 1,84 mg CO₂/g kaya; Dereköy-0501 örneğine ait S₃ piki değeri 0,55 mg CO₂/g kaya; Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait S₃ piki değeri 14,55 mg CO₂/g kaya ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait S₃ piki değeri ise 0,38 mg CO₂/g kaya olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.9).

Kerojen tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir belirteç olan atomik hidrojen/oksijen (H/O) oranı, S₂ pikinin S₃ pikine oranı ile (S₂/S₃) hesaplanmaktadır (Çizelge 4.9). Dereköy-0101 örneğine ait S₂/S₃ oranı 0,32, Dereköy-0202 örneğinin S₂/S₃

oranı 0,06, Dereköy-0501 örneğine ait S_2/S_3 oranı 0,14 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait S_2/S_3 oranı ise 0,21 olarak hesaplanmış olup, Clementz ve ark. (1979)'a göre bu örneklerin kerojen tipi “Tip-III, gaz eğilimli” olarak belirlenmiştir. Dereköy-0302 örneğine ait S_2/S_3 oranı 111,9 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait S_2/S_3 oranı 6,26 olarak hesaplanmış olup, Clementz ve ark. (1979)'a göre kerojen tipi “Tip-I veya Tip-II, petrol eğilimli” olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Clementz ve ark. (1979)'a göre S_2/S_3 oranı değer aralıkları ve kerojen tipi sınıflandırması.

Kerojen Tipi	S_2/S_3
Tip-III, gaz eğilimli	0.00-2.00
Tip-II, petrol/gaz eğilimli	2.00-5.00
Tip-I veya Tip-II, petrol eğilimli	>5.00

Rock-Eval Piroliz analizi sonuçları incelendiğinde, TOC miktarının nispeten daha yüksek olduğu örneklere (Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106) ait olan S_2 pik değerlerinin, diğer örneklerin S_2 pik değerlerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu farklılığın sebebi olarak, piroliz esnasında kaynak kayacın bünyesinde mevcut olan kerojenlerin ve ağır hidrokarbonların parçalanmasından kaynaklanan üretim miktarını temsil etmesi gösterilebilir. Dolayısıyla TOC değerinin yüksek olduğu örneklerde S_2 pik değerlerinin de doğru orantılı bir şekilde artış göstermesi, kaynak kayacın hidrokarbon üretimine işaret etmektedir. Ancak, kaynak kayacın gerçek potansiyelinin tüm netliğiyle açığa çıkarılabilmesi için Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen Tmax, Hidrojen İndeksi (HI), Oksijen İndeksi (OI), Üretim İndeksi (PI) ve bu parametrelerin birbirleri ile olan ilişkileri detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

4.5.2. Tmax (°C) Değerleri

Dereköy-0101, Dereköy-0202 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerine ait Tmax değeri belirlenememiştir. Dereköy-0302 Tmax değeri “418°C”; Dereköy-0501 Tmax değeri “425°C”, ve Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait Tmax değeri ise “416°C” olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.9). Espitalié ve ark. (1984)'e göre Rock-Eval piroliz analizi ile örneklerden elde edilen Tmax (°C) sıcaklık değerleri, petrol oluşumunun gözlemlendiği

sıcaklık değerlerinin altında olup, “olgunlaşmamış” evrede ($T_{max} < 435^{\circ}C$) olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. T_{max} ($^{\circ}C$) sıcaklık değerlerine karşılık gelen kaynak kaya olgunlaşma dereceleri (Espitalié ve ark., 1984).

T_{max} ($^{\circ}C$)	Olgunluk
<435	Olgunlaşmamış zon
435-465	Petrol oluşum zonu
>455	Gaz oluşum zonu

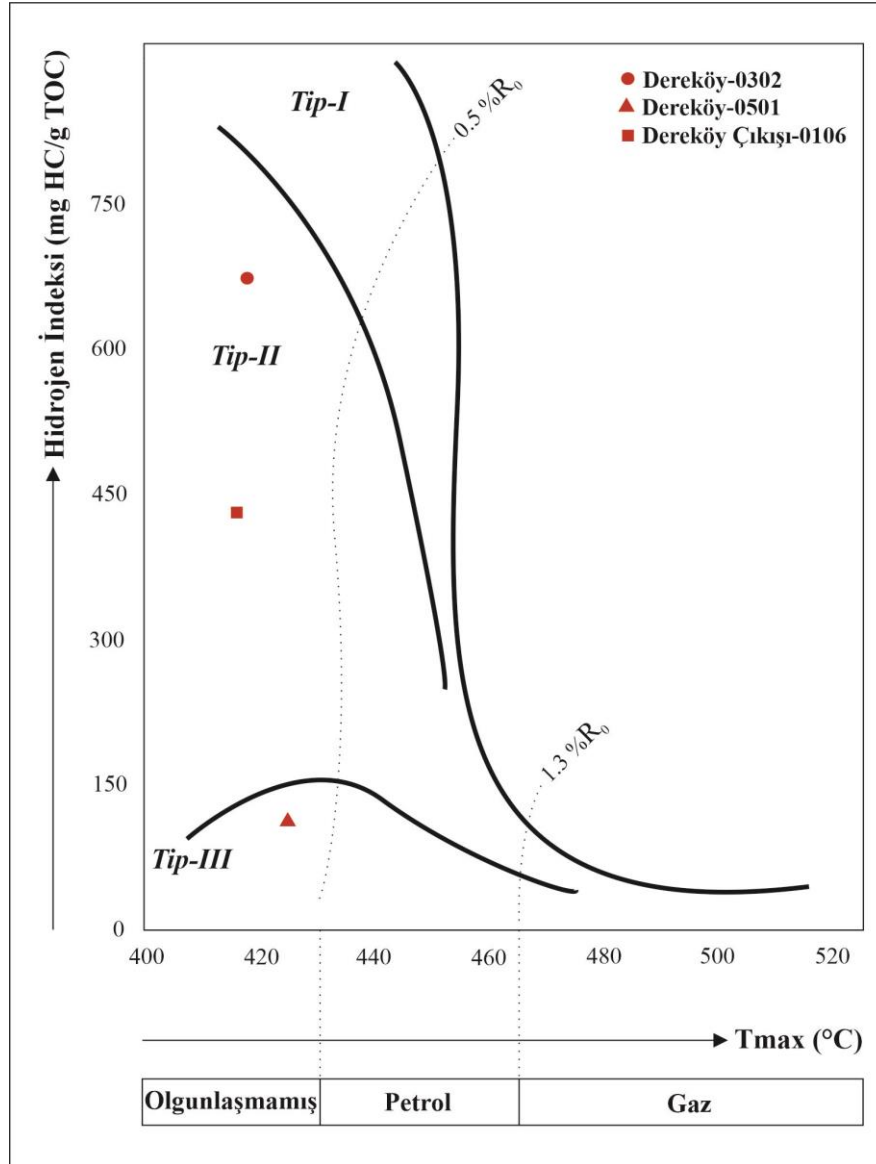
4.5.3. Hidrojen İndeksi (HI)

Dereköy Formasyonu’ndan alınan 6 adet örneğe ait HI değerleri 114 mg HC/g TOC ile 674 mg HC/g TOC arasında değişmektedir (Çizelge 4.9). Dereköy-0101 örneğine ait HI değeri 300 mg HC/g TOC olup, Jones (1984)’e göre kerojen tipi “Karışık Tip-II/Tip-III” olarak belirlenmektedir. Dereköy-0202 örneğine ait HI değeri 167 mg HC/g TOC; Dereköy-0501 örneği HI değeri 114 mg HC/g TOC ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait HI değeri 133 mg HC/g TOC olup, Jones (1984)’e göre bu örneklerin kerojen tipi “Tip-III” kerojen olarak belirlenmektedir. Dereköy-0302 örneği HI değeri 674 mg HC/g TOC ve Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait HI değeri ise 432 mg HC/g TOC olup, Jones (1984)’e göre bu örneklerin kerojen tipi “Tip-II” kerojen olarak belirlenmektedir. (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12. Hidrojen İndeksi değerlerine karşılık gelen kerojen tipleri (Jones, 1984).

HI	Kerojen Tipi
<50	Tip-IV
50-200	Tip-III
200-350	Karışık Tip-II/Tip-III
350-700	Tip-II
>700	Tip-I

Dereköy Formasyonu'ndan alınan Dereköy-0302, Dereköy-0501 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerinin kerojen tipinin belirlenmesi amacı ile Espitalié ve ark. (1984) temel alınarak oluşturulan HI-Tmax grafiği kullanılmıştır. Şekil 4.19'da verilen grafiğe göre örnekler ısısal olarak “olgunlaşmamış” olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.19. Dereköy-0302, Dereköy-0501 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerine ait HI-Tmax diyagramı (Espitalié ve ark., 1984'ten değiştirilmiştir).

4.5.4. Oksijen İndeksi (OI)

Dereköy-0101 örneğinden elde edilen OI değeri 933 mg CO₂/g TOC; Dereköy-0202 örneğine ait OI değeri 2967 mg CO₂/g TOC; Dereköy-0302 örneğine ait OI değeri 6 mg CO₂/g TOC; Dereköy-0501 örneğinden elde edilen OI değeri 786 mg CO₂/g TOC;

Dereköy Çıkışı-0106 örneğine ait OI değeri 69 mg CO₂/g TOC ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait OI değeri 633 mg CO₂/g TOC şeklinde hesaplanmıştır (Çizelge 4.9). Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerine ait OI değerlerinin, diğer örneklere kıyasla daha düşük olduğu saptanmıştır. HI ve OI değerleri, kerojen tipinin belirlenmesinde oldukça önemli olmakta ve kerojen içerisindeki hidrojen ve oksijen oranları kaynak kayacın üretim potansiyelini doğrudan etkilemektedir. Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerinde TOC içerikleri yüksek olup, HI değerleri ile pozitif korelasyon göstermektedir. OI değerlerinin düşük oranlara sahip olduğu bu örneklerde, HI değerleri yüksek oranlarda seyretmektedir. Bu örneklerin HI değerlerinin yüksek olması, yani hidrojen zengin bir kerojen tipine sahip olmaları, kaynak kayacın hidrokarbon üretme potansiyelinin yüksek olduğuna işaret etmektedir.

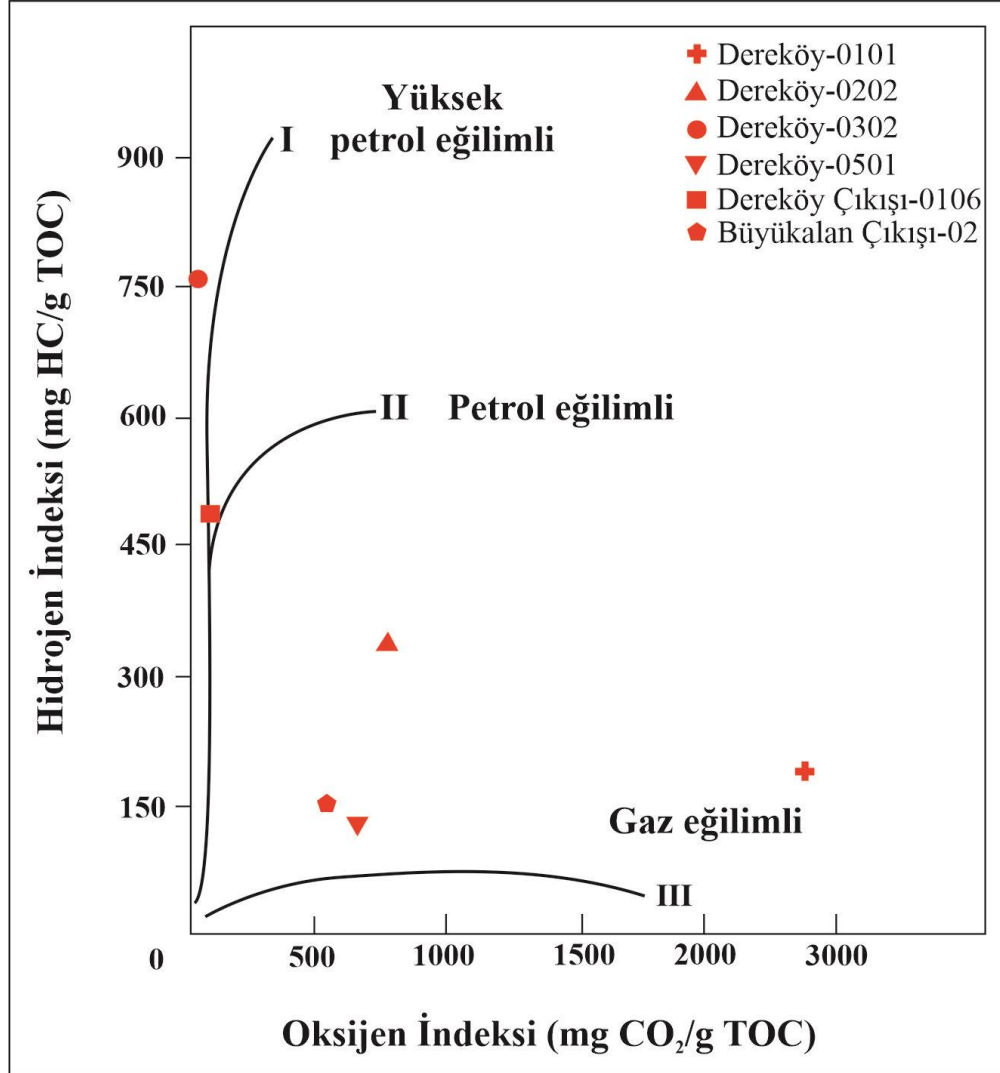
Bölüm 4.5.3'te detaylı HI incelemesinde gözlemlendiği üzere, Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerinde hesaplanan HI değerleri Jones (1984)'e göre "Tip-II" kerojen tipine işaret etmektedir. Bilindiği üzere denizel kaynaklardan türemiş olan Tip-II kerojen, Tip-III kerojene kıyasla daha yüksek H/C oranına sahip olup, hidrokarbon üretme potansiyeli daha yüksektir.

Dereköy Formasyonu'ndan alınan Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin kerojen tipinin belirlenmesi amacıyla Peters (1986) temel alınarak oluşturulan HI-OI grafiği kullanılmıştır. Şekil 4.20'de verilen grafiğe göre Dereköy-0302 örneği "yüksek petrol eğilimli"; Dereköy Çıkışı-0106 örneği "petrol eğilimli"; Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0501 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin ise "gaz eğilimli" olduğuna işaret etmektedir. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin OI-TOC ve OI-Tmax değerleri incelenmiştir ve aralarında negatif bir korelasyon saptanmıştır (Şekil 4.21a,b).

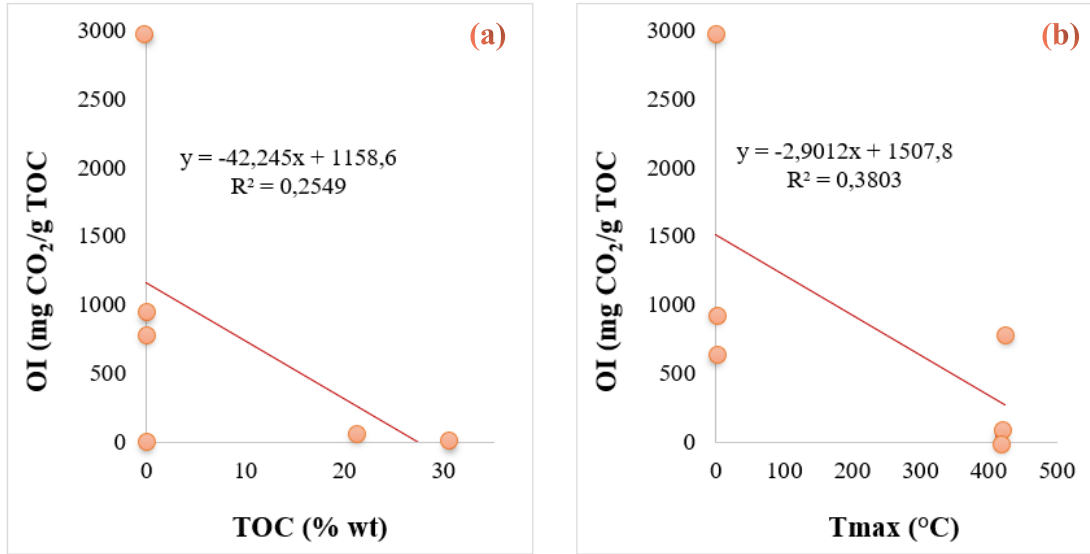
4.5.5. Üretim İndeksi (PI)

Üretim indeksi, Dereköy Formasyonu siyah şeyl örneklerinde 0,03 ila 0,24 değer aralığındadır (Çizelge 4.9). Dereköy-0101 PI değeri 0,15; Dereköy-0202 PI değeri 0,15 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait PI değeri ise 0,24 olarak hesaplanmış olup, bu örneklerin termal olgunluk seviyesi Peters ve Cassa (1994)'e göre "erken olgun" olduğuna işaret etse de örneklere ait Tmax verisi mevcut olmadığı için sağlıklı bir sonuç elde edilememektedir. Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerine ait PI değeri

0,03 olarak hesaplanmış olup, bu örneklerin termal olgunluk seviyesi Peters ve Cassa (1994)'e göre “olgunlaşmamış” olarak belirlenmiştir. Dereköy-0501 örneğine ait PI değeri ise 0,3 olarak hesaplanmıştır ve termal olgunluk seviyesi Peters ve Cassa (1994)'e göre “erken olgun” olarak belirlenmiştir. Ancak örneğin Tmax (425°C) değeri “olgunlaşmamış” bölgeyi işaret etmektedir (Çizelge 4.13).



Şekil 4.20. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerine ait HI-OI değerlerini gösteren kerojen sınıflandırma grafiği (Peters, 1986'dan değiştirilmiştir).

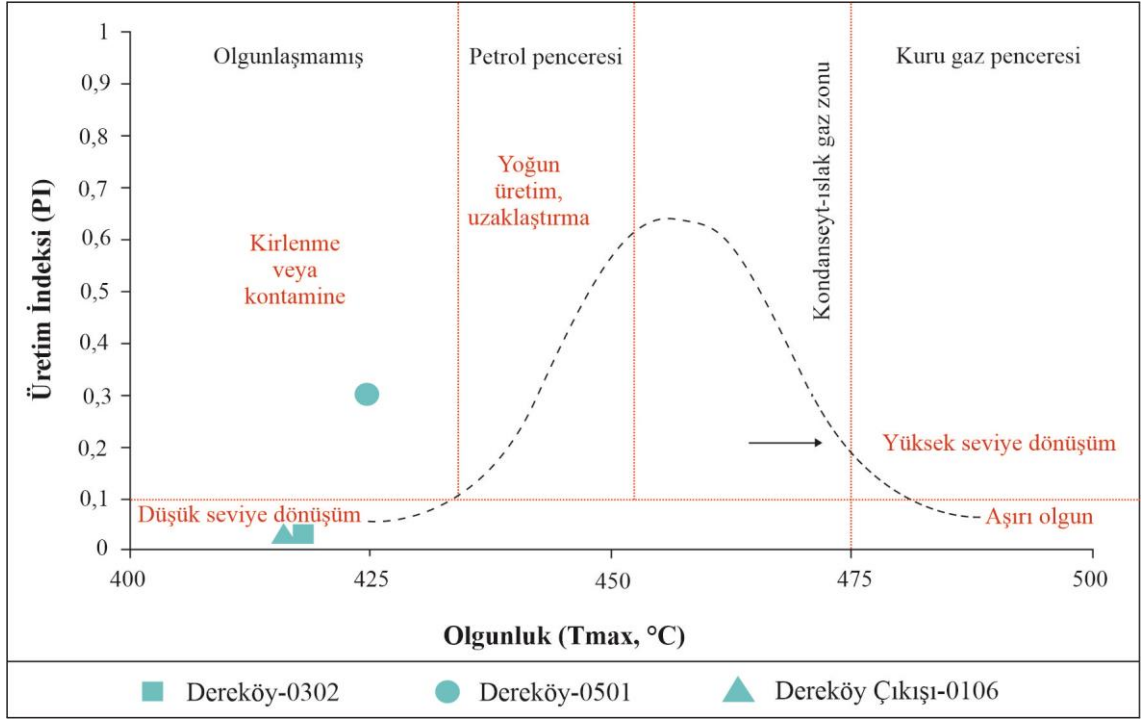


Şekil 4.21. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin; (a) OI-TOC değerleri ile oluşturulan korelasyon grafiği, (b) OI-Tmax değerleri ile oluşturulan korelasyon grafiği.

Çizelge 4.13. Termal olgunluk seviyelerini gösteren ısısal olgunluk ve üretim indeksi değer aralıkları (Peters ve Cassa,1994'ten alınmıştır).

Termal Olgunluk Seviyesi	Tmax (°C)	PI [$S_1/(S_1+S_2)$]
Olgunlaşmamış	<435	<0,10
Olgun		
Erken olgun	435-445	0,10-0,15
Tepe noktası	445-450	0,25-0,40
Geç olgun	450-470	>0,40
Aşırı olgun	>470	-

Dereköy-0302, Dereköy-0501 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerine ait, üretim indeksi değerlerine karşılık, Tmax (°C) sıcaklık değerlerini gösteren çapraz grafik oluşturulmuştur. PI-Tmax arasındaki ilişkiye göre örneklerin termal olgunluk seviyesi “olgunlaşmamış” olarak belirlenmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Turoniyen siyah şeyl örneklerinden Tmax (°C) ile üretim indeksine ait çapraz grafik (Shojeb ve ark., 2022'den değiştirilmiştir).

4.6. Dereköy Formasyonu Toplam Kükürt İçeriği (%TS) Analizi Sonuç ve Değerlendirmeleri

Tez çalışması kapsamında Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Turoniyen sınırı siyah şeyl birimlerinden alınan 22 adet örneğin toplam kükürt ve karbon analizi yapılmıştır. Toplam kükürt analiz sonuçlarına göre elde edilen en yüksek değer 5,5183 (Dereköy Çıkışı-0105) ve en düşük değer ise 0,00221 (Dereköy Çıkışı-0103) şeklindedir (Çizelge 4.14).

TS değerleri, TOC, S₁, S₂ ve HI ile pozitif bir ilişki sergilemektedir (Şekil 4.24). TOC içeriğinin zengin olduğu siyah şeyl örneklerinde (Dereköy-0302, %30,56 TOC ve Dereköy Çıkışı-0106, %21,1 TOC), TS ve TOC arasında pozitif bir korelasyon mevcuttur (R²= 0,97; Şekil 4.23). Esas olarak piritik kükürtü temsil eden toplam kükürt içeriği (Alkhafaji ve ark., 2015), nispeten yüksek TOC değerine sahip örneklerde arttığı gözlenmekte iken, düşük TOC değerine sahip örneklerde ise TS değerleri 1'in altındadır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.14. Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin Toplam Kükürt ve Toplam Karbon değerleri.

Örnek No	Toplam Kükürt	Toplam Karbon
Dereköy-0101	0,004112	5,6535
Dereköy-0102	0,002891	0,058101
Dereköy-0103	0,051009	0,18933
Dereköy-0104	0,005593	0,099682
Dereköy-0105	0,01311	0,041404
Dereköy-0106	0,018925	0,15143
Dereköy-0201	0,009017	0,3158
Dereköy-0202	0,005676	0,075415
Dereköy-0301	4,1318	33,433
Dereköy-0302	4,6856	30,363
Dereköy-0501	0,00308	2,9839
Dereköy-0502	0,011911	0,075249
Dereköy-0503	0,004284	0,10232
Dereköy Çıkışı-0101	0,003631	0,2491
Dereköy Çıkışı-0102	0,004164	0,10319
Dereköy Çıkışı-0103	0,002213	0,87057
Dereköy Çıkışı-0104	0,017406	0,037268
Dereköy Çıkışı-0105	5,5183	20,666
Dereköy Çıkışı-0106	2,2462	27,177
Dereköy Çıkışı-0107	0,006926	0,10687
Büyükalan Çıkışı-01	0,013805	0,058736
Büyükalan Çıkışı-02	0,007612	0,092569

Karbon-kükürt ilişkileri, sediman birikimi sırasında oksidasyon koşulları için temsili olarak kullanılabilir (Morse ve Berner, 1995; Abanda ve Hannigan, 2006). Sülfür, siyah şeyllerde büyük ölçüde pirit olarak bulunur, bu da anoksik, sülfat indirgeyen sedimanter koşulları işaret etmektedir (Langrock ve ark., submitted; Lipinski ve ark., 2003). Bu durumu destekler nitelikte Bölüm 5’te detaylı bir şekilde incelenen, Dereköy Formasyonu siyah şeyl örneklerinden, başlıca TOC içeriği yüksek örneklerin anoksik ortam koşullarına işaret ettiği iz elementler kullanılarak gerçekleştirilen paleoortam analizleri ile saptanmıştır.

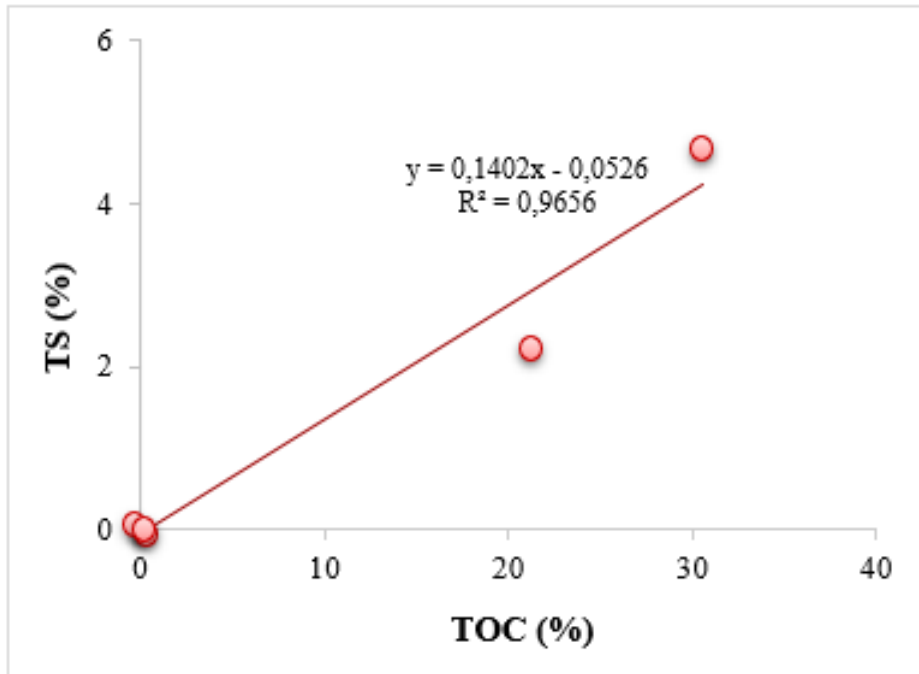
Çizelge 4.15. Dereköy Formasyonu’ndan alınan örneklerin Toplam Organik Karbon (%TOC), Toplam Kükürt (%TS) ve Rock-Eval Piroliz analizlerinden elde edilen parametrelerine ait değerler.

Örnek No	TOC	TS	S ₁	S ₂	S ₃	HI	OI	PI	Tmax
Dereköy-0101	0,03	0,0041	0,02	0,09	0,28	300	933	0,15	N/A
Dereköy-0202	0,03	0,0057	0,01	0,05	0,89	167	2967	0,15	N/A
Dereköy-0302	30,56	4,6856	6,09	205,85	1,84	674	6	0,03	418
Dereköy-0501	0,07	0,0031	0,03	0,08	0,55	114	786	0,3	425
Dereköy Çıkışı-0106	21,1	2,2462	2,5	91,13	14,55	432	69	0,03	416
Büyükalın Çıkışı-02	0,06	0,0076	0,02	0,08	0,38	133	633	0,24	N/A

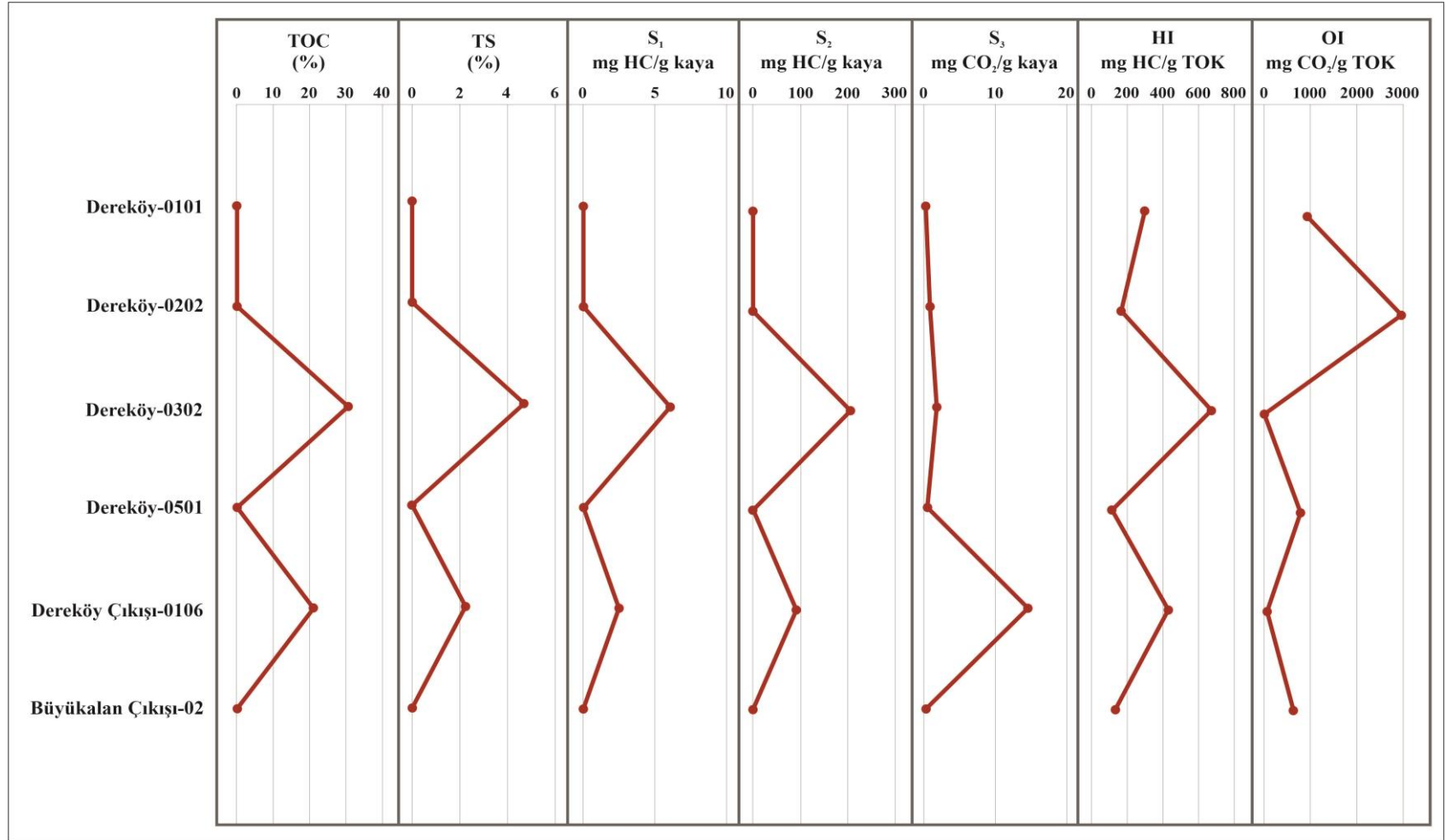
Biyobozunma ile petrolün kükürt içeriğinin artmasının yanı sıra (Lillis ve Magoon, 2007), toplam kükürt miktarının kaynağı olarak, pirit minerali gibi inorganik bileşikler ve organik bileşiklerin yapısında yer alan kükürt varlığı gösterilebilir. Kükürt bakımından zengin kerojenlerde sıcaklık artışıyla birlikte kimyasal olarak bağlı kükürt, aktivasyon enerjisini düşürür ve kükürt-karbon bağları karbon-karbon bağlarından daha zayıf olması nedeniyle karbon bağlarının erken serbest radikal kırılmasını başlatır (Baskin ve Peters, 1992). Sonuç olarak, kükürt bakımından zengin kerojen, kükürt bakımından fakir kerojenden önemli ölçüde daha düşük sıcaklıklarda petrol üretir (Eglinton ve ark., 1990;

Baskin ve Peters, 1992; Lewan ve Henry, 1999; Lewan ve ark., 2006; Mahlstedt, 2018; Srinivasan ve ark., 2022).

Yurtsever (2003), Dereköy Formasyonunda gerçekleştirdiği çalışmada, tüm kayada %2 ile %9 aralığında toplam kükürt (%TS) değerleri elde etmiş, CTBE siyah şeyllere ait örneklerin kerojen tipinin Tip-IIS olabileceğini ve dolayısıyla düşük ısısal olgunlaşma derecelerinde erken petrol türemesinin gerçekleşebileceği ihtimalini öne sürmüştür. Tip-IIS, Tip II'nin bir alt sınıflandırmasıdır ve kerojeni oluşturan organosülfürün bolluğu ile diğer kaynak kayalardan ayırt edilmekle birlikte (Srinivasan ve ark., 2022), bu tez çalışması kapsamında elde edilen toplam organik karbon ve toplam kükürt değerleri arasındaki korelasyon, Yurtsever (2003)'ün öne sürdüğü ihtimali destekler niteliktedir.



Şekil 4.23. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin TOC ve TS değerlerinin karşılaştırılması.



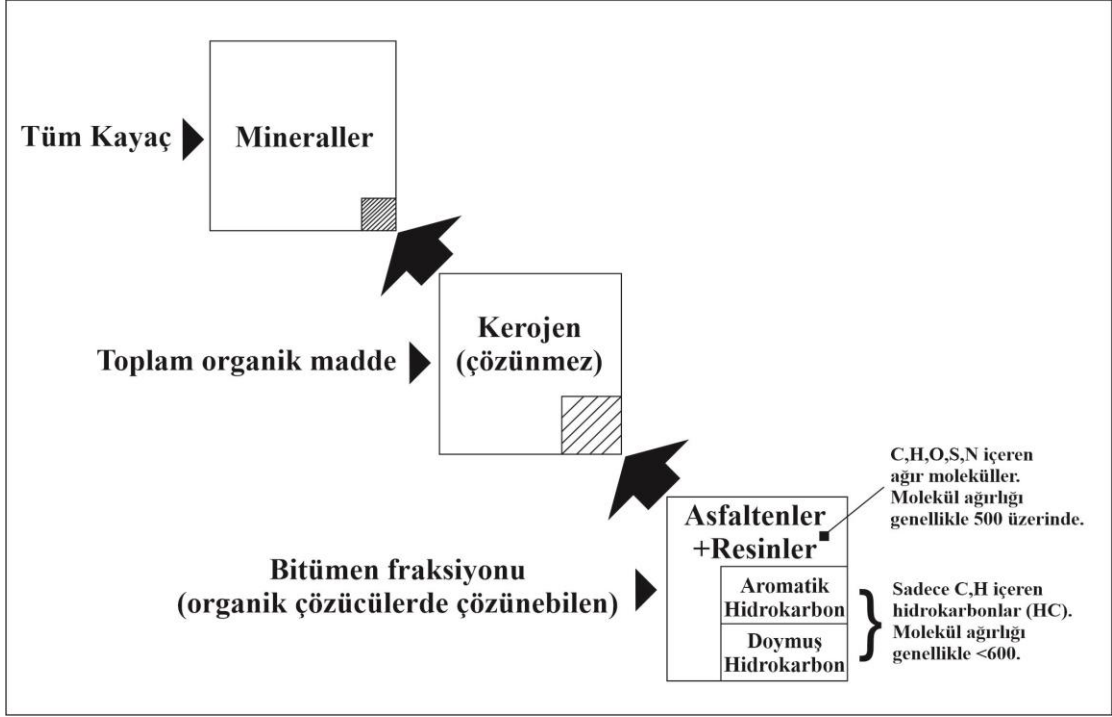
Şekil 4.24. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerine ait Toplam Organik Karbon (%TOC), Toplam Kükürt (%TS) ve Rock-Eval Piroлиз analizinden elde edilen parametrelere ait grafik gösterimi.

4.7. Dereköy Formasyonu Organik Petrografi Değerlendirmeleri

Organik açıdan zengin birimlerin araştırılmasında organik petrografi, organik maddenin kaynağı, olgunluğu ve hidrokarbon potansiyeli hakkında değerli bilgiler edinmenin yanı sıra, paleoçökme koşullarını ortaya çıkarmak için en iyi yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Taylor ve ark., 1998; Bechtel ve ark., 2005; Dai ve ark., 2007; Zdravkov ve ark., 2011; Suarez-Ruiz ve ark., 2012; Singh ve ark., 2017a, b, c; Mathews ve ark., 2020). Organik petrografi, potansiyel hidrokarbon kaynak kayalar içerisinde bulunan organik maddenin fraksiyonlarının incelenmesinde kullanılan önemli bir araçtır. Genel anlamda organik maddenin yansıyan ve iletilen beyaz ışığı, floresans (UV ve mavi ışık uyarımı) ve polarize ışık analizlerini kapsayan optik mikroskopi incelemeleri, organik petrografinin temelini oluşturmaktadır (Suarez-Ruiz ve ark., 2012).

Sedimanter kayalar içerisinde yer alan, sulu alkali çözücüler ve/veya organik çözücülerde çözünmeyen organik bileşenler kerojen olarak adlandırılmaktadır (Şekil 4.25) (Tissot ve Welte, 1984). Sedimanter kayalar içerisinde yer alan organik maddenin bir diğer fraksiyonu da bitümandır. Bitümandan kerojenden farklı olarak, organik çözücülerde çözünebilir organik madde olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984). Pirobitümandan, katı bitümandan, migrabitümandan, rezervuar bitümandan ölü petrol ve eksüdatinit gibi birçok benzer terimin yer aldığı literatürde, bitümandan tanımlanması konusunda geniş bir tartışma mevcuttur (Abraham, 1960; Tissot ve Welte, 1984; Curiale, 1986; Jacob, 1989; Hunt, 1996; Taylor ve ark., 1998; Souza ve ark., 2014).

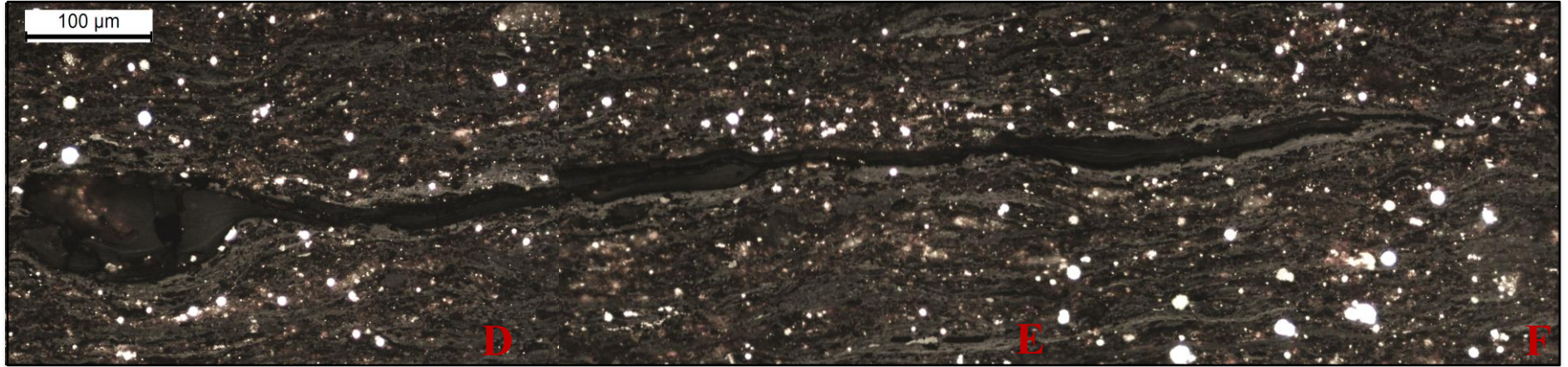
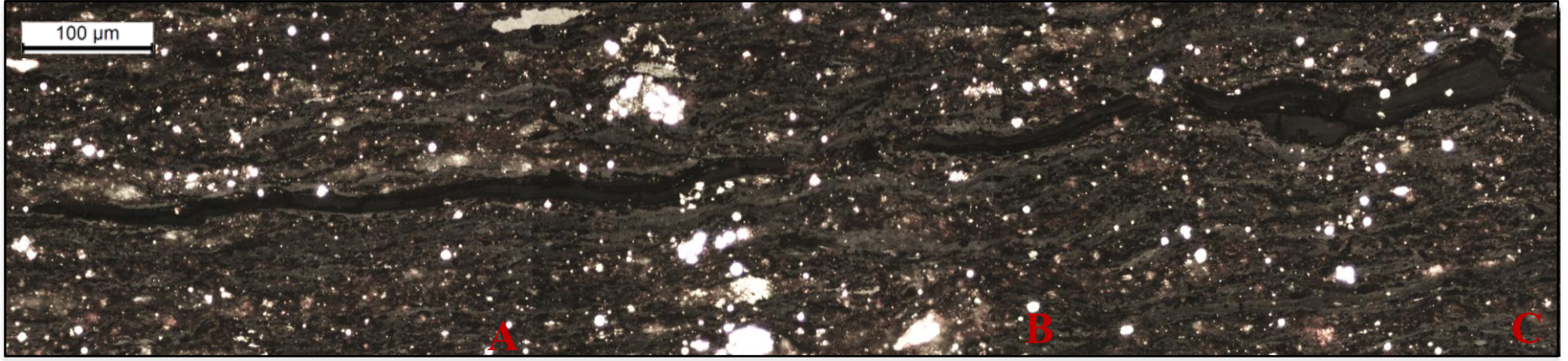
Termal olgunlaşma sırasında sedimanter organik madde (kerojen), sıvı ve gaz halindeki hidrokarbonlara dönüştürülmekle birlikte, bu durum yalnızca hidrokarbonların oluşumuna değil, aynı zamanda katı bitümandan kalınmasına da sebep olduğu belirtilmiştir (Littke ve ark., 1988; Schoenherr ve ark., 2007; Hackley ve Cardott, 2016; Arysanto ve ark., 2022). Organik maddece zengin kayalar içerisinde kerojen ve katı bitümandan ayrımı, floresans ışıkta yansıttıkları floresans derecesine göre ayırt edilebilir durumu mevcuttur. Sadece katı bitümandan arasında bile sahip oldukları termal olgunluk derecesine göre floresans farkı var olabilmektedir. Katı bitümandan floresansı, yüksek floresans yoğunluğundan, floresans olmayana kadar değişebilmekte ve çoğunlukla düşük olgunluğa sahip katı bitümandan floresans gözlenirken, yüksek olgunluğa sahip katı bitümandanlarda ise floresans mevcut değildir (Mastelarz ve ark., 2018).



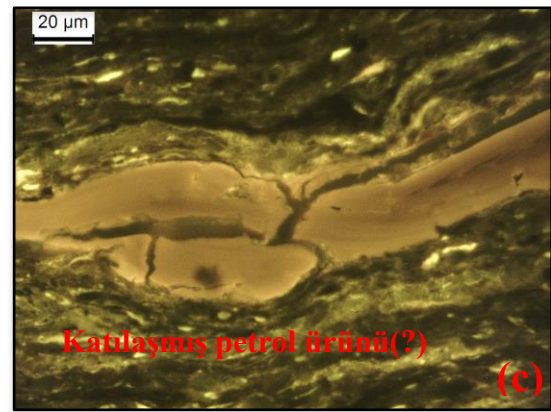
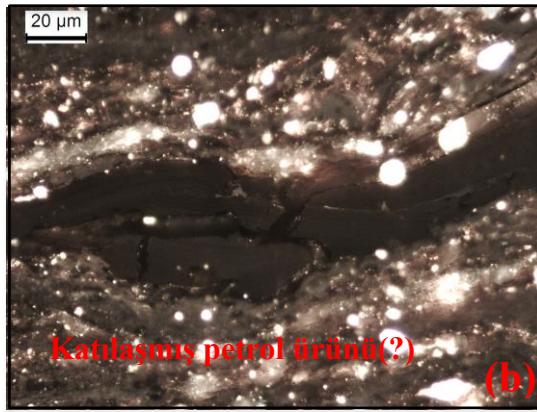
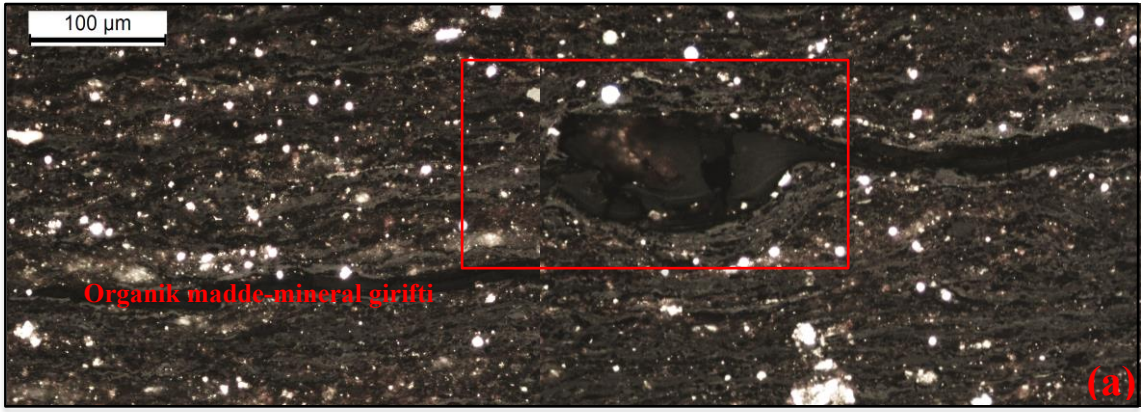
Şekil 4.25. Eski sedimanter kayaçlarda dağılım gösteren organik maddenin bileşimi (Tissot ve Welte, 1984'ten değiştirilmiştir).

Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerde gerçekleştirilen optik mikroskop incelemelerine istinaden, Şekil 4.26'da organik madde mineraller ile girift şeklinde bulunmakta ve pirit gözlenmektedir. Floresans ışıkta nispeten iyi derecede floresans veren maddenin katılaşmış bir petrol ürünü olabilme ihtimali mevcuttur (Şekil 4.27). Ayrıca, Şekil 4.27'de pirit ve pirit yansımaları gözlenmekte ve organik madde ile girift halde mineraller dikkat çekmektedir.

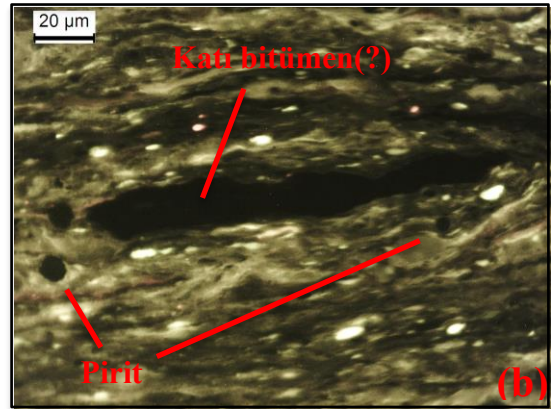
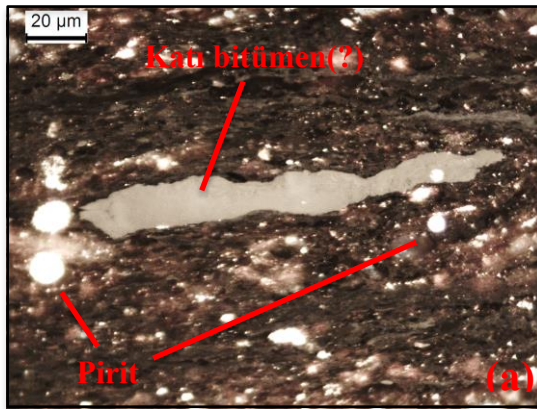
Suarez-Ruiz ve ark. (2012), katı bitümenleri, kerojenlerin makromoleküler yapısının sıvı hidrokarbonlara parçalanmasından veya petrol ürününün gaza parçalanmasından türeyebilen ve kömürleşme/olgunlaşma sürecinin ikincil ürünleri olarak tanımlamaktadırlar. Bu çalışma kapsamında Dereköy Formasyonu'nda incelenen örnekler Rock-Eval piroliz analiz verilerinden ve ilgili parametrelerin diyagramlarından elde edilen sonuçlara göre "olgunlaşmamış" olarak saptanmıştır (Şekil 4.19). Dolayısı ile incelenen örneklerde katı bitümen oluşum ihtimali şüphelidir (?) (Şekil 4.28). Ancak, olgunlaşmamış ve erken olgun kaynak kayaçlardaki katı bitümenin erken bir aşamada gelişebildiğini ve çok çeşitli olgunlaşmamış kaynak kayaçlarda bulunabileceği de belirtilmiştir (Hackley ve Lewan, 2018; Jacob, 1989; Hackley ve ark., 2018).



Şekil 4.26. Dereköy-0301 örneğine ait üstten aydınlatmalı parlak kesit optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.27. Dereköy-0301 kodlu örneğe ait optik mikroskop görüntüleri. (a) normal ışıkta çekilmiştir (100µm), (b) normal ışıkta çekilmiştir (20 µm), (c) floresans ışıkta çekilmiştir (20 µm).



Şekil 4.28. Dereköy-0301 kodlu örneğe ait optik mikroskop görüntüleri. (a) normal ışıkta çekilmiştir, (b) floresans ışıkta çekilmiştir.

5. İZ ELEMENT VE ORGANİK MADDE ZENGİNLEŞMESİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRME

5.1. İz Element Zenginleşmeleri

Başlıca Co, Cu, Cr, Ni, Ag, Bi, Cd, Mo, Pb, Sb, U, V vb. iz elementler, deniz suyunda ya çözülmüş halde bulunur ya da partiküller üzerine adsorbe edilir (Tribovillard ve ark., 2006). İz elementler genellikle laminalı, organik açıdan zengin, özellikle öksinik koşullar altında biriken fasiyeslerde kayda değer bir zenginleşme gösterirken, aksine biyotürbasyonlu, organik açıdan fakir fasiyeslerde herhangi bir zenginleşme varsa da minimum seviyededir (Algeo ve Maynard, 2004).

İz elementler sedimanter ortamlarda çeşitli fazlarda pirit, çözünmeyen oksitler ve oksihidroksitler, fosfat, sülfat, organometalik kompleksler tarafından barındırılabilir ve mineral faz veya organik yüzeylere adsorbe olarak zenginleşebilmektedirler. Çözülmüş iz elementlerin su kolonundan sedimanlara aktarılması, biyotik ve abiyotik olmak üzere iki süreçten kaynaklanmaktadır. Biyotik süreçler, plankton (esas olarak fitoplankton) için mikro besinler olarak hizmet eden iz elementlerin alımını içerirken, abiyotik süreçler ise metalik iyonların veya iyonik türlerin organik veya mineral substratlar üzerine adsorpsiyonu, organometalik komplekslerin oluşumu ve (demir-) sülfürlerin ve/veya çözünmeyen oksihidroksitlerin çökmesinden kaynaklı iz elementleri içermektedir (Tribovillard ve ark., 2006).

Nijenhuis ve ark. (1999), olası iz element kaynaklarını altı madde olarak özetlemiştir;

1. Diyajenetik etkiler
2. Suboksik şelf ve yamaç sedimanları
3. Hidrotermal girdiler
4. Rüzgâr kökenli girdiler
5. Fluviyal akış
6. Deniz suyu

Özetlenen altı maddenin birbirleri ile dolaylı ilişki içerisinde olmaları ve/veya etkileşime girerek zenginleşmeye teşvik eden önemli kaynaklar olduğu bilinmektedir. Ayrıca organik maddenin türü ve kökenine ek olarak, denizel hidrokarbon kaynak kayaçları ile mikro silisli fosillerin (özellikle radyolaryalar) bolluğu arasında bağlantılar olduğu da

ileri sürülmüştür (Xia ve ark., 2010; Li ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2007; Zheng ve ark., 2020).

5.1.1. İz Element ve Organik Madde Arasındaki İlişki

Denizel sedimanlar içerisinde mevcut olan yüksek organik madde miktarını açıklamak için iki model yaygın olarak sunulmaktadır. Denizel üretimliliğin yüksek oranlara ulaşması ile deniz tabanına yüksek miktarda organik madde verilmesine yol açan “üretimlilik modeli”, (Huc ve ark., 2000; Pedersen ve Calvert, 1990; Parrish, 1982) ve organik maddenin yüksek korunma oranını, anoksik su sütunu koşullarını sebep olarak gösteren “korunma modeli”dir (van de Velde, 2018; Burdige, 2007, 2006; Hartnett ve ark., 1998; Tyson ve Pearson, 1991; Demaison ve Moore, 1980; Zheng ve ark., 2020). İlave olarak şeyl rezervuarlarının fiziksel özelliklerinin ve hidrokarbon içeriğinin özelliklerinin belirlenmesinde, organik madde içeriği önemli bir kontrol faktörü olarak kabul edilmektedir (Loucks ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2014; Li ve ark., 2020).

Organik maddenin korunması ve birikmesi, üretimlilik ve sedimantasyon oranının büyüklüğü, taban ve gözenek sularının oksijenlenme seviyesi/redoks durumu, organik maddenin biyokimyasal doğası dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlı olduğu ileri sürülmektedir. Bazı araştırmalar, su sütunundan organik partiküllerin çökmesi sırasında meydana gelen remineralizasyon süreçlerinin etkisini de vurgulamıştır (Tribovillard ve ark., 2009). Monaco ve ark. (2002), bir kaynak kayacın organik maddesinde yer alan (kerojen ve bitümen) iz elementlerin varlığının esas olarak aşağıdaki faktörlere bağlı olduğunu öne sürmüştür:

1. Canlı organizmaların metabolik süreçlerinde kullanılan metaller (biyojenik elementler),
2. Sedimanter ortamın pH'ı ve Eh'ı, özellikle sülfat indirgeyen koşulların varlığı,
3. Sedimanter ortamdaki metaller; bu diyajenez sırasında sedimanlarla etkileşime giren sıvı fazın kimyasal bileşimi ile ilgilidir,
4. Sedimanter kayaların mineralojisi (karbonat veya silisiklastik), özellikle simektit grubundan killerin (şişen killer) en büyük sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu kil minerallerinin cinsi ve miktarı,
5. Organometalik kompleksler oluşturabilen fonksiyonel grupların varlığı ile ilgili organik madde türü.

5.1.2. İz Element ve Organik Madde Birikimini Kontrol Eden Faktörler

Sedimanter kayaç içerisinde korunan organik maddenin konsantrasyonu, havzadaki kırıntılı girdide meydana gelen değişimlerden önemli derecede etkilenebilir (e.g., Ibach, 1982; Murphy ve ark., 2000). Organik maddenin birikimini kontrol eden ve/veya korunmasını etkileyen önemli faktörlerden biri çökelme ortamı koşullarıdır. Sedimanların çökelme ortamları, içerdikleri oksijen seviyesine göre oksik, suboksik, anoksik ve öksinik olmak üzere dört majör ortam olarak sınıflandırılmaktadır. Organik maddenin birikimi ve korunumu, ortamın içerdiği oksijen seviyesine göre değişiklik göstermektedir. Organik madde açısından zengin kayaçların çökel ortamı incelendiğinde, organik maddenin anoksik ortam koşullarında daha iyi korunduğuna işaret etmektedir. Anoksizmanın organik maddece zengin kayaçların oluşumunda birincil faktör olarak değil, artan üretimliliğin sebep olduğu (Goldberg ve Humayun, 2016) ve artan biyo-üretimliliğin oksijen seviyesi yüksek bir ortamı, anoksik bir ortama dönüştüren ana etken olduğu belirtilmiştir (Brumsack, 2006). Çünkü organik madde oksik-suboksik ortam koşullarında, anoksik ortamlara kıyasla iyi korunmamaktadır. Okyanuslarda çözelti ve kolloidal formda bulunan organik madde, suyun içerdiği organik madde miktarının yaklaşık %90'ını temsil etmekte (Bordovskiy, 1965; Cauwet, 1978) ve organik madde miktarı başlıca iç denizlerde, koylarda ve körfezlerde önem arz eden oranlarda yüksek değerler sunmaktadır (Bordenave, 1993). Organik maddenin korunması ve gömülmeyle birlikte olgunlaşması hidrokarbon oluşumu açısından oldukça önemlidir. Hidrokarbon kaynak kayaçların temelini oluşturan organik maddenin yüksek indirgen koşullar altında iyi korunduğu bilinmektedir ancak, organik maddece zengin kaynak kayaçların oluşabilmesi için başka faktörlerin de mevcut olması gerekmektedir. Rullkötter ve ark. (2001) tarafından organik maddenin sedimanlar içerisinde zenginleşmesini açıklamak için üç farklı senaryo önerilmiştir;

1. Anoksik taban suyu nedeniyle organik madde korunumunun artması,
2. Artan birincil üretimlilik,
3. Organik maddenin korunumu ve artan üretimliliğin kombinasyonu.

Organik madde zenginleşmesini tek bir faktör olarak veya olası tüm faktörleri birbirinden bağımsız değerlendirmenin aksine, organik madde ile doğrudan ve/veya dolaylı olarak ilişkili olan tüm faktörleri birbirleriyle bağlantılı bir şekilde değerlendirmek büyük bir önem arz etmektedir. Çökelme ortamının oksijen seviyesi, yüksek üretimlilik vb. etkenler

ve kombinasyonları hem birbirlerini hem de organik maddenin zenginleşmesini etkileyen önemli faktörlerdir. TOC değerlerinin yüksek olması, organik madde üretimliliğindeki artışa işaret etmekte (Rullkötter ve ark., 2001) ve ayrıca toplam organik karbon içeriği, üretimlilik ve korunmadaki değişiklikleri de yansıtabilir (Wegwerth ve ark., 2018). Bazı araştırmacılar tarafından daha önce gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde, organik madde açısından zengin kayalarda iz element zenginleşmelerine dikkat çekilmiştir. İz element zenginleşmeleri ve bu elementlerin organik madde ile birlikteliği, paleoortam, paleoklim, paleoredoks, paleosalinite, paleoüretimlilik koşulları vb. hakkında önemli veriler sunmaktadır. Organik maddece zengin sedimanlardaki iz element birikimi, çökeltme ortamlarındaki biyo-üretimlilik, organik maddenin korunumu ve ortamın anoksik koşulları ile yakından ilişkilidir (Tribovillard ve ark., 2006). İz elementlerin organik madde ile kompleks oluşturarak sedimanlar içerisinde birikmesinde ortam koşulları en önemli faktörlerden biridir. Çoğu iz element depolanma ortamındaki oksijen içeriğine bağlı olarak farklı miktarlarda zenginleşebilir. Oksik-suboksik ortamlarda iz elementlerin birikmesi daha sınırlıdır ancak indirgen (anoksik/öksinik) ortamlar, organik maddenin oksitlenmesini önleyerek daha iyi korunmasına ve iz elementlerin sedimanlar içerisinde zenginleşmesine neden olurlar (Brumsack, 1980).

5.2. Dereköy Formasyonu Kaynak, Paleoortam ve Paleoredoks, Paleoklim, Paleosalinite ve Paleoüretkenlik Koşullarının Değerlendirmeleri

5.2.1. Dereköy Formasyonu Siyah Şeyleri Kaynak Analizleri

Ötijenik, hidrojenli ve biyojenik kökenli majör ve iz elementler, sulu bir sistemin çökeltme koşullarını (paleoüretkenlik, paleoklim, paleo-su derinliği, paleoredoks ve paleosalinite) ortaya çıkarabilirken, kıvrıntılı kökenden kaynaklanan majör ve iz elementler, kaynak alan hakkında bilgi sağlamaktadır (Zhao ve ark., 2021). Hidrokarbonlara ev sahipliği yapan sedimanter kayacın kaynağı ve kimyasının incelenmesi, petrol jeokimyasında önemli bir yere sahiptir. Sedimanların kaynak özelliklerini anlamak için kıvrıntılı çökellerin jeokimyasal izleri kullanılmaktadır (Condie ve ark., 1992; Cullers, 1995; Madhavaraju ve Ramasamy, 2002; Armstrong-Altrin ve ark., 2004; Nagarajan, 2007; Akinyemi ve ark., 2013). Th, Sc ve daha az ölçüde Cr ve Co, kaynak karakterizasyonu için en kullanışlı olan iz elementlerdir. Çünkü bunlar en az çözünen iz elementler arasında yer almakla birlikte, neredeyse yalnızca bir sedimanın karasal bileşeninde taşınırlar ve bu nedenle kaynaklarının kimyasını yansıtır (McLennan ve ark., 1980; Rollinson, 1993; López ve ark., 2005).

Örneklere ait mineralojik ve jeokimyasal veriler kullanılarak Dereköy Formasyonu'nun kaynak kökeni araştırılmıştır. Shoheb ve ark. (2022), mineralojik açıdan bakıldığında, örneklerdeki yüksek kil mineralleri içeriğinin, Kroh siyah şeyllerinde besin kaynağının mevcudiyetini ve organik madde korunmasının artmasıyla desteklediğini öne sürmüştür. Bu çalışma kapsamında yapılan mineralojik incelemelerde kuvars ve kil minerallerinin varlığına nispeten yüksek oranlarda saptanmıştır (Bölüm 4.1).

Önceki çalışmalara göre, sedimanter kayaçların içerdiği majör-element oksitler, kaynak kayaç karakteri ve tektonik ortamın göstergesi olarak kullanılabilirliği belirtilmektedir (Bhatia, 1983; Roser ve Korsch, 1986, 1988; Jian ve ark., 2013). Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinde saptanan majör-element oksit içerikleri ve %TOC arasındaki ilişki incelenmiştir (Çizelge 4.4).

Kil minerallerinde ayırt edici bir bileşen olan Al_2O_3 (Shoheb ve ark., 2021), paleo-ortam analizlerinde kullanılan önemli bir belirteçtir. Al_2O_3 , Şekil 5.2'de görüldüğü üzere Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO ve CaO ile negatif bir ilişkiye sahip olması, kil minerallerinden ayrıştığını göstermektedir (Abubakar ve ark., 2021; Azlan ve ark., 2022).

CaO majör oksiti, SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O ve Fe_2O_3 ile negatif bir ilişkiye sahiptir (Şekil 5.2). Bu durum karbonat minerallerinin, kırıntılı kaynaklardan etkilenmeksizin, Ca 'nın (kalsit) birincil kaynağı olduğuna işaret etmektedir (Bessa ve ark., 2021; Azlan ve ark., 2022).

SiO_2/Al_2O_3 oranı, incelenen örnekler içerisindeki kil mineralleri hakkında bilgi edinmek için kullanılmaktadır (Çizelge 5.1). Çizelge 5.1'de görüldüğü üzere SiO_2 değerleri Al_2O_3 'e nispeten yüksektir ve mineralojik incelemelerden elde edilen sonuçlar da yüksek kuvars oranlarını desteklemektedir (Bölüm 4.1.1). Felix (1977), saf montmorillonit için SiO_2/Al_2O_3 oranının 2.80 ile 3.31 arasında, saf kaolinit için ise yaklaşık 1.18 olduğunu tespit etmiştir (Akinyemi ve ark., 2013). Bu çalışma kapsamında incelenen şeyl örnekleri için SiO_2/Al_2O_3 oranı 9.06 ila 25.1 (ort. 16.67) arasında değişmekte olup, saf kaolinit ve montmorillonite göre daha yüksektir. Bu durum, incelenen şeyl örneklerinin kil mineralojisinin, nispeten daha az kaolinit içerdiğine işaret etmektedir. Mineralojik bulgulara göre incelenen örneklerde simektit ve illit minerallerinin baskın olduğu görülmektedir (Bölüm 4.1.2).

Çizelge 5.1. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyl örneklerinin majör-element oksit oranları.

Örnek No	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/K ₂ O	K ₂ O/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂
Dereköy-0101	9.06	0.36	0.20	43.5
Dereköy-0202	25.07	0.40	0.16	-
Dereköy-0302	14.97	0.12	0.27	7.88
Dereköy-0501	23.17	0.32	0.20	-
Dereköy Çıkışı-0106	10.40	0.15	0.20	11.57
Büyükalan Çıkışı-02	17.16	0.31	0.16	-

K₂O/Al₂O₃ oranları, çamurlu kayaçların ana maddesinin belirlenmesinde kullanılan belirteçlerden biridir. K₂O/Al₂O₃ oranı 0.4'ten küçük ise nispeten düşük miktarda alkali felsdispat içeriğine işaret ederken, 0.5'ten büyük değerler ise diğer minerallere kıyasla bol miktarda alkali felsdispat göstermektedir (Cox ve ark., 1995; Azlan ve ark., 2022). Bu çalışma kapsamına incelenen örneklerin nispeten düşük K₂O/Al₂O₃ değerlerine sahip olması (0.16 ila 0.27), kaynak alanın düşük granitik bileşimine işaret etmektedir (Çizelge 5.1). K₂O ve Al₂O₃ arasındaki pozitif ilişki, bu elementlerin kırıntılı kil mineralleri (illit veya simektit) olarak ortaya çıkan, kırıntılı kökene sahip olduklarını göstermektedir (Nesbitt ve ark., 1980; Burgan ve ark., 2008). Bu çalışma kapsamında incelenen örneklerde K₂O ve Al₂O₃ arasında belirgin bir pozitif korelasyon gözlenmemektedir (Şekil 5.1e).

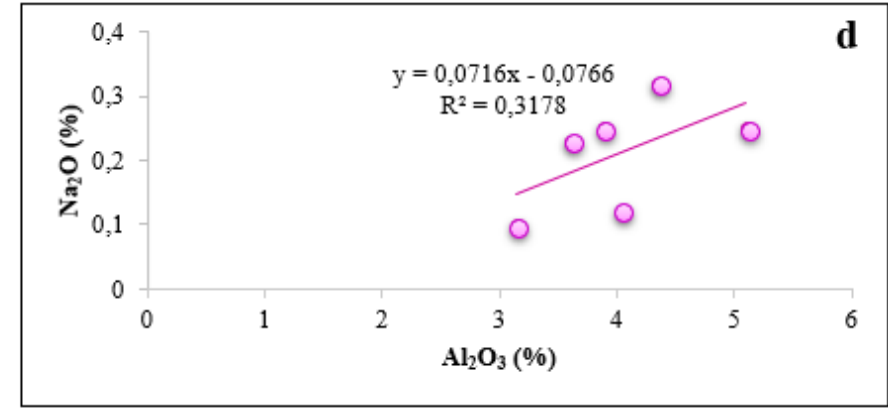
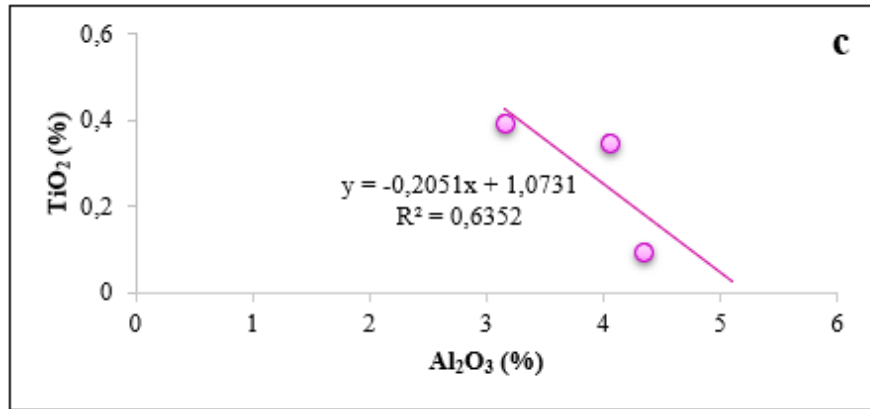
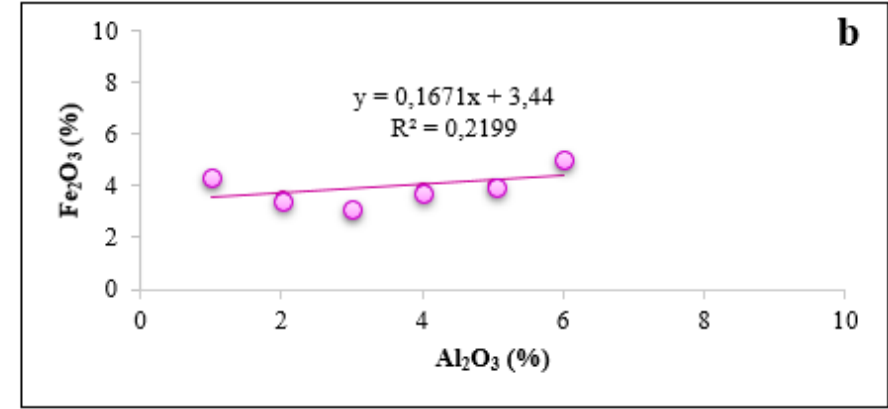
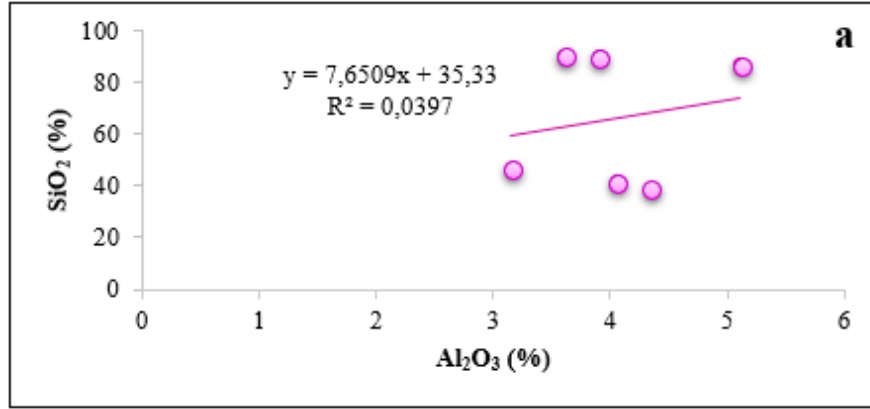
Al₂O₃/TiO₂ kaynak kayaç bileşimini anlamak için yaygın olarak kullanılmakla birlikte, bu oksitler ayrışma, taşınma ve diyajenez esnasında hareketsiz olarak kabul edilmektedirler (cf. Armstrong-Altrin ve ark., 2020; Al-Juboury ve ark., 2021). Al₂O₃/TiO₂ oranı mafik magmatik kayalar için 3 ila 8 aralığında, ortaç kayalar için 8 ila 21 aralığında ve felsik magmatik kayalar için ise 21 ila 70 aralığında yer almaktadır (Hayashi ve ark., 1997). Bu çalışma kapsamında incelenen örneklerin Al₂O₃/TiO₂ oranları 7.88-43.5 aralığında değerlere sahiptir (Çizelge 5.1). Bu elde edilen değerlere

göre Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin kaynak kayaç bileşimlerinin orta-felsik değer aralığında yer aldığına işaret etmektedir.

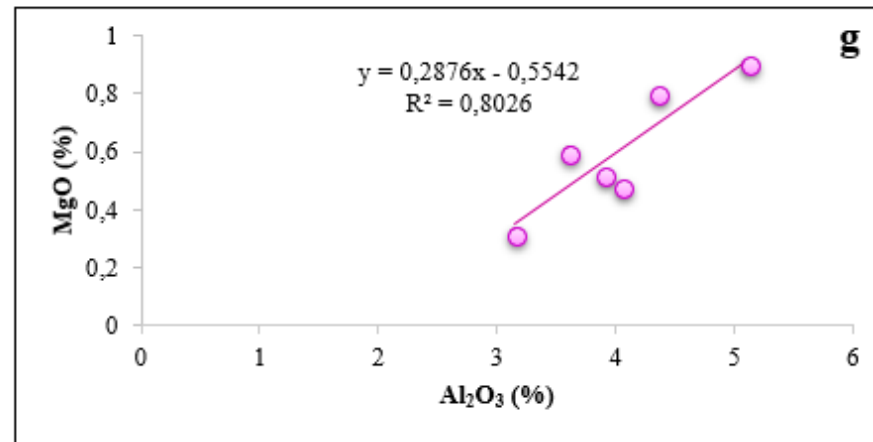
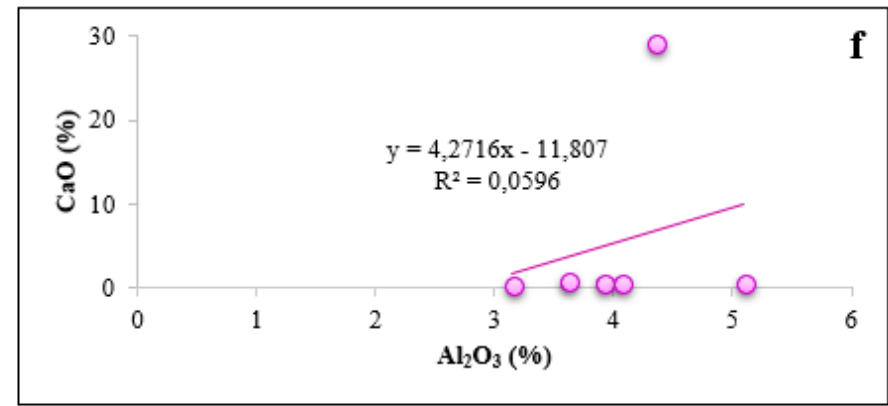
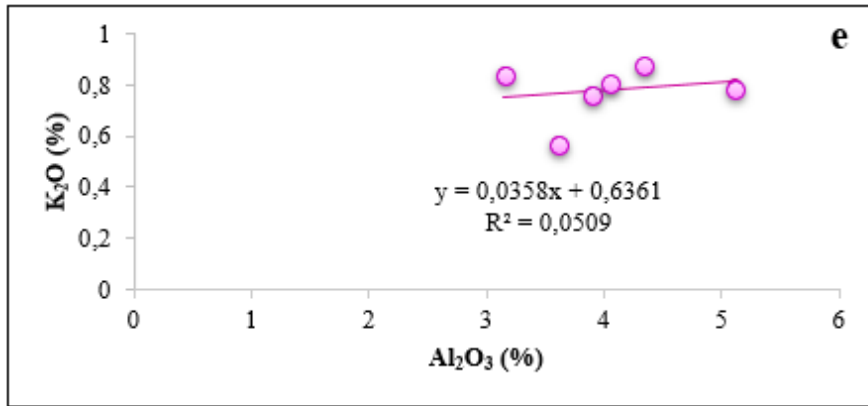
Shojeb ve ark. (2022), nispeten daha yüksek K_2O (%) ve TiO_2 (%) içeriğinin, kırıntılı sedimanların tek bir kaynaktan veya kil kafeslerde Ti varlığından türemiş olduğuna işaret ettiğini ileri sürmüştür. Bu çalışma kapsamında incelenen örneklerde K_2O (ort. %0,78) ve TiO_2 (ort. %0,14) içerikleri diğer majör oksit elementlere kıyasla daha düşüktür (Çizelge 4.4). Dolayısı ile bu çalışmada incelenen örneklerin kökeninin, birden fazla kaynaktan türemiş olma ihtimali mevcuttur.

TiO_2 ve Al_2O_3 arasındaki pozitif korelasyon Ti'nin ya kil kafesler (clay lattices) içinde oluştuğunu ya da kırıntılı malzemenin sabit bir kaynaktan geldiğini öne sürmektedir (Ross ve Bustin, 2009; Li ve ark., 2020). Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere TiO_2 konsantrasyonu sadece Dereköy-0101 (%0,10), Dereköy-0302 (%0,40) ve Dereköy Çıkışı-0106 (%0,35) örneklerinde mevcut, Dereköy-0202 ve Büyükalan Çıkışı-02 örnekleri ise dedeksiyon limitinin altında kalması nedeni ile hesaplanamamıştır. Ayrıca TiO_2 ve Al_2O_3 arasında belirgin bir negatif korelasyon gözlenmemektedir (Şekil 5.1c). Dolayısı ile bu çalışmada incelenen örneklerin sabit bir tek kaynaktan geldiği ileri sürülemezdir.

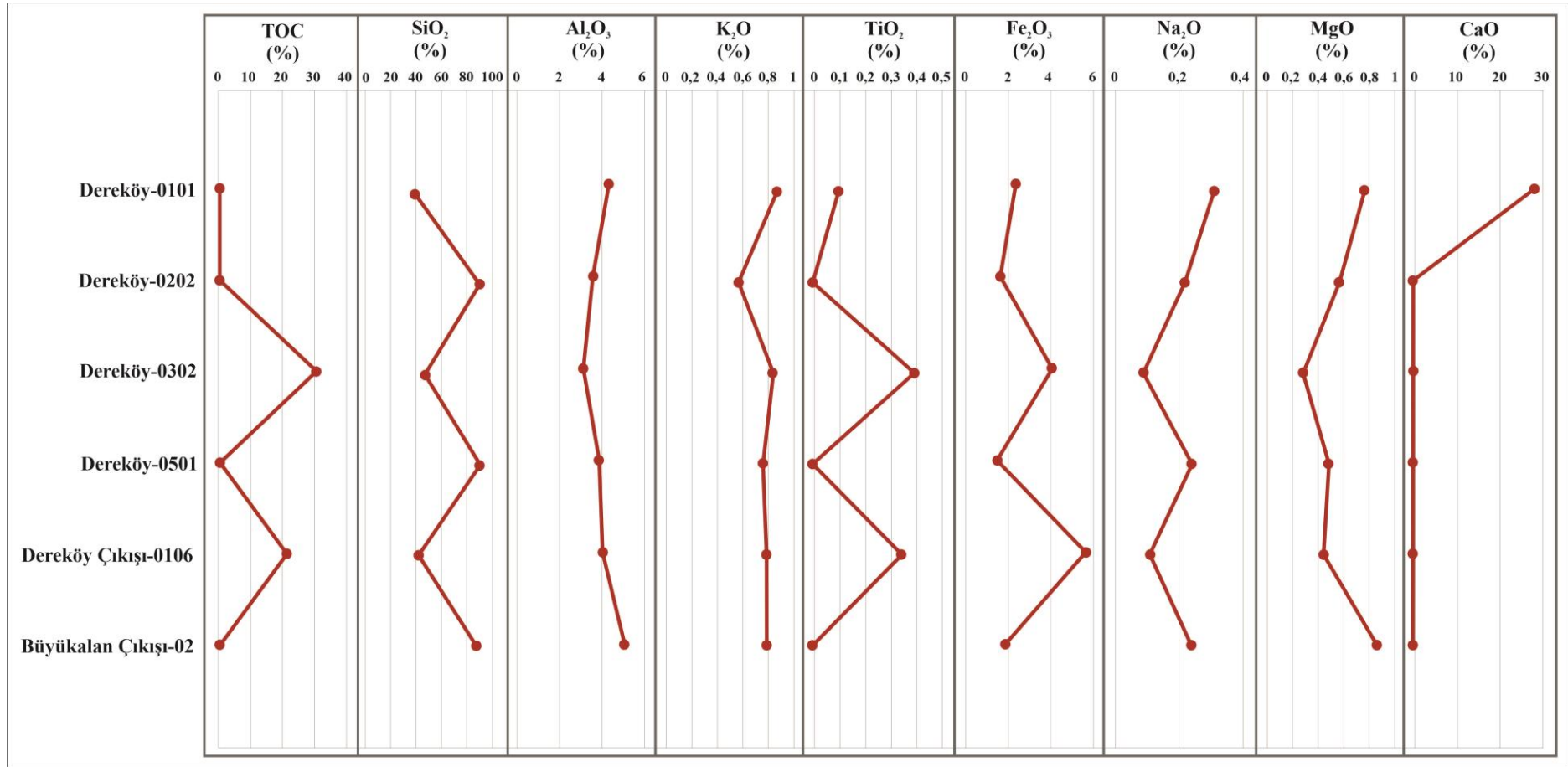
Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinde, SiO_2 değerlerinde düşüş gözlenirken, eş zamanlı olarak Fe_2O_3 değerlerinde ise bir artış gözlenmektedir (Şekil 5.2). Burgan ve ark. (2008), Belait Formasyonu şeyllerinin, SiO_2 'de belirgin bir düşüş ve Fe_2O_3 'te bir artış gösterdiğini, bu durumun değişen bir ortam veya kaynak malzemedeki değişiklikler olduğuna işaret ettiğini ifade etmiştir. Dolayısı ile bu çalışma kapsamında incelenen örneklerde SiO_2 değerlerinde düşüş ve Fe_2O_3 değerlerinde ise artış gözlemlendiği durumlarda ortam veya kaynak malzemedeki bir değişikliğin mevcut olabilme ihtimali düşünülmelidir.



Şekil 5.1. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen siyah şeyl örneklerinin Al_2O_3 ve diğer majör-element oksitleri ile korelasyon diyagramları. (a) SiO_2 - Al_2O_3 korelasyon diyagramı; (b) Fe_2O_3 - Al_2O_3 korelasyon diyagramı; (c) TiO_2 - Al_2O_3 korelasyon diyagramı; (d) Na_2O - Al_2O_3 korelasyon diyagramı; (e) K_2O - Al_2O_3 korelasyon diyagramı; (f) CaO - Al_2O_3 korelasyon diyagramı; (g) MgO - Al_2O_3 korelasyon diyagramı.



Şekil 5.1. (devam ediyor)



Şekil 5.2. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyllerinden alınan örneklerin toplam organik karbon (%TOC) içeriği ve majör-element oksit içeriklerinin grafiksel gösterimi.

5.2.2. Dereköy Formasyonu Çökelme Ortamının Paleoortam ve Paleoredoks Koşulları

Redoks duyarlı elementlerin (U, V, Mo, Ni vb.) organik madde tarafından, suboksik-anoksik veya sülfidik koşullarda sülfürler tarafından yakalanması, element konsantrasyonları ile organik karbon ve kükürt içerikleri arasındaki pozitif korelasyonlarla ifade edilmelidir (Wójcik-Tabol ve ark., 2022). Oksik, suboksik, anoksik ve öksinik fasiyeslere karşılık gelen sedimanter ortamları içeren sistem, redoks sınıflandırması olarak adlandırılır. Modern denizel ortamlarda çeşitli bentik oksijen seviyelerinde kapsamlı bir şekilde araştırılmış olan redoksa duyarlı iz elementlerin davranışı (Algeo ve Maynard, 2004), içinde buldukları çökelme ortamının oksijen miktarı ve H₂S varlığına/yokluğuna göre değişiklik göstermektedir. İz elementler, oksik ile sülfidik bir gradyan boyunca redoks koşullarına karşı farklı hassasiyetler sergileyebilirler (Algeo ve Maynard, 2004). Tribovillard ve ark. (2006), örnek olarak, Ni, Cu, Zn, Cd gibi bazı redoks-duyarlı elementlerin, sedimanlarda esas olarak organik madde ile birliktelik gösterdiğini ve organik madde parçalandıktan sonra pirit ile kompleks ilişki oluşturarak sediman içerisinde yer alabildiklerini belirtmiştir. Çökelme ortamının oksijen miktarı ve H₂S varlığına göre redoks sınıflaması yapılmaktadır; [O₂] > 2 oksik ortam, 2 > [O₂] > 0.2 suboksik ortam, [O₂] < 0.2 ve serbest H₂S yokluğu anoksik ortam, [O₂] = 0 ve serbest H₂S'in var olduğu ortam ise öksinik ortamı işaret etmektedir (Şekil 5.3).

Redoks Sınıfları	Oksik	Suboksik	Anoksik	Öksinik
			Su sütununda serbest H ₂ S mevcut değil	Su sütununda serbest H ₂ S mevcut
Taban sularında O ₂ konsantrasyonu* (ml O ₂ /l H ₂ O)	[O ₂] > 2	2 > [O ₂] > 0.2	[O ₂] < 0.2	[O ₂] = 0

*Taban sularındaki O₂ konsantrasyon değerleri günümüz okyanusları için geçerlidir.

Şekil 5.3. Çökelme ortamlarının redoks sınıflaması (Tyson ve Pearson, 1991; Tribovillard ve ark., 2006'dan değiştirilmiştir).

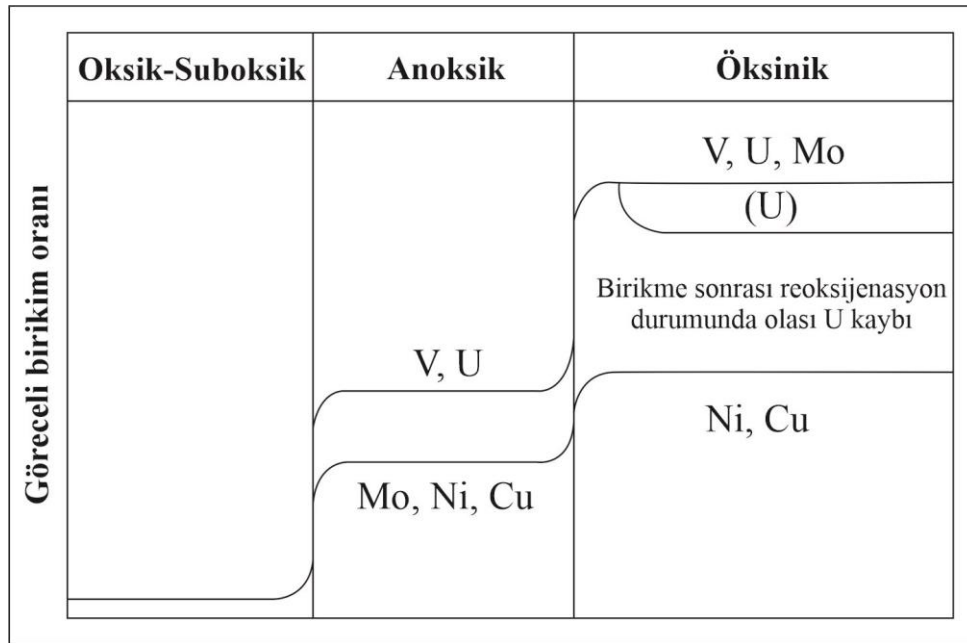
Siyah şeyller ile ilgili daha önce gerçekleştirilen birçok çalışma neticesinde, redoks fasiyesine bakılmaksızın TOC ile çeşitli iz elementler arasında korelasyonların varlığı belirtilmiştir (Vine ve Tourtelot, 1970; Holland, 1984; Robl ve Barron, 1987; Algeo ve Maynard, 2004). Çökme ortamı anoksik koşullar altında olduğunda, organik maddenin korunumu ve olası iz elementler ile zenginleşme göstermesi muhtemeldir. Bazı iz elementler, TOC değeri yüksek siyah şeyller içerisinde organik materyale bağlanarak çökme ortamında gözlenebilmektedir. Örneğin, Mo zenginleşmesinin artışı, TOC ile ilişkilendirilmiş (Alberdi Genolet ve Tocco, 1999), organik madde içerisinde yer alan hümik asitler ile Mo iz elementinin ilişkili olduğu kaydedilmiştir (Nissebaum ve Swaine, 1976; Calvert ve Price, 1983; Akinlua ve ark., 2010). Pilipchuk ve Volkov (1974), anoksik ortamlarda Mo zenginleşmesinin, organik madde aracılığıyla metallere bağlanması ve piritle çökme olmak üzere iki sürecin sonucu olduğunu öne sürmüştür (Monaco ve ark., 2002).

Eski şeyllerin sedimantasyon ve erken diyajenezi esnasında redoks koşullarının değerlendirilmesi, genellikle modern sedimanter ortamlarda redoks-duyarlı elementlerin davranışı için modellemelerle karşılaştırılarak yapılmaktadır (Sageman ve Lyons 2004; Sáez ve ark., 2011). Redoks-duyarlı iz elementlerin birlikte zenginleşme göstermeleri, çökme ortamı koşullarının (oksik, suboksik, anoksik ve öksinik) ayırt edilmesinde kullanılmaktadır. Anoksik ortamlar, oksik-suboksik ortamlardan U, V ve Mo elementlerinin birlikte zenginleşme göstermeleriyle ayırt edilebilmektedir (Algeo ve Maynard, 2004; Tribovillard ve ark., 2006) (Şekil 5.4). Bu çalışma kapsamında incelenen örneklerde Mo, U ve V iz elementleri TOC içeriği yüksek örnekler ile pozitif korelasyon göstermektedir (Şekil 5.5). En yüksek TOC değerine sahip Dereköy-0302 (%30,56 TOC) örneğinde Mo, U ve V zenginleşme faktörleri sırasıyla 1,167.51, 152.54 ve 67.70 olarak hesaplanmıştır. En yüksek ikinci TOC değerine sahip Dereköy-0106 (%21,1 TOC) örneğinde Mo, U ve V zenginleşme faktörleri ise sırasıyla 421.66, 92.8 ve 43.89 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.2). Suboksik ortamlarda TOC ile zayıf bir birliktelik sergileme eğiliminde olan U, V ve Mo elementleri, özellikle anoksik-öksinik ortamlarda çok daha güçlü bir şekilde zenginleşme gösterirler (Tribovillard ve ark., 2006). Çizelge 5.2’de görüldüğü üzere Mo, U ve V iz elementlerine ait zenginleşme faktörleri, TOC değeri yükseldikçe artış göstermektedir. Dolayısı ile bu çalışma kapsamında incelenen Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106 örneklerinde, Mo, U ve V elementlerinin TOC ile güçlü bir

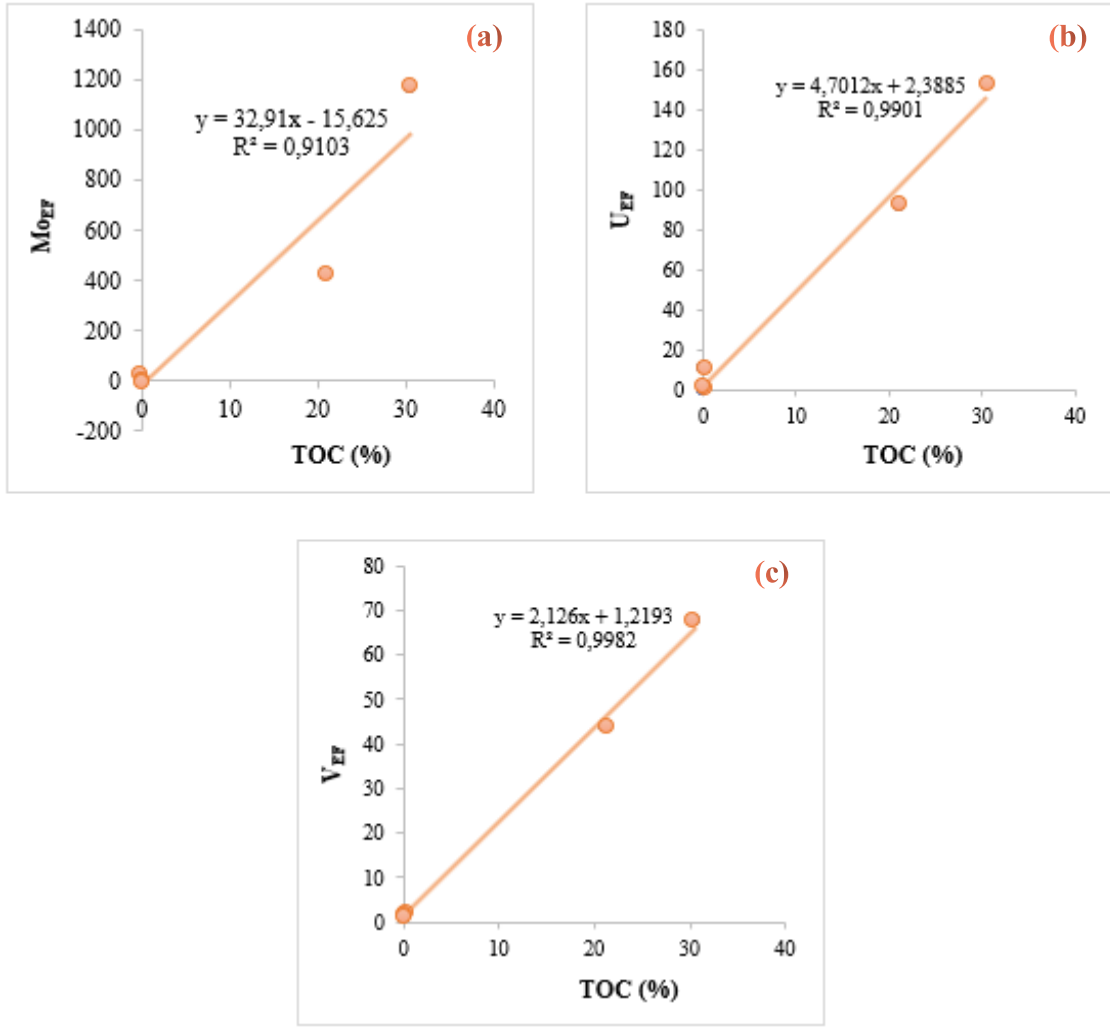
korelasyon göstermesi çökeltme ortamının anoksik-öksinik koşullarda olabileceğine işaret etmektedir (Şekil 5.5).

Çizelge 5.2. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait TOC değerleri ve Mo, U, V iz elementlerine ait zenginleşme faktörleri.

Örnek No	TOC	Mo _{EF}	U _{EF}	V _{EF}
Dereköy-0101	0.03	0.76	1.33	1.31
Dereköy-0202	0.03	4.87	0.65	1.49
Dereköy-0302	30.56	1,167.51	152.54	67.70
Dereköy-0501	0.07	17.54	10.86	2.05
Dereköy Çıkışı-0106	21.1	421.66	92.18	43.89
Büyükalan Çıkışı-02	0.06	0.31	0.53	1.11

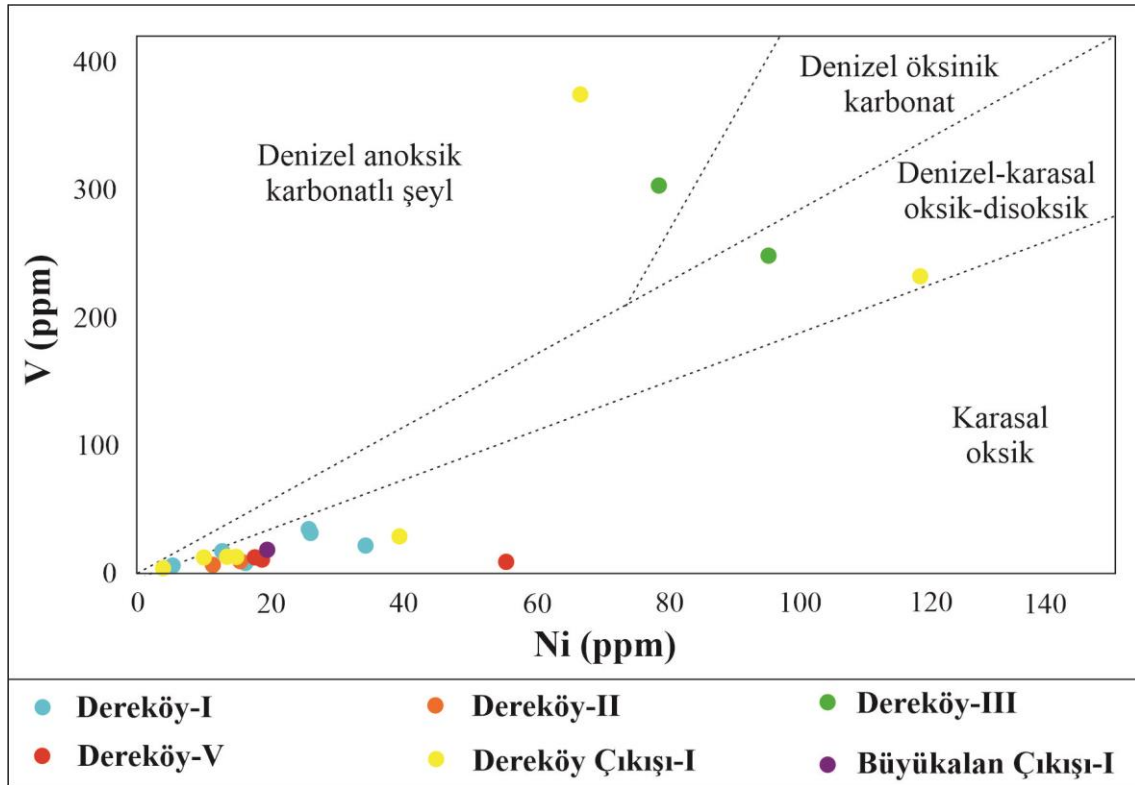


Şekil 5.4. Çökeltme ortamının redoks durumunun bir fonksiyonu olarak Ni, Cu, Mo, U ve V'nin şematik davranışı (Algeo ve Maynard, 2004; Tribovillard ve ark., 2006'dan değiştirilmiştir).



Şekil 5.5. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneğine ait TOC değerleri ile paleoredoks belirteçleri olarak kullanılan iz elementlerin korelasyon grafikleri. (a) Molibden (EF) ile %TOC korelasyonu; (b) Uranyum (EF) ile %TOC korelasyonu; (c) Vanadyum (EF) ile %TOC korelasyonu.

Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin vanadyum konsantrasyonlarına karşılık nikel konsantrasyonları dağılımları Şekil 5.6'da sunulmuştur. Dereköy-III stratigrafi kesitini temsil eden örneklerin biri denizel anoksik şeyl-karbonat diğeri ise denizel-karasal oksik-disoksik ortamı temsil etmektedir. Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitine ait örneklerden biri denizel anoksik şeyl-karbonat temsil ederken, diğeri ise denizel-karasal oksik-disoksik ortamı yansıtmaktadır. Ancak, Dereköy Formasyonu'nda tektonik açıdan bu çalışmada açıklanamayan ve/veya bazı tabakaların devrik olması nedeniyle ortam koşulları konusunda net bir kaniya varılamamıştır.



Şekil 5.6. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen sınırı siyah şeyllerinin çökelme ortamını gösteren, Vanadyum (ppm) ve Nikel (ppm) çapraz grafiği (Galarraga ve ark., 2008'den değiştirilmiştir).

Çizelge 5.3'te görüldüğü üzere Cu konsantrasyonu yüksek örneklerde, Zn konsantrasyonları da artış göstermektedir. Özellikle TOC içeriği yüksek örneklerde (Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106), diğer örneklere kıyasla daha yüksek konsantrasyonlara ulaştığı hesaplanmıştır. Ortam başlangıçta oksik ise ve gömülme sırasında sedimanter ortam anoksik hale gelirse, Cu ve Zn içerikleri başlangıçtaki oksitleyici koşullar nedeniyle benzer olabilir ve Cu içeriği kimyasal uzaklaşma yoluyla daha da azaltılabilir (Jones ve Manning, 1994).

Bir dizi iz elementler (örn., V, U, Ni ve Mo) redoks ortamlarına karşı duyarlılık göstermektedirler ve bu iz elementlerin oranları (örn., U/Th, V/Cr, Ni/Co and V/(V+Ni)) paleoredoks koşullarının yorumlanmasında kullanılan belirteçlerdir (Hatch ve Leventhal, 1992; Jones ve Manning, 1994; Ross ve Bustin., 2009; Rimmer, 2004; Ding ve ark., 2018). Galarraga ve ark. (2008), V/Ni oranının 1.9'dan küçük ise oksik, 1.9 ila 3 aralığında disoksik ve 3'ten büyük olduğu durumlarda anoksik çökelme koşulları ile ilgili olduğunu ileri sürmüştür (Shojeb ve ark., 2022). Bu çalışma kapsamında incelenen

örneklerde, en yüksek TOC içeriğine sahip Dereköy-0302 (%30,56 TOC), 2.62 V/Ni oranına sahip olması, örneğin disoksik çökelme koşullarına sahip olduğuna işaret etmektedir. İkinci en yüksek TOC içeriğine sahip olan Dereköy Çıkışı-0106 (%21,1 TOC) örneğine ait V/Ni oranı ise 5.60 olup, anoksik çökelme koşullarına sahip olduğunu belirtmektedir (Çizelge 5.3). Dereköy-0301 (V/Ni=3.86), örneği anoksik çökelme koşullarına sahip olmakla birlikte Dereköy Çıkışı-0105 (V/Ni=1.97) örneği ise disoksik çökelme koşullarına işaret etmektedir. Kalan diğer tüm örneklerin V/Ni oranları 1.9 değerinin altında olup, oksik çökelme koşullarına işaret etmektedir.

Bir diğer paleo-redoks belirteci olarak kabul edilen $V/(V+Ni)$ oranı ise, 0.1'den küçük ise oksik, 0.1 ila 0.5 aralığında suboksik ve 0.5'ten büyük olduğu durumlarda ise anoksik ortam koşullarına işaret ettiği ileri sürülmüştür (Shojeb ve ark., 2022). Bu çalışma kapsamında incelenen en yüksek TOC değerine sahip Dereköy-0302 (%30,56 TOC) örneğine ait $V/(V+Ni)$ oranı 0.72 olup, anoksik ortam koşullarına işaret etmekle birlikte, ikinci en yüksek TOC değerine sahip olan Dereköy Çıkışı-0106 (%21,1 TOC) örneğine de 0.85 $V/(V+Ni)$ oranı ile anoksik ortam koşullarına işaret etmektedir (Çizelge 5.3).

V/Cr ve $V/(V+Ni)$ oranları, ortam koşullarının belirlenmesinde kullanılan önemli paleo-redoks belirteçlerindedir. Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinden alınan örnekler kullanılarak, ortamın redoks koşullarının yorumlanabilmesi için V/Cr ve $V/(V+Ni)$ oranlarına ait çapraz diyagram oluşturulmuştur (Şekil 5.7).

Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerde, TOC içeriği, paleo-redoks belirteçleri olarak kullanılan V/Sc , V/Cr , Ni/Co ve U/Th iz element oranları ile pozitif bir ilişki sergilemektedir. V/Ni ve $V/(V+Ni)$ oranları, TOC içeriğine karşı uyumlu hafif bir dalgalanma göstermektedir. TOC içeriği ile Th/U arasında ise negatif bir ilişki gözlenmiştir (Şekil 5.8).

Çizelge 5.3. Dereköy Formasyonu Senomaniyen-Türoniyen siyah şeyl örneklerine ait iz/majör element konsantrasyonları, iz elementlerin birbirleri ve majör elementler ile oranları.

Element	D-0101	D-0102	D-0103	D-0104	D-0105	D-0106	D-0201	D-0202	D-0301	D-0302	D-0501
ppm/*ppb											
Ag*	3	-	4	4	3	5	6	6	2092	1992	329
As	3.1	1.4	2.3	0.9	18.0	0.1	2.1	1.8	33.0	35.5	3.7
Au*	0.4	-	0.7	29.1	0.2	0.6	10.5	3.7	7.6	6.9	1.3
Ba	19.0	4.5	19.0	4.1	8.7	10.0	13.1	16.1	113.5	60.8	9.4
Bi	0.14	0.26	0.55	0.11	0.33	0.48	0.09	0.14	0.45	0.45	0.12
Cd	0.10	-	-	-	-	-	-	-	5.94	7.36	4.48
Co	8.9	9.8	18.0	18.7	7.9	8.6	23.8	19.3	4.9	6.1	12.2
Cr	19.0	15.0	23.8	4.7	25.0	26.4	4.6	6.9	32.1	25.1	8.9
Cu	102.90	46.49	41.90	23.76	11.18	31.58	31.24	41.72	231.72	230.60	40.43
Hg*	9	-	11	-	5	10	-	-	352	330	18
Mn	5062	119	177	44	202	271	3821	4490	143	145	4114
Mo	0.22	0.21	0.20	0.17	0.39	0.06	1.26	0.72	88.40	86.26	1.71
Ni	12.9	16.4	34.5	5.4	26.0	26.2	11.4	15.8	79.0	95.5	55.8
Pb	9.75	7.04	10.37	2.41	3.25	3.01	4.51	5.10	20.64	20.19	3.32
Sb	0.02	0.10	0.05	-	0.03	-	0.07	0.06	4.29	4.03	0.25
Se	0.3	-	-	-	0.1	0.2	-	-	13.4	12.8	-
Sr	130.5	25.0	74.2	6.4	85.0	82.5	17.8	11.2	34.0	27.7	72.2

Çizelge 5.3. (devam ediyor)

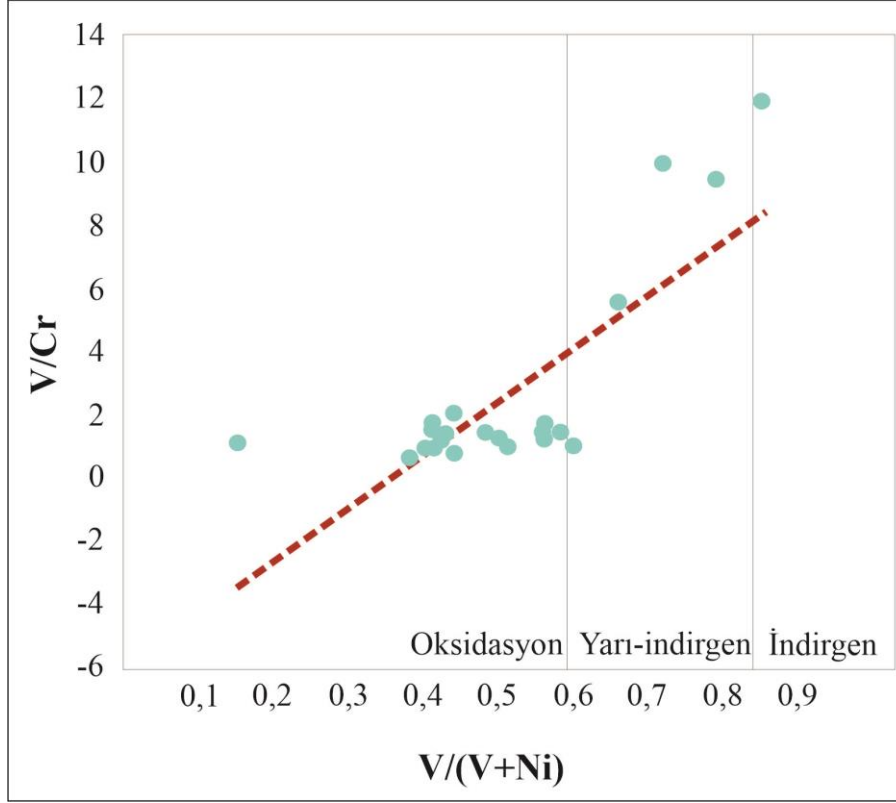
Element	D-0502	D-0503	DÇ-01	DÇ-02	DÇ-03	DÇ-04	DÇ-05	DÇ-06	DÇ-07	BÇ-01	BÇ-02
ppm/*ppb											
Ag*	5	5	4	4	-	5	4622	3019	7	3	6
As	3.4	0.2	0.3	1.5	0.7	0.7	45.6	39.9	0.4	1.8	0.9
Au*	1.7	0.8	3.1	28.4	7.7	1.1	6.7	6.5	2.5	10.9	36.4
Ba	17.5	14.9	6.6	5.7	3.2	9.6	8.4	67.3	9.2	9.3	8.3
Bi	0.39	0.41	0.24	0.18	0.04	0.35	0.42	0.44	0.37	0.12	0.26
Cd	-	-	-	-	-	-	2.09	8.54	0.01	-	-
Co	9.8	6.6	7.3	12.4	25.7	16.0	12.9	4.4	5.6	18.8	11.8
Cr	10.9	13.1	10.0	9.5	2.9	21.5	41.7	31.5	13.4	6.8	16.1
Cu	62.57	25.95	25.34	32.22	13.35	32.80	396.73	273.42	96.24	20.17	38.53
Hg*	11	9	17	11	-	14	236	318	13	-	37
Mn	63	71	70	1050	2739	259	71	92	227	3629	168
Mo	0.37	0.06	0.05	0.21	0.31	0.07	46.49	72.27	-	0.32	0.11
Ni	17.9	18.9	10.2	15.0	4.0	39.7	118.5	67.1	13.5	17.9	19.8
Pb	8.94	3.35	4.28	4.83	2.29	9.92	13.39	21.01	10.04	3.21	6.58
Sb	0.05	-	-	0.06	0.06	0.03	2.83	5.52	0.03	0.07	0.03
Se	-	-	-	-	-	-	21.3	10.5	-	-	-
Sr	27.2	27.3	20.1	16.3	34.9	55.3	8.4	15.8	21.3	12.9	13.7

Çizelge 5.3. (devam ediyor)

Element	D-0101	D-0102	D-0103	D-0104	D-0105	D-0106	D-0201	D-0202	D-0301	D-0302	D-0501
ppm/*ppb											
Th	5.2	2.9	5.5	1.5	6.8	8.8	1.4	2.0	2.8	3.0	1.4
U	0.4	0.3	0.3	-	0.1	0.2	0.1	0.1	12.1	11.7	1.1
V	19	10	23	7	36	33	8	11	305	250	10
Zn	21.6	25.6	44.9	13.0	46.4	45.6	15.3	26.1	612.3	916.5	481.1
Mo/Al	0.22	0.26	0.14	0.46	0.16	0.02	4.34	1.44	276.25	345.04	5.18
Ba/Al	19.39	5.63	12.93	11.08	3.58	21.28	45.17	32.2	354.69	243.2	28.48
Cu/Al	105.00	58.11	28.50	64.22	4.60	12.79	107.72	83.44	724.13	922.40	122.52
Ni/Al	13.16	20.50	23.47	14.59	10.70	10.61	39.31	31.60	246.88	382.00	169.09
Zn/Al	22.04	32.00	30.54	35.14	19.09	18.46	52.76	52.20	1913.44	3666.00	1457.88
P/Ti	34.40	13.13	81.50	-	19.60	37.00	32.00	22.00	4.29	3.00	78.00
V/Ni	1.47	0.61	0.67	1.30	1.38	1.26	0.70	0.70	3.86	2.62	0.18
V/(V+Ni)	0.60	0.38	0.40	0.56	0.58	0.56	0.41	0.41	0.79	0.72	0.15
Mo/Mn	0.000043	0.0018	0.0011	0.0039	0.0019	0.0002	0.0003	0.0002	0.6182	0.5949	0.0004
Ni/Co	1.45	1.67	1.92	0.29	3.29	3.05	0.48	0.82	16.12	15.66	4.57
Sr/Ba	6.87	5.56	3.91	1.56	9.77	8.25	1.36	0.70	0.30	0.46	7.68
Sr/Cu	1.27	0.54	1.77	0.27	7.60	2.61	0.57	0.27	0.15	0.12	1.79
Th/U	13.00	9.67	18.33	-	68.00	44.00	14.00	20.00	0.23	0.26	1.27
U/Th	0.08	0.10	0.05	-	0.01	0.02	0.07	0.05	4.32	3.90	0.79

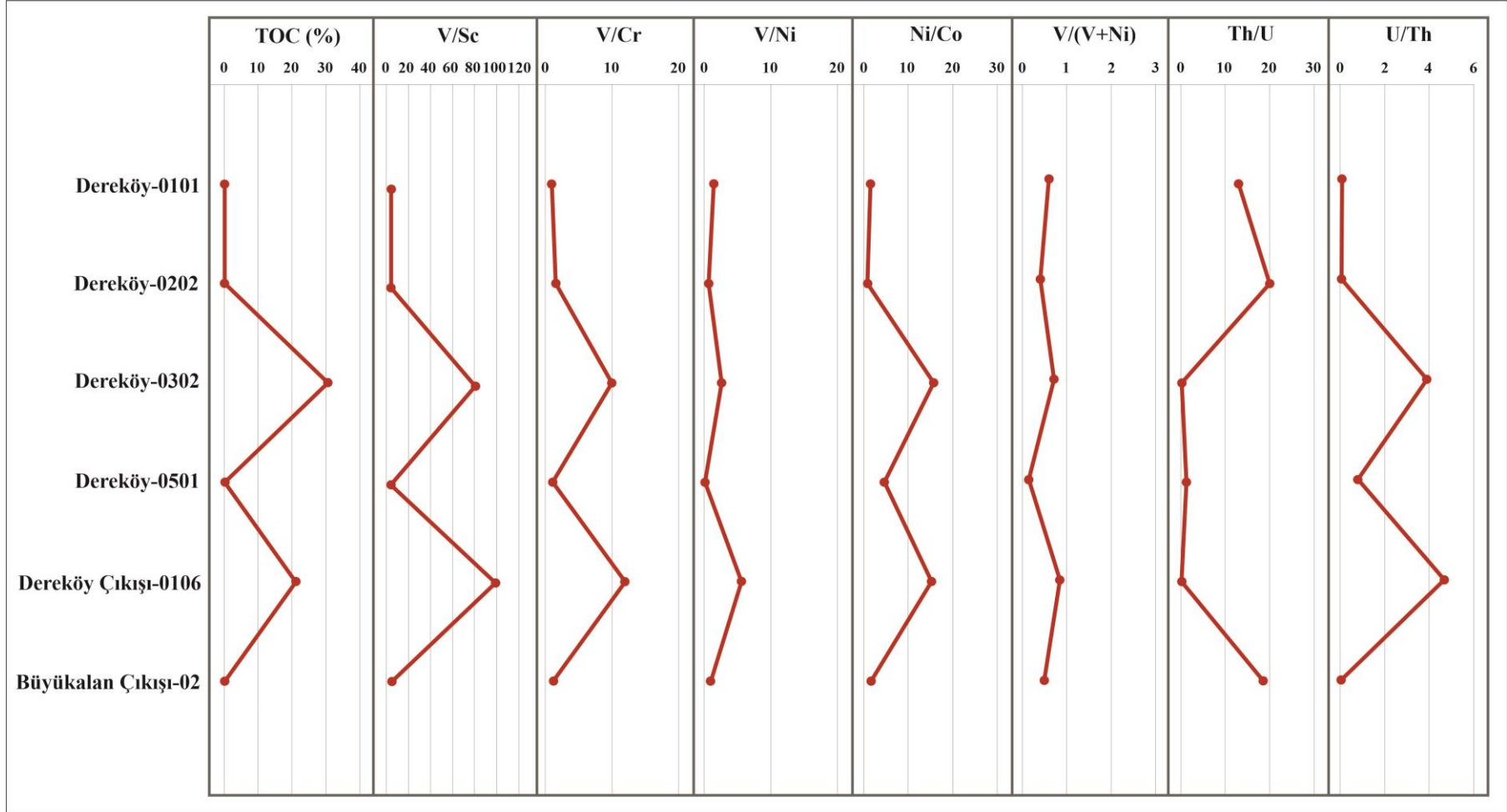
Çizelge 5.3. (devam ediyor)

Element	D-0502	D-0503	DÇ-01	DÇ-02	DÇ-03	DÇ-04	DÇ-05	DÇ-06	DÇ-07	BÇ-01	BÇ-02
ppm/*ppb											
Th	6.3	6.2	3.7	2.6	0.7	3.3	3.0	3.5	5.4	1.7	3.7
U	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	2.6	16.4	0.3	0.2	0.2
V	13	13	13	14	5	30	234	376	14	14	20
Zn	50.3	35.7	26.0	44.7	9.2	37.3	209.9	701.4	84.0	27.0	54.9
Mo/Al	0.35	0.05	0.06	0.28	2.07	0.04	145.28	124.60	-	0.59	0.09
Ba/Al	16.67	11.73	8.15	7.6	21.33	6.04	26.25	116.03	7.36	17.22	6.80
Cu/Al	59.59	20.43	31.28	42.96	89.00	20.63	1239.78	471.41	76.99	37.35	31.58
Ni/Al	17.05	14.88	12.59	20.00	26.67	24.97	370.31	115.69	10.80	33.15	16.23
Zn/Al	47.90	28.11	32.10	59.60	61.33	23.46	655.94	1209.31	67.20	50.00	45.00
P/Ti	152.00	41.00	74.00	38.00	-	102.00	8.00	16.86	110.00	35.00	42.00
V/Ni	0.73	0.69	1.27	0.93	1.25	0.76	1.97	5.60	1.04	0.78	1.01
V/(V+Ni)	0.42	0.41	0.56	0.48	0.56	0.43	0.66	0.85	0.51	0.44	0.50
Mo/Mn	0.0059	0.0008	0.0007	0.0002	0.0001	0.0003	0.6548	0.7855	-	0.0001	0.0007
Ni/Co	1.83	2.86	1.40	1.21	0.16	2.48	9.19	15.25	2.41	0.95	1.68
Sr/Ba	1.55	1.83	3.05	2.86	10.91	5.76	1.00	0.23	2.32	1.39	1.65
Sr/Cu	0.43	1.05	0.79	0.51	2.61	1.69	0.02	0.06	0.22	0.64	0.36
Th/U	12.60	31.00	18.50	13.00	7.00	16.50	1.15	0.21	18.00	8.50	18.50
U/Th	0.08	0.03	0.05	0.08	0.14	0.06	0.87	4.69	0.06	0.12	0.05



Şekil 5.7. Dereköy Formasyonu'ndan alınan 22 adet örneğin $V/(V+Ni)$ ile V/Cr oranlarının çapraz diyagramı (Zou ve ark., 2021'den değiştirilmiştir).

Dereköy Formasyonu siyah şeyl birimlerinin içerdiği ortalama iz element içerikleri, CTBE siyah şeylleri (Arthur ve ark., 1990; Warning ve Brumsack, 2000, Warning, unpublished), Norveç siyah şeylleri (Mutterlose ve ark., in press, Lipinski ve ark., 2003) ve ortalama şeyl değerleri (Wedepohl, 1971; 1991) ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.4). CTBE siyah şeylleri için, siyah şeyllerde iz metal zenginleşmeleri rapor edilmekle birlikte (Brumsack, 1980; Arthur ve ark., 1990; Warning ve Brumsack, 2000; Warning unpublished), Norveç siyah şeylleri ise daha belirgin iz metal zenginleşmeleri (Co ve Mo hariç) ile karakterize edilmektedir (Lipinski ve ark., 2003). Çizelge 5.2'de görüldüğü üzere, toplam organik karbon açısından zengin örnekler özellikle redoksa duyarlı iz elementler tarafından zenginleşme göstermektedir. Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinden alınan örnekler ağırlıkça %30,56 TOC ve %5,52 TS konsantrasyonlarına sahip olduğu hesaplanmıştır. CTBE siyah şeylleri ağırlıkça %37,4 TOC ve %8,3 TS ve Norveç siyah şeylleri ise %37,2 TOC ve %25,8 TS konsantrasyonlarına sahiptir. Dereköy Formasyonu siyah şeylleri TOC ve TS açısından, CTBE siyah şeylleri ve Norveç siyah şeyllere kıyasla daha düşük konsantrasyonlarda seyretmektedir (Çizelge 5.4).



Şekil 5.8. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örnekleri ne ait %TOC içeriği ve paleoredoks temsilcilerinin (V/Sc, V/Cr, V/Ni, Ni/Co, V/(V+Ni), Th/U, U/Th) grafiksel gösterimi.

Çizelge 5.4. Dereköy Formasyonu siyah şeylleri, CTBE siyah şeylleri, Norveç siyah şeylleri ve “ortalama şeyllerin”^a, toplam organik karbon (TOC), kükürt, eser elementler ve element/Al oranlarının ortalama ve maksimum (parantez içerisinde) içeriğinin karşılaştırılması (Lipinski ve ark. 2003’ten alınmıştır).

	Dereköy Formasyonu siyah şeylleri (bu çalışma)	CTBE siyah şeylleri (Arthur et al., 1990; Warning and Brumsack, 2000, Warning, unpubl.) n=23	Norveç siyah şeylleri (Mutterlose et al., in press, Lipinski et al., 2003) n=445	Ortalama şeyl (Wedepohl, 1971; 1991)
TOC	8.64 (30.56)	8.9 (37.4)	7.6 (37.2)	0.2
S	0.76 (5.52)	2.1 (8.3)	3.8 (25.8)	0.2
Ba	19.92 (113.50)	645 (3882)	492 (2238)	580
Ag	551.09 (4622)	2.9 (12.9) ^b	2.7 (12.9)	0.07
Bi	0.29 (0.55)	303 (820) ^b	261 (912)	130
Cd	1.30 (8.54)	16 (201)	17 (128)	0.13
Co	12.25 (25.7)	33 (564)	17 (76)	19
Cr	16.77 (41.70)	137 (367)	158 (447)	90
Cu	84.13 (396.73)	188 (610)	106 (337)	45
Mo	13.63 (86.26)	145 (585)	62 (1233)	1.3
Ni	32.79 (118.5)	162 (1074)	138 (924)	68
Sb	0.80 (5.52)	15.4 (82.3) ^b	10.5 (62.0)	1
U	2.16 (16.4)	18 (185) ^b	13 (46)	3
V	66.27 (376)	739 (3575)	864 (4474)	130
Zn	160.4 (916.5)	1213 (7763)	944 (7063)	95
TOC/Al	26.50	3.1	0.69	0.02
S/Al	2.41	0.60	0.45	0.02
Ba/Al	45.71	202	68	65
Ag/Al	1601.91	0.44	0.17	0.008
Bi/Al	0.46	0.05	0.04	0.015
Cd/Al	3.77	4.6	0.9	0.015
Co/Al	27.57	12.6	2.1	2.1
Cr/Al	29.32	40	20	10
Cu/Al	197.93	63	9	5.1
Mo/Al	41.22	54	5	0.15
Ni/Al	73.83	48	16	7.6
Sb/Al	2.27	5.3	0.77	0.11
U/Al	5.85	2.1	1.7	0.34
V/Al	166.83	214	74	15
Zn/Al	435.43	423	57	11

^aTOC ve S konsantrasyonlar %, iz elementler µg/g olarak; TOC/Al ve S/Al ağırlık oranları olarak; iz element/Al oranları ise $\times 10^{-4}$ olarak ifade edilmektedir.

^bCrusius ve ark. (1996)’dan alınan değerler.

5.2.3. Dereköy Formasyonu Paleoklim Koşulları

İklim koşulları sedimanter ortamları kontrol edebilir ve böylece havzadaki sediman oluşumunu etkileyebilir (Jian ve ark., 2013). Sedimanter kayalar içerisinde yer alan bazı iz elementler ve/veya iz element oranları, sedimanların ne tür paleoortam ve paleoklim koşulları altında çökeldiğine dair ipucu verebilmektedir.

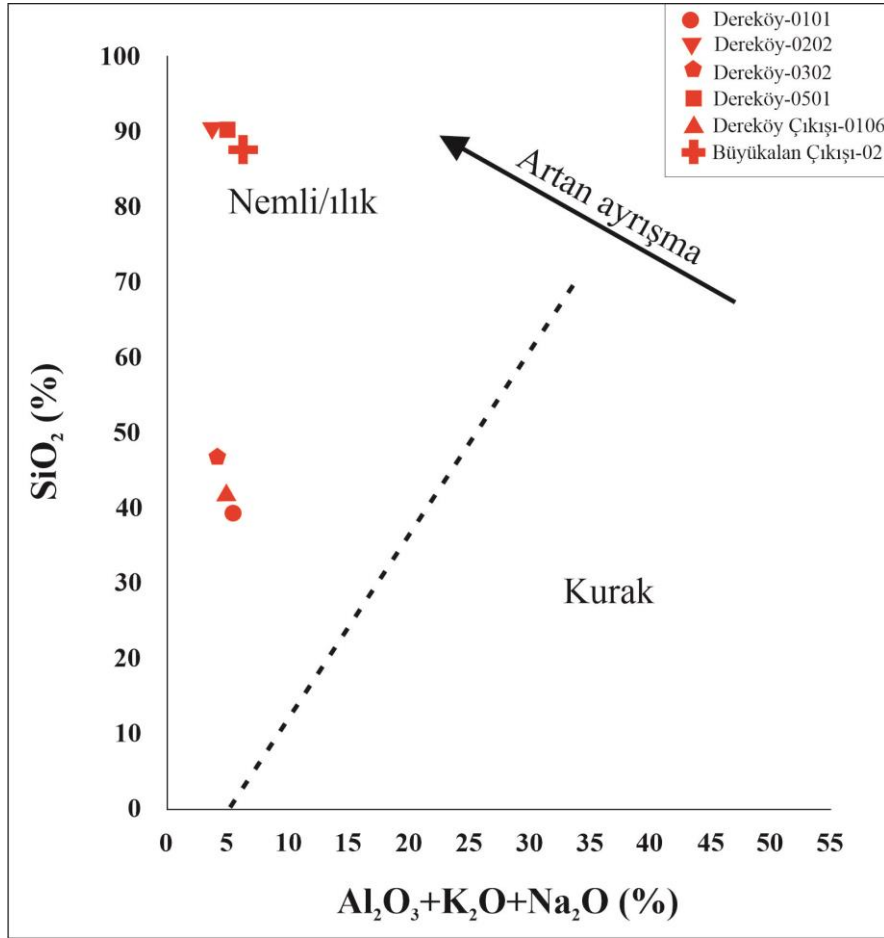
Nemli iklim koşullarında sedimanter kayalarda Fe, Mn, Cr, V, Na, Co içerikleri nispeten yüksek olarak seyrederken, kurak iklim koşullarında ise atmosferik yağışın azalması ve yüzey suyunun büyük buharlaşması nedeniyle, Ca, Mg, K, Na, Sr, Ba su sütununa çökelmekte, daha sonra altta birirmektedir (Miao ve ark., 2005; Li ve ark., 2020).

Sr/Cu oranı, önemli bir paleoklim göstergesidir (Al-Juboury ve ark., 2021). Sr/Cu oranı, paleoklim göstergelerinden biri olmakta ve 1.3–5.0 oran aralığı nemli ve sıcak bir iklim koşullarına, 5.0–10 oran aralığı yarı nemli ve yarı kurak bir iklim koşullarına ve >10 oran aralığı kurak ve sıcak bir iklim koşullarına işaret etmektedir (Lerman, 1978; Yin ve ark., 2017; Li ve ark., 2020). Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerde hesaplanan Sr/Cu oranlarına göre, Dereköy-I kesiti 2.34 oranı ve Dereköy-V kesiti 1.09 oranı ile nemli-sıcak iklim koşullarına işaret etmektedir. Dereköy-II kesiti 0.42, Dereköy-III kesiti 0.14, Dereköy Çıkışı-I kesiti 0.84 ve Büyükalan Çıkışı-I kesiti 0.5 oranlarına sahiptir. Bu değerlerin 1'in altında seyretmesi sıcak-sıcak ile yarı kurak iklimleri yansıttığına işaret etmektedir (Lerman, 1978; Shojeb ve ark., 2022).

Bir diğer paleoklim temsilcilerinden biri ise K_2O/Al_2O_3 oranıdır. Sedimanların K_2O/Al_2O_3 oranı, eski sedimanların orijinal bileşiminin bir göstergesi olarak kullanılabilir (Khanehbad ve ark., 2012). Beckmann ve ark. (2005), Al_2O_3 ve K_2O 'nun sırasıyla kaolinit ve illit ile zenginleştirildiğini belirtmiştir (Shojeb ve ark., 2022). Kaolinitin varlığı sıcak iklimi, illitin varlığı ise kuru ve soğuk bir iklim ile ilişkili (Ratcliffe ve ark., 2004) olmasının yanı sıra illit genellikle yüksek bir K_2O/Al_2O_3 oranını temsil etmektedir (Shojeb ve ark., 2022). Bu çalışma kapsamında incelenen örnekler için K_2O/Al_2O_3 oranları 0.16 ila 0.27 (ort. 0.20) aralığında değerlere sahiptir ve diğer majör-element oksit oranlarına kıyasla oldukça düşüktür (Çizelge 5.1). Düşük kaolinit varlığı, Bölüm 4.1'de incelenen örneklerin XRD tüm kayaç çalışmaları ile doğrulanmaktadır.

SiO_2 değerlerinin $Al_2O_3+K_2O+Na_2O$ değerleri ile oranı, paleoklim belirteçlerinden biri olarak kullanılmaktadır (Suttner ve Dutta, 1986; Roy ve Roser, 2013). Dereköy

Formasyonu'ndan alınan örneklerin SiO₂ değerlerine karşılık Al₂O₃+K₂O+Na₂O değerlerinin diyagramı nemli/ılık bir iklime işaret etmektedir (Şekil 5.9).



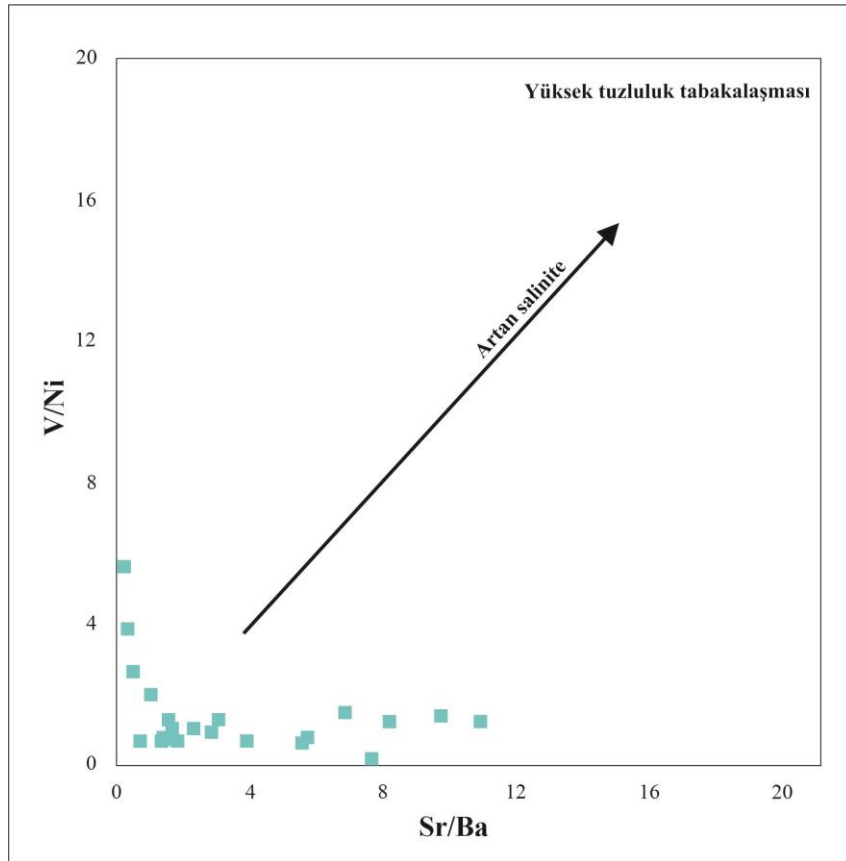
Şekil 5.9. Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örneklerinin SiO₂ ve SiO₂-Al₂O₃+K₂O+Na₂O değerlerinin oranları ile oluşturulan paleoklim ayrım diyagramı (Suttner ve Dutta, 1986; Roy ve Roser, 2013; Doner ve ark., 2019'dan değiştirilmiştir).

5.2.4. Dereköy Formasyonu Paleosalinite Koşulları

Paleosalinite, jeolojik tarihçe boyunca deniz seviyesi değişimlerini yansıtan önemli bir parametredir (Yang ve ark., 2022). Genel olarak <300 ppm tatlı su, 300-500 ppm acı su ve >500 ppm konsantrasyonu ile tuzlu suyu temsil eden Sr iz elementi (Zheng ve Liu, 1999; Li ve Chen, 2003), yaygın olarak hassas bir paleosalinite göstergesi olarak kabul edilmektedir (Zhao ve ark., 2021).

Çözünmüş elementlerin çoğu, normalleştirilmiş tuzluluk bazında bazı elementler deniz suyunda (örn. Sr) ve tatlı suda (örn. Ba) nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu belirtilmektedir (Wei ve Algeo, 2020). Dolayısı ile su tuzluluğu ve paleo-iklim koşullarındaki varyasyonları anlamak için Sr/Ba oranı kullanılabilir (Shojeb ve ark., 2022). Sr/Ba oranının yüksek olması, yüksek bir tuzluluk seviyesine işaret ederken, düşük Sr/Ba oranı ise düşük bir tuzluluk seviyesini yansıtmaktadır (Deng ve Qian 1993; Azlan ve ark., 2020). Ayrıca Sr/Ba oranı 0.20'den az ise tatlı suyu, 0.5'ten büyük ise deniz suyu etkisine işaret etmektedir (Li ve ark., 2020; Wei ve Algeo 2020).

Dereköy Formasyonu'nda incelenen örneklerin Sr/Ba oranları 0.35 ila 29.1 aralığındadır (Çizelge 5.3). V/Ni ve Sr/Ba çapraz grafiği, değişen deniz ve tatlı su etkenleri ile uyumlu bir şekilde göreceli olarak düşük tuzlu su tabakalaşmasını göstermektedir (Şekil 5.10).



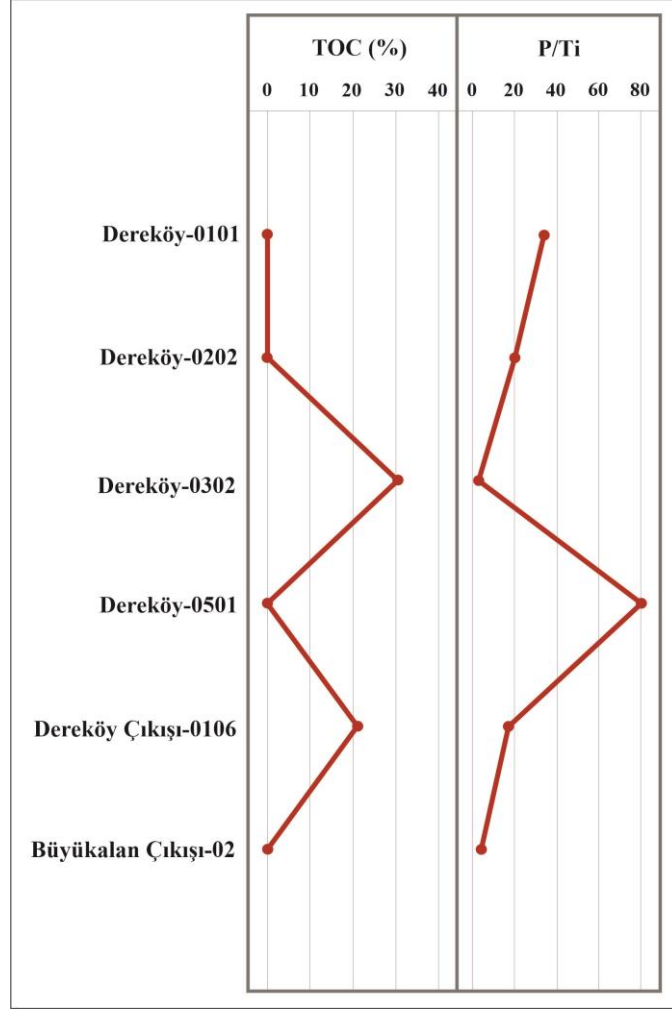
Şekil 5.10. Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin V/Ni oranlarına karşılık Sr/Ba oranları ile oluşturulan paleosalinite diyagramı (Jia ve ark., 2013; Azlan ve ark., 2022'den değiştirilmiştir).

5.2.5. Dereköy Formasyonu Paleoüretkenlik Koşulları

Plankton ve algler, Ba iz elementini suda zenginleştirme yeteneğine sahiptir (Mou ve ark., 1999) ve birçok çalışma Ba zenginleşmesinin biyolojik süreçlerle yakından ilişkili olduğunu doğrulamıştır (Zhao ve ark., 2021). Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinde, özellikle TOC içeriği yüksek örneklerde (Dereköy-0302 ve Dereköy Çıkışı-0106) Ba konsantrasyonlarının arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.3).

Denizel paleoüretimliliğin yeniden yapılandırılmasında elementel oranları kullanılan başlıca iz ve majör elementler olarak P, Al ve Ba elementleri, en yaygın kullanılan elementlerdir (Murray ve Leinen, 1993; Calvert ve Pedersen, 2007; Martinez-Ruiz ve ark., 2015). Çok sayıda çalışma, organik madde zenginleşmesinin, genellikle fosfor ve baryum içeriği ile tahmin edilen paleoüretkenlik ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir (Tyrrell, 1999; Latimer ve Filippelli, 2002; Ross ve Bustin, 2008; Algeo ve ark., 2011; Chen ve ark., 2016; Li ve ark., 2017a; Li ve ark., 2020).

Bu tez çalışması kapsamında Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerle ait P/Ti değerleri 3.00 ila 152 aralığındadır (Çizelge 5.3). 0,34'ten düşük P/Ti değeri daha düşük üretkenliği, 0,34-0,79 arasında orta düzeyde üretkenliği ve 0,79'dan fazla daha yüksek üretkenliği gösterdiği belirtilmektedir (Algeo ve ark., 2011). Dereköy Formasyonu'nda gözlenen yüksek P/Ti değerleri, çökelme boyunca üretimliliğin yüksek olduğuna işaret etmektedir. En yüksek TOC değerinin gözlendiği örneklerde P/Ti oranında keskin bir düşüş gözlenmektedir (Şekil 5.11). Önceki araştırmalar, yüksek P/Ti değerine sahip düşük TOC değerinin, yüksek paleoüretkenliğe karşılık geldiğini göstermiştir (Li ve ark., 2020; Algeo ve ark., 2011).



Şekil 5.11. Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin Toplam Organik Karbon (%TOC) değerlerine karşılık, paleoüretkenlik temsilcisi olan P/Ti oranlarının grafiksel gösterimi.

6. SONUÇLAR

1. Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinin toplam organik karbon (%TOC) analiz sonuçlarına göre, Dereköy-0101 %0,03 TOC; Dereköy-0202 %0,03 TOC; Dereköy-0501 %0,07 TOC ve Büyükalan Çıkışı-02 %0,06 TOC içermektedir ve bu örnekler kaynak kayaç kalitesi açısından “zayıf” olarak belirlenmiştir. Dereköy-0101 örneği S₁ piki 0,02 mg HC/g kaya ve S₂ piki 0,09 mg HC/g kaya; Dereköy-0202 örneği S₁ piki 0,01 mg HC/g kaya ve S₂ piki 0,05 mg HC/g kaya; Dereköy-0501 örneği S₁ piki 0,03 mg HC/g kaya ve S₂ piki 0,08 mg HC/g kaya ve Büyükalan Çıkışı-02 örneği S₁ piki 0,02 mg HC/g kaya ve S₂ piki 0,08 mg HC/g kaya olarak hesaplanmış olup, bu değerler kaynak kayaç potansiyelinin var olmadığını göstermektedir. Dereköy-0302 örneği %30,56 TOC ve Dereköy Çıkışı-0106 örneği %21,1 TOC içermektedir ve bu örneklerin kaynak kayaç kalitesi “zengin” olarak belirlenmiştir. Dereköy-0302 örneği S₁ piki 6,09 mg HC/g kaya; S₂ piki 205,85 mg HC/g kaya ve Dereköy Çıkışı-0106 örneği S₁ piki 2,5 mg HC/g kaya; S₂ piki 91,13 mg HC/g kaya olarak hesaplanmış olup, bu örneklerin kaynak kayaç potansiyeli “çok iyi” olduğu tespit edilmiştir. Dereköy-0302 örneği 674 mg HC/g TOC HI ve Dereköy Çıkışı-0106 örneği 432 mg HC/g TOC HI değerlerine karşılık gelen kerojen tipinin “Tip-II” olduğuna işaret etmektedir.
2. Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinden Dereköy-0302 örneği “418°C” Tmax ve Dereköy Çıkışı-0106 örneği “416°C” Tmax değerine sahiptir. Bu örneklerin kaynak kayaç olgunlaşma dereceleri petrol oluşumunun gözlemlendiği sıcaklık değerlerinin altında olup, “olgunlaşmamış” evrede (Tmax<435°C) olduğu tespit edilmiştir.
3. XRD tüm kayaç analizi sonuçlarına göre, Dereköy Formasyonu siyah şeyllerinde kuvars, feldispat, kalsit mika ve kil mineralleri saptanmıştır. Nispeten toplam organik karbon (%TOC) içeriğinin yüksek olduğu örneklerde (Dereköy-0302, %30,56 TOC ve Dereköy Çıkışı-0106, %21,1 TOC) kil minerallerinde hafif bir artış saptanmıştır. Ancak genel olarak Dereköy Formasyonu siyah şeyl birimleri

içerisinde yer alan mineral yüzdeleri ile TOC içeriği arasında kesin bir bağlantı gözlenmemiştir.

4. 12 adet örneğin kil minerallerinin belirlenmesi amacıyla XRD Kil Fraksiyonu ayrımı yapılmış ve simektit, illit, klorit ve kaolinit mineralleri saptanmıştır. Analiz sonuçlarına göre simektit ve illit mineralleri en baskın kil mineralleri olup nispeten daha az oranda kaolinit ve sadece Dereköy Çıkışı-0104 örneğinde olmak üzere klorit minerali saptanmıştır. TOC içeriği en yüksek Dereköy-0302 (%30,56 TOC) örneğinde simektit %43 ve illit %57 oranında mevcuttur. TOC içeriği en yüksek ikinci örnek olan Dereköy Çıkışı-0106 (%21,1) örneğinde ise simektit %60 ve illit %40 oranında mevcuttur. İllit-simektit karışık katmanlı kil mineralinin, içinde bulunduğu kayalarda gömülmenin etkisi ile artan sıcaklık ve basınca maruz kalması sonucunda simektit minerali bünyesindeki suyu kaybederek illit mineraline dönüşmekte ve bu durum petrol oluşum zonuna denk gelmektedir (bkz. Şekil 4.22). Ancak bu çalışma kapsamında incelenen örneklerin mineralojik bulgularında illit-simektit karışık katmanlı kil minerallerinin mevcudiyetine rastlanmamış, dolayısı ile örneklerin petrol oluşum zonu olduğu belirtilen 60-150°C sıcaklık aralığına ulaşamadığı tespit edilmiştir.
5. Örneklerde organik maddenin fraksiyonlarının saptanması amacı ile organik petrografi değerlendirmesi yapılmıştır. Optik mikroskop ile incelenen örneklerde pirit mineralleri saptanmıştır. Pirit minerallerinin saptanması, örneğin anoksik koşullar ve yüksek kükürt içeriği ile bağlantılı olduğuna işaret etmekle birlikte, kükürt analizi sonuçları ve iz element analiz sonuçları ile birbirini destekler niteliktedir. Organik madde ile mineral giriftleri yoğun bir şekilde gözlenmiştir. Dereköy-0301 örneğinin optik mikroskop görüntülerinde olası katılmış petrol ürünü (?) oluşumları, olası katı bitümen (?) emareleri, organik madde-mineral giriftleri ve pirit mineralleri saptanmıştır. Ancak “olgunlaşmamış” ve/veya “erken olgun” olarak belirlenmiş örneklerde katı bitümen varlığı şüphelidir.
6. Toplam Kükürt İçeriği (%TS) analizi sonuçlarına göre, TOC açısından zengin örnekler ile TS içeriği arasında pozitif bir korelasyon saptanmıştır. TOC içeriği en yüksek Dereköy-0302 örneği (%30,56), %4,69 toplam kükürt (%TS) içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen TOC ve

TS verileri, Dereköy Formasyonu CTBE siyah şeyl örneklerinin kerojen tipinin Tip -IIS olabilme ihtimalini işaret etmektedir.

7. Dereköy Formasyonu majör-element oksit değerlendirmelerine göre, SiO₂, diğer majör elementlere kıyasla en yüksek konsantrasyona sahiptir. K₂O (%0,78), Na₂O (%0,21) ve TiO₂ (%0,14) majör-element oksitler ise %1'den az bolluk gösterdiği saptanmıştır. SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ yüksek konsantrasyonlarda mevcutken, CaO ve MgO konsantrasyonları nispeten daha düşük gözlenmesi, karbonat minerallerindeki eksikliği belirtmektedir. TOC açısından zengin olan örneklerde SiO₂ düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu durum, Dereköy Formasyonu'ndan alınan örnekler içerisindeki SiO₂'nin karasal kırıntılı kökene sahip ise organik maddenin seyrelmesine neden olma ihtimaline işaret etmektedir. SiO₂ içeriğinin düşük olduğu örneklerde Fe₂O₃'te artış gözlenmesi, ortam veya kaynak malzemedeki değişiklik olabileceğine işaret etmektedir.
8. Genel olarak Dereköy Formasyonu'nda çalışılan tüm stratigrafik kesitler dahilinde incelenen örneklerin iz element zenginleşme faktörlerine göre, 0.16 ila 1,815.21 aralığında değişen konsantrasyonlara sahip Ag, en yüksek zenginleşmeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Mo, Se, Cd, Zn, U, V, Ni iz elementleri de yüksek zenginleşme sergilemektedir. Ag, Cd ve Se iz elementleri, en yüksek TOC içeriğine TOC içeriklerine sahip Dereköy-0302 (%30,56 TOC) ve Dereköy Çıkışı-0106 (%21,1 TOC) örnekleri ile pozitif korelasyon gösterdiği saptanmıştır. Ag, Cd ve Se iz elementlerinin organik madde ile doğrudan ilişkili ve/veya diğer iz elementlerle kurdukları kompleks bileşikler sayesinde çökel ortamda bulunabileceğine işaret etmektedir. Dereköy-0302 (%30,56 TOC) ve Dereköy Çıkışı-0106 (%21,1 TOC) örneklerinde, Mo, U ve V iz elementlerinin birlikte zenginleşme göstermeleri, anoksik-öksinik ortam koşullarına işaret etmektedir.
9. Ortalama 16.67 (9.06 ila 25.1) SiO₂/Al₂O₃ oranı, incelenen şeyl örneklerinin nispeten daha az kaolinit içeriğine işaret etmektedir. Ortalama 7.88 ila 43.5 değer aralığına sahip Al₂O₃/TiO₂ oranlarına göre, Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin kaynak kayalık bileşimlerinin ortaç-felsik değer aralığında yer aldığına işaret etmektedir.

10. Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklerin paleoklim koşullarının belirlenmesi amacı ile V-Ni konsantrasyon dağılımlarına ait diyagram oluşturulmuştur (bkz. Şekil 5.6). Dereköy-III stratigrafi kesiti örnekleri denizel anoksik şeyl-karbonat ve denizel-karasal oksik-disoksik ortamı işaret ederken, Dereköy Çıkışı-I stratigrafi kesitine ait örnekler ise denizel anoksik şeyl-karbonat ve denizel-karasal oksik-disoksik ortamı yansıtmaktadır. SiO_2 içeriklerine karşı $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ paleoklim diyagramına göre Dereköy-0101, Dereköy-0202, Dereköy-0302, Dereköy-0501, Dereköy Çıkışı-0106 ve Büyükalan Çıkışı-02 örnekleri nemli/ılık iklim koşullarını göstermektedir. Ancak, Dereköy Formasyonu'nda tektonik açıdan bu çalışmada açıklanamayan ve/veya bazı tabakaların devrik olması nedeniyle ortam koşulları konusunda net bir kaniya varılamamıştır.
11. Dereköy Formasyonu'nun paleoredoks koşullarının ve bu koşulları yansıtan bazı iz elementler (redoks-duyarlı elementler) ile TOC arasındaki ilişkinin saptanması amacıyla, önemli paleoredoks belirteçlerinden olan Mo, U ve V iz elementlerinin zenginleşmeleri incelenmiştir. En yüksek TOC değerine sahip Dereköy-0302 (%30,56 TOC) örneğinde Mo, U ve V konsantrasyonları sırasıyla 1,167.51, 152.54 ve 67.70 olarak zenginleşme gösterdiği saptanmıştır. Mo, U ve V elementlerinin TOK ile güçlü bir korelasyon göstermesi çökelme ortamının anoksik-öksinik koşullarda olabileceğine işaret etmektedir. Diğer paleoredoks belirteçlerinden V/Ni ve $V/(V+Ni)$ oranlarının TOC ile ilişkisine göre, en yüksek TOC içeriğine sahip Dereköy-0302 (%30,56 TOC) ve Dereköy Çıkışı-0106 (%21,1 TOC) örnekleri için, V/Ni değerleri sırasıyla 2.62, 5.60, ve $V/(V+Ni)$ değerleri sırasıyla 0,72, 0,85 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler TOC içeriği en yüksek örneklerin anoksik ortam koşullarına işaret ettiğini belirtmektedir.
12. Paleoüretimlilik temsilcilerinden olan P/Ti oranının, alınan örnekler içerisindeki konsantrasyonları ve TOC içeriği ile olan ilişkisi incelenmiştir ve bu çalışma kapsamında Dereköy Formasyonu'ndan alınan örneklere ait P/Ti değerleri 3.56 ila 270 arasındadır (Çizelge 5.3). Dereköy Formasyonu'nda saptanan yüksek P/Ti oranı değerleri, çökelme süreci boyunca üretimliliğin yüksek olduğuna işaret etmektedir.

Bu çalışma ile Yurtsever, 2003 tarafından Rock-Eval Piroliz sonuçları, Kara-Glbay ve ark. (2010) tarafından ise ek olarak biyomarker analiz sonuçları da incelenen bölgenin bu kez iz element değerlendirmesi yapılmıştır. Potansiyel kaynak kayaç hüviyetindeki bu birimin iz element sonuçları ve yorumlamaları bu çalışma ile ilk kez verilmiştir. Çalışma sırasında örnek alımı ve analizler yeniden yapılmıştır.

Örneklerin sayılarının çoğaltılması ve bölgenin, özellikle Dereköy ve Büyükalan mevkiinin, daha ayrıntılı çalışılması bundan sonra yapılacak araştırmalarda dikkate alınmalıdır.

7. KAYNAKLAR

Abanda, P.A., Hannigan, R.E., 2006. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales. *Chem. Geol.* 230, 42-59.

Akinlua, A., Adekola, S.A., Swakamisa, O., Fadipe, O.A., Akinyemi, S.A., 2010. Trace metals characterisation of Cretaceous Orange Basin hydrocarbon source rocks. *Appl. Geochem.* 25, 1587-1595.

Akinyemi, S.A., Adebayo, O.F., Fadipe, O.A., Gitari, W.M., 2013. Mineralogy and Geochemical Appraisal of Paleo-Redox Indicators in Maastrichtian Outcrop Shales of Mamu Formation, Anambra Basin, Nigeria. *Journal of Natural Sciences Research.* Vol. 3, 10.

Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* 206, 289–318.

Algeo, T.J., Kuwahara, K., Sano, H., Bates, S., Lyons, T., Elswick, E., Hinnov, L., Ellwood, B.B., Moser, J., Maynard, J.B., 2011. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian–Triassic Panthalassic Ocean. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 308, 65–83.

Alkhafaji, M.W., Aljubouri, Z.E., Aldobouni, I.A., 2015. Depositional environment of the Lower Silurian Akkas hot shales in the Western Desert of Iraq: Results from an organic geochemical study. *Marine and Petroleum Geology.* 64, 294-303.

Al-Juboury, A., Hussain, S.H., Al-Lhaebi, S., 2021. Geochemistry and mineralogy of the Silurian Akkas Formation, Iraqi western desert: implications for palaeoweathering, provenance and tectonic setting. *Arabian Journal of Geosciences.* 14-760.

Ammann, A., 2007. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): a versatile tool. *J. Mass Spectrom.* 42, 419-427.

Anonim, Google Earth, Dereköy/Kumluca, Antalya [Google Earth](#) (Erişim tarihi: **7 Kasım 2022**).

Anonim, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_Concepts-of-ICP-OES-Booklet.pdf (Erişim tarihi: **8 Kasım 2022**).

Arthur, M.A., Sageman, B.B., 1994. Marine black shales: a review of depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 22, 499–552.

Arysanto, A., Littke, R., Dörner, M., Grohmann, S., 2022. *International Journal of Coal Geology*. 251, 103938.

Azlan, K.A., Yelwa, N.A., Opuwari, M., Aziz, A.A., 2022. Biomarkers, stable carbon isotope, and trace element distribution of source rocks in the Orange Basin, South Africa: implications for paleoenvironmental reconstruction, provenance, and tectonic setting. *J. Petr. Exp. Pro. Tech.* 12, 307-339.

Bordenave, M.I., 1993, *Applied petroleum geochemistry*. Edited by M.L. Bordenave, Exploration division, TOTAL, Paris, 561 p.

Brumsack H.-J. (1980) Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP legs 11, 14, 36 and 41). *Chem. Geol.* **31**, 1–25.

Brumsack, H.-J., Lipinski, M., Warning, B., 2003. Trace metals signatures of Jurassic/Cretaceous black shales from the Norwegian Shelf of the Barents Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 190, 459-475.

Brumsack, H.-J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 232, 344-361.

Brunn, J.H., Dumont, J.H., Graciansky, P.C., Gutnic, M., Juteau, T., Marcoux, J., Monod, O., Poisson, A. 1971. Outline of the geology of the Western Taurids. Campbell, A.S. (Ed.), *Geology and history of Turkey: Pet. Expl. Soc. Libya Tripoli*, 225-255.

Burgan, A.M., Ali, C.A., Tahir, S.H., 2008. Chemical composition of the Tertiary black shales of West Sabah, East Malaysia. *Chin. J. Geochem.* 27, 028-035.

Böning, P., Brumsack, H.J., Böttcher, M.E., Schnetger, B., Kriete, C., Kallmeyer, J., Borchers, S.L., 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 68, No. 21, 4429-4451.

Böning, P., Cuypers, S., Grunwald, M., Schnetger, B., Brumsack, H.J., 2005. Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 220, 1-21.

Charles, B.B., Freedman, K.J., *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Second Edition, Perkin-Elmer, 2004.

Clementz, D.M., Damaison, G.J., and Daly, A.R., Well Site Geochemistry by Programmed Pyrolysis, 11th Offshore Technology Conference, Houston, April 30-May 3, 1979, Paper 3410, pp. 465-470.

Colin. H. J., 1962, *Geologische Untersuchungen in Roume Fethiye-Antalya Kas-Finike (SW Anatolien)*: Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Bülteni, v. 59, p. 19-61.

Cole, G.A., Abu-Ali, M.A., Aoudeh, S.M., Carrigan, W.J., Chen, H.H., Colling, E.L., Gwathney, W.J., Al-Hajji, A.A., Halpern, H.I., Jones, P.J., Al-Sharidi, S.H., Tobey, M.H., 1994. Organic geochemistry of the Paleozoic petroleum system of Saudi Arabia. *Energy Fuel*. 8 (6), 1425–1442.

Craig, J., Gerali, F., Macaulay, F. & Sorikhabi, R. (Eds) 2018. *History of the European Oil and Gas Industry (1600s-2000s)*. Geological Society, London, Special Publications, 465, 1–24.

Curiale, J. A. (2017). “Total Organic Carbon (TOC),” in *Encyclopedia of Petroleum Geoscience: Cham*. Editor R. Sorikhabi (Berlin/Heidelberg, Germany: Springer International Publishing), 1–5.

Dembicki, H., 2009, Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals: *AAPG Bulletin*, vol. 93, issue 3, pp. 341-356.

Dellwig, O., Böttcher, M.E., Lipinski, M., Brumsack, H.J., 2000. Trace metals in Holocene coastal peats and their relation to pyrite formation (NW Germany). *Chemical Geology*. 182, 423-442.

Demirel, I.H., Yurtsever, T.S., Guneri, S., 2001. Petroleum systems of the Adiyaman region, Southeastern Anatolia, Turkey. *Marine and Petroleum Geology*. 18, 391-410.

Ding, J., Zhang, J., Tang, X., Huo, Z., Han, S., Lang, Y., Zheng, Y., Li, X., Liu, T. Elemental geochemical evidence for depositional conditions and organic matter enrichment of black rock series strata in an inter-platform basin: The Lower Carboniferous Datang Formation, Southern Guizhou, Southwest China. *Minerals* 2018, 8, 509.

Durand, B., 2003. A History of Organic Geochemistry. *Oil & Gas Science and Technology*. Vol.58, 203-231.

Doner, Z., Kumral, M., Demirel, I.H., Hu, Q., 2019. Geochemical characteristics of the Silurian shales from the central Taurides, southern Turkey: Organic matter accumulation, preservation, and depositional environment modeling. *Marine and Petroleum Geology*. 102, 155-175.

El-Gayar, M.Sh., Mostafa, A.R., Abdelfattah, A.E., Barakat, A.O., 2002. Application of geochemical parameters for classification of crude oils from Egypt into source-related types. *Fuel Processing Technology*. 79, 13-28.

Espitalie, J., M. Madec, B. Tissot, J.J. Mennig and P. Leplat, Source rock characterization method for petroleum exploration, 9th Offshore Technology Conference, Houston, May 2-5, 1977, Paper 2935, pp. 439-448.

Espitalie, J., Marquis, F., and Barsony, I., 1984, Geochemical logging, *in* K. J. Voorhees, ed., *Analytical pyrolysis-techniques and applications*: Boston, Butterworth, p. 276-304.

Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J.F., Márquez, G., 2008. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *J. Petrol. Sci. Eng.* 61, 9–14.

Goldberg, K., Humayun, M., 2016. Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*. 46 (3), 377-393.

Grim, R.E. 1947. Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals. *Am. Mineral*, 32, 793-501.

Hackley, P.C., Cardott, B., 2016. Application of organic petrography in North American shale petroleum systems: A review. *International Journal of Coal Geology*. 163, 8-51.

Hackley, P.C., Valentine, B.J., Hatcherian, J.J., 2018. On the petrographic distinction of bituminite from solid bitumen in immature to early mature source rocks. *Int. J. Coal Geol.* 196, 232–245.

Hassan, A., Review of The Global Oil and Gas Industry: A Concise Journey From Ancient Time to Modern World: *Petroleum Technology Development Journal*, No.2, **2013**.

Hetzel, A., Marz, C., Vogt, C., Brumsack, H.-J., 2011. Geochemical environment of Cenomanian-Turonian black shale deposition at Wunstorf (northern Germany). *Cretaceous Research*. 32, 480-494.

Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L., 1980. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal. Chem.* 52, 2283-2289.

Hunt, J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. Second Ed. Freeman, New York.

Hunt, J.M., Philp, R.P., Kvenvolden, K.A., 2002. Early developments in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*. 33, 1025-1052.

Jarvie, D.M., Total organic carbon (TOC) analysis; in, *Source Migration Processes and Evaluation Techniques*, R.K. Merrill, ed.: American Association of Petroleum Geologists, *Treatise of Petroleum Geology Handbook of Petroleum Geology*, 991, 113-118.

Jenkyns, H.C., 1980. Cretaceous anoxic events: from continents to oceans. *J. Geolog. Soc.*, London 137, 171–188.

Jiang, S., in *Clay Minerals from the Perspective of Oil and Gas Exploration*, Valášková M. And Martynková G.S. (Eds), *Clay Minerals in Nature-Their Characterization, Modification and Application*, Rijeka, Chapter 2, **2012**.

Jian, X., Guan, P., Zhang, W., Feng, F., 2013. Geochemistry of Mesozoic and Cenozoic sediments in the northern Qaidam basin, northeastern Tibetan Plateau: Implications for provenance and weathering. *Chem. Geol.* 360-361, 74-88.

Jones, R.W. Comparison of Carbonate and Shale Source Rocks, in *AAPG Studies in Geology*, 18, Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks, 1984, 163-180.

Jones B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* 111, 111-129.

Kalafatcioglu, A., 1974. Geology of the western part of the Antalya Gulf. *Min. Res. Explor. Bull.* 81, 82–131. [In Turkish].

Kara-Gülbay, R., Korkmaz, S., 2008. Element Contents and Organic Matter – Element Relationship of the Tertiary Oil Shale Deposits in Northwest Anatolia, Turkey. *Energy & Fuels.* 22, 3164-3173.

Kara-Gülbay, R., Yurtsever, T.S., Korkmaz, S., Demirel, I.H., 2010. Source rock potential and organic geochemistry of Cenomanian-Turonian Black Shales, Western Taurus, SW Turkey. *Journal of Petroleum Geology.* 33, 355-370.

Ketin, I., (1966). Anadolu'nun tektonik birlikleri. *M.T.A. Derg.*, No. 66, Ankara.

Khanehbad, M., Moussavi, H., Harami, R., Mahboubi, A., Nadjafi, M., 2012. Geochemistry of Carboniferous Shales of the Sardar Formation, East Central Iran: Implication for Provenance, Paleoclimate and Paleo-oxygenation Conditions at a Passive Continental Margin. *Geochemistry International*, Vol. 50, No. 9, pp. 777-790.

Klemme, H. D., and Ulmishek, G. F. (1991). Effective petroleum source rocks of the world: Stratigraphic distribution and controlling depositional factors. *AAPG Bulletin* 75:1809–1851.

Kübler, B. (1968). Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bulletin Centre Recherche Pau, S.N.P.A.*, 2, 385–397.

Kübler, B., Jaboyedoff, M., in Illite Crystallinity, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA- Earth and Planetary Science*, Vol. 331, Elsevier, Paris, 75-89, **2000**.

Kvenvolden, K.A., 2006. Organic geochemistry-A retrospective of its first 70 years. *Organic Geochemistry*. 37, 1-11.

Large, R.R., Bull, S.W., Maslennikov, V., 2011. A Carbonaceous Sedimentary Source-Rock Model for Carlin-Type and Orogenic Gold Deposits. *Economic Geology*. 106, 331-358.

Li, X., Gang, W., Yao, J., Gao, G., Wang, C., Li, J., Liu, Y., Guo, Y., Yang, S. 2020. Major and trace elements as indicators for organic matter enrichment of marine carbonate rocks: A case study of Ordovician subsalt marine formations in the central-eastern Ordos Basin, North China. *Mar. Pet. Geol.* 111, 461-475.

Lienemann, C.P., Dreyfus, S., Pecheyran, C., Donard, O.F.X., 2007. Trace metal analysis in petroleum products: Sample introduction evaluation in ICP-OES and comparison with an ICP-MS approach. *Oil & Gas Science and Technology*. 1, 69-77.

Lillis, P.G., Magoon, L.B., Petroleum systems of the San Joaquin Basin Province, California-geochemical characteristics of oil types: Chapter 9 in *Petroleum systems and geologic assessment of oil and gas in the San Joaquin Basin Province, California*; USGS Report, Chapter 9: 52 p., Reston, VA, **2007**.

Liu, B., Mastalerz, M., Schieber, J., 2022. SEM petrography of dispersed organic matter in black shales: A review. *Int. J. Coal Geol.* 224, 103874.

López, J.M.G., Bauluz, B., Fernández-Nieto, C., Oliete, A.Y., 2005. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chem. Geol.* 214, 1-19.

Marcoux, J., Analyse des unités structurales des nappes calcaires d'Antalya. Implications paléogéographiques et contraintes paléostratigraphiques, *Rap. Comm. Int. Mer Mediter.*, 25/26, 2a, 157- 158, 1979.

Marcoux, J., Baud, Aymon., 1986. The Permo-Triassic boundary in the Antalya Nappes (Western Taurides, Turkey). *Mem. Soc. Geol. It.*, 34, 243-252.

Martinez-Ruiz, F., Kastner, M., Gallego-Torres, D., Rodrigo-Gámiz, M., Nieto-Moreno, V., Ortega-Huertas, M., 2015. Paleoclimate and paleoceanography over the past 20,000 yr in the Mediterranean Sea Basins as indicated by sediment elemental proxies. *Quat. Sci. Rev.* 107, 25–46.

Mastalerz, M., Drobniak, A., Stankiewicz, A.B., 2018. Origin, properties, and implications of solid bitumen in source-rock reservoirs: a review. *Int. J. Coal Geol.* 195, 14–36.

Mathews, R.P., Singh, B.D., Singh, V.P., Singh, A., Singh, H., Shivanna, M., Dutta, S., Mendhe, V.A., Chetia, R., 2020. Organo-petrographic and geochemical characteristics of Gurha lignite deposits, Rajasthan, India: Insights into the palaeovegetation, palaeoenvironment and hydrocarbon source rock potential. *Geoscience Frontiers*, 11, 965-958.

McCarthy K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K., Stankiewicz, A., 2011. Basic petroleum geochemistry for source rock evaluation. *Oilfield Review* 23: 32–43.

Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.O., Oliveira, A.D., Silva, T.F., Rondon, N.F., Silva, F.S., 2012. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches. In: Panagiotaras, D. (Ed.), *Geochemistry Earth's System Processes*, vol. 1. InTech, Patras. 211–245.

Mählmann, R.F., Frey, M., 2012. Standardisation, calibration and correlation of the Kübler-index and the vitrinite/bituminite reflectance: an inter-laboratory and field related study, *Swiss Geological Society*, 105, 153-170.

Mählmann, R.F., Potel, S., Bayon, R.L., Segvic, B. and Nieto, F. 2012. The pioneer work of Bernard Kübler and Martin Frey in very low-grade metamorphic terranes: paleo-geothermal potential of variation in Kübler-Index/organic matter reflectance correlations. *Swiss. J. Geosci.* 105, 121-152.

Mónaco, S.L., López, L., Rojas, H., Garcia, D., Premovic, P., Briceño, H., 2002. Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin. *Organic Geochemistry*. 33, 1593-1608.

Murphy, A.E., Sageman, B.B., Hollander, D.J., Lyons, T.W., Brett, C.E., 2000. Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian basin: clastic

starvation, seasonal water-column mixing, and efficient biolimiting nutrient recycling. *Paleoceanography* 15, 280–291.

Nijenhuis, I.A., Bosch, H.-J., Sinninghe Damstae, J.S., Brumsack, H.-J., 1999. Organic matter and trace element rich sapropels and black shales: A geochemical comparison. *Earth Planet Sci.* 169, 277-290.

Özgül, N., 1976, Toroslann bazı jeolojik özellikleri: *Türkiye Jeoloji Kurumu Bulteni*, sayı 19, p. 65-78.

Pedersen, T.F., Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *Am. Assoc. Petrol. Geol., Bull.* 74, 454–466.

Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin* 70:318–329.

Peters, K.E., Cassa, M.R., *Applied Source Rock Geochemistry*, Magoon, L.B. and Dow, G. (Eds.), AAPG, Chapter 5, **1994**.

Piper, D.Z., Calvert, S.E., 2009. A marine biochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews.* 95, 63-96.

Poisson, A. 1977. *Recherches géologiques dans les Taurus occidentales (Turquie)*. The'se Université'. Paris-Sud Orsay, 795 pp.

Riboulleau, A., Baudin, F., Deconinck, J.-F., Derenne, S., Largeau, C., Tribovillard, N., 2003. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: The Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 197, 171-197.

Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, central Appalachian Basin (U.S.A.). *Chem. Geol.* 206, 373–391.

Robertson, A.H.F., Woodcock, N.A., 1981. Gödene Zone, Antalya Complex, volcanism and sedimentation along a Mesozoic continental margin, SW Turkey. *Geolog. Rund.* 70, 1177–1214.

Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: examples from the Devonian-Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin. *Chem. Geol.* 260, 1–19.

Roy, D.K., Roser, B.P., 2013. Climatic control on the composition of Carboniferous–Permian Gondwana sediments, Khalaspir basin, Bangladesh. *Gondwana Research*. 23, 1163-1171.

Rullkötter, J., Warning, B., Meyers, P.A., Brumsack, H.J., Rinna, J., 2001. Combined organic and inorganic geochemical reconstruction of paleodepositional conditions of a Pliocene sapropel from the eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66, 1969-1986.

Sarkisyan, S.G., in *Origin of authigenic clay minerals and their significance in petroleum geology*, Chagué C., Jones B. and Moretti M. (Eds), Vol. 7, Elsevier, Amsterdam, 1972.

Saraç, C., Demirel, I.H., Şen, Ö., Varol, N., 2004. Geostatistical Simulation of the Total Organic Carbon Values: An Example from Petroleum Source Rocks on the Coastal Area of Western Taurus Region, Turkey. *Petroleum Science and Technology*. Vol. 22, 367-379.

Sáez, R., Moreno, C., González, F., Almodóvar G.R., 2011. Black shales and massive sulfide deposits: casual or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis and Draa Sfar. *Miner Deposita*. 46, 585-614.

Schlanger, S.O., Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., et al., 1986. The Cenomanian–Turonian Anoxic Event I: stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine (^{13}C excursion. In: Brooks, J., Fleet, A. (Eds.), *Marine petroleum source rocks*, Geological Society, London, pp. 371–399, Special Publication 26.

Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. *Geol. Minjb.* 55, 179–184.

Schnetger, B., 1997. Trace element analysis of sediments by HR-ICP-MS using low and medium resolution and different acid digestions. *Fresenius J Anal. Chem.* 359, 468-472.

Shojeb, M.A., Gebretsadik, H.T., Rahmani, O., Ismail, M.S., Ibad, S.M., 2022. Geochemical characteristics of the Silurian-Devonian Kroh black shales, Peninsular Malaysia: An implication for hydrocarbon exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 232, 106891.

Souza, I.V.A.F., Araújo, C.V., Menezes, T.R., Coutinho, L.F.C., Binnotto, R., Spigolon, A.L.D., Fontes, R.A., Santos-Neto, E.V., Rondon, N.D.V.F., Mendonça-Filho, J.G., 2014. Organic and mineral matter changes due to oil generation, saturation and expulsion processes based on artificial maturation experiments. *Geologica Acta*, Vol. 12, 4, 351-362.

Srinivasan, P., Jacobi, D., Atwah, I., Karg, H., Azzouni, A., 2022. Integration of methylthiophene and pyrolysis techniques to determine thermal maturity in sulfur-rich Type II-S source rocks and oils. *Organic Geochemistry*. 163, 104333.

Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*. 39, 611-627.

Suarez-Ruiz, I., Flores, D., Filho, J.G.M., Hackley, C., 2012. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. *International Journal of Coal Geology*.

Şengor, A.M.C., and Yilmaz, Y., 1981, Tethyan Evolution of Turkey: A plate tectonic approach: *Tectonophysics*, v. 75, p. 181-241.

Şenel, M., Kengil, R., Ünverdi, M., et al., 1981. Geology of the southwestern part of the Teke Taurus. *Bull. Min. Res. Explor.* 95/96, 13–43, [In Turkish].

Şenel, M., 1997. Geological map of Turkey at 1/100.000 scale (Antalya-L 11). *Min. Res. Explor. Public.* 8, 15 pp. [In Turkish].

Şenel, M., 1997; 2010. 1/100.000 ölçekli Antalya-O-24 paftası. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*. 7, 1-23.

Tissot, B. P., and D. H. Welte, 1984, *Petroleum formation and occurrence*: New York, Springer-Verlag, 699 p.

Tribovillard, N., Algeo, T.W., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.* 232, 12–32.

Tribovillard, N., Baut-Roumazielles, V., Sionneau, T., Serrano, J.C.M., Riboulleau, A., Baudin, F., 2009. Does a strong pycnocline impact organic-matter preservation and accumulation in an anoxic setting? The case of the Orca Basin, Gulf of Mexico. *C. R. Geoscience.* 341, 1-9.

Van Krevelen, D.W., 1984. Organic geochemistry-old and new. *Org. Chem.* 6, 1-10.

Vandenbroucke, M., Béhar, F., Espitalié, J. (1988) Characterization of sedimentary organic matter by preparative pyrolysis: comparison with Rock-Eval pyrolysis and pyrolysis-gas chromatography techniques. *Energy & Fuels*, 2, 252-258.

Yang, C., Hesse, R. 1991. Clay minerals as indicators of diagenetic and anchimetamorphic grade in an overthrust belt, external domain of southern Canadian Appalachians. *Clay Minerals*, 26, 211-231.

Yang, M., Zuo, Y., Fu, X., Qui, L., Li, W., Zhang, J., Zheng, Z., Zhang, J., 2022. Paleoenvironment of the Lower Ordovician Meitan Formation in the Sichuan Basin and Adjacent Areas, China. *MDPI Minerals*. 12, 75.

Yılmaz, P. O., 1984, Fossil and K-Ar data for the age of the Antalya Complex, SW Turkey, *in* Dixon, J., and Robertson, A.H.F., eds., *Evolution of the Eastern Mediterranean*: London, Blackwell Publications, p. 97-109.

Younes, M.A., *Crude Oil Exploration in the World*, Intech Publishers, Croatia, Chapter 2, **2012**.

Yurtsever, T.Ş., Antalya Napları Kretase Yaşlı Birimlerinin (Batı Toroslar/Türkiye) Hidrokarbon Kaynak Kaya Potansiyelinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2003.

Yurtsever, T.Ş., Tekin, U.K., Demirel, İ.H., 2003. First evidence of the Cenomanian/Turonian boundary event (CTBE) in the Alakırçay Nappe of the Antalya Nappes, southwest Turkey. *Createous Research*. 24, 41-53.

Zhao, N., Ye, J., Yang, B., Zhang, F., Yu, H., Xu, H., Xu, S., Xu, J., Shu, Y., 2021. Depositional paleoenvironment and models of the Eocene lacustrine source rocks in the northern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*. 128, 105015.

Zheng, S., Feng, Q., Tribovillard, N., Servais, T., Zhang, Y., Gao, B., 2020. New Insight into Factors Controlling Organic Matter Distribution in Lower Cambrian Source Rocks: A Study from the Qiongzhusi Formation in South China. *Journal of Earth Science*. Vol. 31, 1, 181-194.

Zou, C., Mao, L., Tan, Z., Zhou, L., Liu, L., 2021. Geochemistry of major and trace elements in sediments from the Lubei Plain, China: Constraints for paleoclimate, paleosalinity, and paleoredox environment. *Journal of Asian Earth Sciences: X*. 6, 100071.

Wang, G., Wang, T.G., Simoneit, B.R.T., Zhang, L., Zhang, X., 2010. Sulfur rich petroleum derived from lacustrine carbonate source rocks in Bohai Bay Basin, East China. *Organic Geochemistry*. 41, 340-354.

Warr, L.N, Mahlmann, R.F., 2015. Recommendations for Kübler index standardization. *Clay Minerals*, Vol. 50, 283-286.

Weaver, C.E., 1690. Possible use of clay minerals in search for oil. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 44, 1505-1518.

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.

Wegwerth, A., Eckert, S., Dellwig, O., Schnetger, B., Severmann, S., Weyer, S., Brüske, A., Kaiser, J., Köster, J., Arz, H.W., Brumsack, H.-J., 2018. Redox evolution during Eemian and Holocene 1401 sapropel formation in the Black Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 489, 249-260.

Wei, W., Algeo, T.J., 2020. Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 287, 341-366.

Welte, D.W., 1972. Petroleum exploration and organic geochemistry. *J. Geochem. Explor.* 1, 117-136.

Wójcik-Tabol, P., Wendorff-Belon, M., Kosakowski, P., Zakrzewski, A., Marynowski, L., 2022. Paleoenvironment, organic matter maturity and the hydrocarbon potential of Menilite shales (Silesian Unit, Polish Outer Carpathians) – Organic and inorganic geochemical proxies. *Marine and Petroleum Geology*. 142, 105767.