

İlgın (Konya KB'sı) sahası miyosen yaşlı bitümlü kilttaşlarında silisyum'un kaynak incelemesi

Source investigation of silicon in miocene aged bituminous claystones of İlgın (NW of Konya) area

Ali SARI^{1*}, Kemal ISMAYILZADA², Elif AKISKA¹, Fuat EROL³

¹Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye.
sari@eng.ankara.edu.tr, egunen@eng.ankara.edu.tr

²Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
kamalzadaoil@gmail.com

³Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
fuaterol18@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 05.02.2024
Kabul Tarihi/Accepted: 09.09.2024

Düzeltilme Tarihi/Revision: 21.07.2024

doi: 10.5505/pajes.2024.44349
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

İlgın sahasındaki organik maddece zengin (%TOC, ortalama 31,24) olan bitümlü kilttaşları üst kömür tabakasının üzerinde yer alır. Bitümlü kayaçlardaki organik madde zenginliği üst su kolonundaki biyolojik üretkenliğin bir göstergesidir. Sedimanter kayaçlardaki kuvars (SiO₂) hem detritik, hem de biyolojik kaynaklı olabilir. Detritik kuvars (SiO₂) silttaşları ve kumtaşlarındaki kuvars minerali ile ilişkili olup, organik madde korunumu ve zenginleşmesi için olumsuzluk teşkil eder. Biyolojik silisyum (SiO₂) ise üst su kolonundaki planktonik canlılar için bir besin maddesi olan P ile birlikte biyolojik üretkenliğin bir göstergesidir. İlgın sahası bitümlü kilttaşı örneklerinde Si/Al; Zr/Nb ve Ti/Al'dan farklı bir trend izlemektedir. İncelenen örneklerde, SiO₂'in Zr ile çok zayıf (r= 0,1148) ve Al ile de zayıf korelasyon (r= 0,290117) ilişkisi vardır. Bitümlü kilttaşı örneklerinde Si/Zr oranı (1,49-12,32) ortalaması: 5,71'dir; bu oran PAAS standardına göre (Si/Zr oranı 0,31) oldukça yüksektir. Ayrıca, örneklerdeki P/Al ile Si/Zr oranının yakın ilişkisi ve benzer artış eğilimleri, kayaçlardaki Silis'in kaynağının biyolojik olduğunu ve gölün üst su sütununda biyolojik verimliliğin de oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: İlgın sahası, Bitümlü kilttaşı, Biyolojik üretkenlik, Biyolojik silisyum

Abstract

Bituminous claystones in the İlgın area, which are rich in organic matter (%TOC, average 31.24), are located above the upper coal layer. The abundance of organic matter in bituminous rocks serves as an indicator of biological productivity within the upper water column. Quartz (SiO₂) in sedimentary rocks can be originated from both detrital and biological origin. Detrital quartz (SiO₂) is associated with the quartz mineral found in siltstones and sandstones, posing a detrimental impact on the preservation and enrichment of organic matter. Biological silica (SiO₂) serves an indicator of biological productivity, along with a presence of phosphorus (P), which acts a nutrient for planktonic organisms inhabiting the upper water column. In bituminous claystone samples from the İlgın area, the Si/Al demonstrates a different trend compared to Zr/Nb and Ti/Al. In the examined samples, SiO₂ exhibits a very weak correlation with Zr (r = 0.1148) and a weak correlation with Al (r = 0.290117). The average Si/Zr ratio (1.49-12.32) in bituminous claystone samples is 5.71; This ratio is significantly exceeds the PAAS standard (Si/Zr ratio 0.31). In addition, the close relationship between P/Al and Si/Zr ratios in the samples, as well as similar increasing trends suggest that the source of Silica in the rocks is biological, indicating notably high biological productivity within the upper water column of the lake.

Keywords: İlgın field, Bituminous claystone, Biological productivity, Biological silica

1 Giriş

İnceleme alanı Konya ilinin kuzeybatısında bulunan İlgın kömür havzasında yer almakta olup (Şekil 1), havzada kömürlerin alt damar ve üst damar olarak iki ana tabaka şeklinde çökeldiği görülmektedir. Organik maddece zengin olan bitümlü kilttaşları sahada üst kömür tabakasının oluşumunun tamamlamasından sonra derinleşen göl ortamında çökelmiştir. İlgın kömürlerinin göl kenarında bulunan bataklık ortamında ve yarı tropikal iklim koşullarında geliştiği önerilmiş ve fosil içeriklerine göre de yaşının Orta Miyosen (Orta Serravaliyen) olduğunu tespit edilmiştir [1].

Araştırmacılar, İlgın sahası kömürlerinin ve kömürlerle ilişkili olan killerin köken ve ortamsal yorumlamalarında kömür oluşumu sırasında ortamın zaman zaman tatlı, zaman zaman da

acı su karakterine sahip olduğunu ancak kömür oluşumu sonrasında gölün tamamen acı su özelliği kazandığını belirtmişlerdir [2]. İlgın sahası bitümlü kilttaşı örneklerinde yapılan paleo-tuzluluk incelemelerinde de Sr/Ba (1,32 - 5,24) oranı ortalama 2,870 olup, bitümlü kilttaşı örneklerinin çökelişi esnasında göl suyunun tamamen tuzlu olduğu belirlenmiştir [3].

Bu makalede kullanılan stratigrafik istif "General Topics in Geology and Earth Sciences 1 (Chapter II)" [4] kitap bölümünden alınmıştır. İnceleme alanında stratigrafik olarak Paleozoyik temel üzerindeki Mesozoyik yaşlı birimler açılı uyumsuz olarak alttan üste doğru şu şekilde sıralanır [5]; en alta Alt Triyas yaşlı fillit, metakumtaşı ve metakonglomeralardan oluşan Bahçecik formasyonu ile yine aynı yaşlı sarımsı-pembemsi renklere sahip metakumtaşı-

*Yazışılan yazar/Corresponding author

1 Materyal ve Metot

Çalışma materyalini açık ocak şeklinde işletilen Ilgın (Konya KB'sı) kömür yataklarının bulunduğu sahada, linyit tabakalarının üzerinde yer alan organik madde içerikleri oldukça yüksek bitümlü kilitaşı seviyelerinden tabandan tavana kadar sistematik şekilde alınan kayaç örnekleri oluşturur. Alınan bitümlü kilitaşı örneklerinin Majör (ana) ve Minör element analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM laboratuvarında ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) model cihaz kullanılarak, Piroliz analizleri (%TOC analizi) ise TPAO Ar-Ge Merkezi Müdürlüğü laboratuvarlarında Rock Eval VI cihazı ile IFP 160000 standardı kullanılarak yapılmıştır.

2 Jeokimyasal İncelemeler

Bu çalışmada, Ilgın (Konya KB'sı) kömür havzasındaki Miyosen yaşlı Harmanyazı Formasyonu'na ait bitümlü kilitaşlarının tabandan tavana kadar en iyi görüldüğü yer olan Ilgın açık kömür ocağında bir adet Ölçülü Stratigrafik Kesit alınmıştır. Bu çalışmadaki amaca uygun olarak tabandaki linyit kömürü seviyesinden başlayarak tavana kadar sistematik olarak organik madde içerikleri oldukça yüksek olan bitümlü kilitaşlarından 14 adet örnekleme yapılmıştır (Şekil 4).

ÖRNEK ADI	KALINLIK (m)	LİTOLOJİK BİRİM
KI-14	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-13	30 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-12	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-11	20 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-10	25 cm	Bitümlü Kilitaşı
-	4 cm	Kilitaşı
KI-9	10 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-8	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-7	100 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-6	20 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-5	20 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-4	200 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-3	100 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-2	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-1 Ara Linyit	50 cm	Linyit
KI-1	50 cm	Bitümlü Kilitaşı
KI-1 Alt Linyit	1000 cm	Linyit

- ölçeksiz -

Şekil 4. Harmanyazı Formasyonuna ait ölçülmüş stratigrafik kesit.

Figure 4. Measured stratigraphic section of the Harmanyazı formation [5].

Bu çalışmada Jeokimyasal yönden incelenen Miyosen yaşlı Harmanyazı Formasyonuna ait ölçülmüş stratigrafik kesitten derlenen kömürler ile bitümlü kilitaşı örneklerine ait ana ve iz elementler ile %TOC analiz sonuçları da Çizelge 1'de verilmiştir.

Ana besin maddelerinden özellikle fosfor'un anoksik koşullar altında geri dönüştürülmesi üst su kolonundaki biyolojik üretkenlik üzerinde olumlu bir etki sağlayabilir [14]. Özellikle, fosfor mikrobiyal remineralizasyon sırasında genellikle organik maddeden salınırken, demir-oksihidroksit minerallerinin indirgeyici şartlarda çözünmesi sırasında da adsorbe edilmiş fosfor da çözeltiye salınır [15-18]. Bunun bir örneği, Doğu Afrika'da önemli bir tuzluluk derecesine sahip olan Kivu Gölü'dür. Gölün dip sularında ~70 mg/L'lik bir fosfor konsantrasyonu vardır, bu da önemli miktarda alg çoğalmasına ve göl çökeltilerinde ağırlıkça ~%15'e varan organik karbon içeriğine neden olur [19]. Fosforunun bu geri dönüşümünden etkilendiği varsayılan Antik göller için, tipik karbonat lamine tuzlu gölsel bitümlü şeyller Doğu Çin'deki Bohai Havzası'ndaki Shahejie Formasyonu'nda görülmektedir [20, 21].

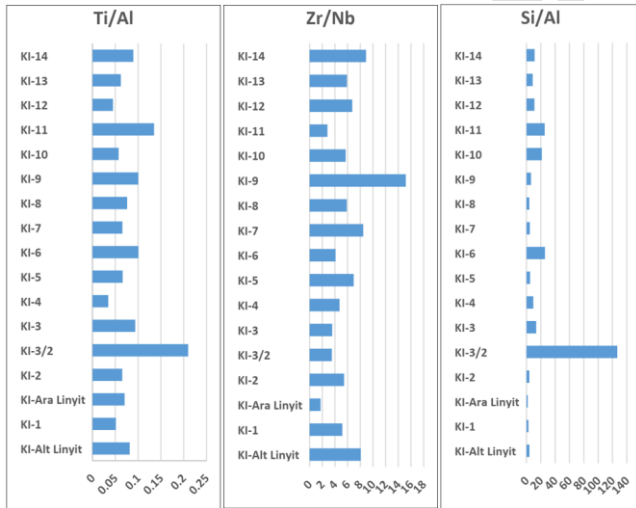
Kil içeriği yüksek çamurtaşlarındaki detritik girdiyi değerlendirmek ve Kuvars/Kil içeriğini temsil etmek için genel olarak Si/Al oranı kullanılır. İncelenen kayaçta detritik girdi göstergesi olan Alüminyum'da bir azalma varken Si/Al oranındaki bir artış biyojenik silis içeriğindeki bir artışa işaret etmektedir. Böyle durumlarda kayaçtaki yüksek Si içerikleri sucul ortamlarda silisli sünger derivasyonlarına ve radyolaryalara [22] veya diyatome türü fitoplankton algere bağlı olabilir. Kayaçtaki biyojenik silika ve organik madde zenginliği, göl/denizin yüzey sularında yüksek biyolojik üretkenliğin yaşandığını gösterir. Kayaç içerisindeki silika bolluğu diyatome, radyolarya ve sünger spiküllerinden türeyebilir [23-25]. Detritik veya biyojenik kaynaklardan gelen silis çamurtaşlarına olan göreceli katkısı silisyum konsantrasyonlarının zirkonyum'a normalleştirilmesi ile de incelenebilir. Pelajik tortullara katılan zirkon'un en önemli kaynağı detritik materyalden olup, böylece silisyum'u Zirkonyum'a normalleştirmek, değişken karasal girdinin bu çökeltilere olan etkisini ortadan kaldırmaktadır [26]. Zirkonyum (Zr) genel olarak karasal girdi ve "silt büyüklüğünün bolluğu" için bir gösterge olarak kullanılır. Zirkon sadece magmatik işlemlerle oluşan ZrSiO₄'larda bulunur. Zirkon, genellikle atmosferik hava koşullarına maruz kalmış kayaçlardan türeyen yoğun, erozyona dirençli bir mineral içinde bulunur, dolayısıyla bu da çeşitli kaynaklardan gelen karasal girdilerin göstergesidir. Yüksek Zr değerleri daha yüksek bir karasal girdiyi belirtmek için kullanılabilir [27] ve bu nedenle yüksek Zr değerleri detritik ve düşük Zr değerleri de biyojenik silika arasında ayırım yapmakta kullanılır. Bu nedenle yüksek Zr değerleri, genellikle çok düşük %TOC değerlerine sahip olan ve petrol kaynak kaya özelliği taşımayan çamurtaşlarıyla ilişkilidir. PAAS'ın (Post Archean Australian Shale) Si / Zr oranı 0.31'dir. İncelenen Ilgın sahası bitümlü şeyllerinde hesaplanan Si/Zr oranı (1,49-12,32) ortalama 5.71 olup, bu durum Ilgın sahası bitümlü kilitaşlarının çökelişi esnasında üst su kolonu biyolojik verimliliğinin oldukça yüksek olduğunu ve kayaçlar içerisindeki Silis'in de biyolojik kaynaktan türetildiğine işaret edebilir. Zirkon ve silis genellikle detritik kaynaklı silt boyutlu taneler (zirkon ve kuvars) ile ilişkilidir. Bu nedenle; Zr/Nb ve Si/Al oranları da çamurtaşlarının tane büyüklüğü için bir temsilci olarak kullanılabilir [28]. Ti/Al kullanımı da sisteme detritik kaynak girişinin başka bir ifadesidir. Ilgın sahası bitümlü kilitaşı

örneklerinde Zr/Nb ve Ti/Al arasındaki uyumlu ilişki çökelme ortamına detritik/karasal malzemenin girdiğini gösterirken, Si/Al'un Zr/Nb ve Ti/Al'dan farklı bir trend izlemesi ise

incelenen örneklerde silisyum'un kökeninin kuvars olmayıp, biyojenik kökenli olduğuna işaret etmektedir (Şekil 5a).

Çizelge 1. Harmanyazı Formasyonu bitümlü kilitaşı örneklerine ait TOC, ana ve iz element sonuçları (TOC %, ana ve iz elementler ppm).

Örn. No	TOC %	Si ppm	SiO ₂ ppm	P ppm	Al ppm	Zr ppm	Ti ppm	Nb ppm	Si/Al	Zr/Nb	Ti/Al	Zr/Nb	P/Al	Si/Zr
KI-14	14,52	55858,9	11,95	408,4	4927,7	31,2	441,2	3,5	11,333	8,91	0,09	8,91	0,08	1790,35
KI-13	34,32	141855,9	30,35	540,6	16355,3	50,7	1017,3	8,6	8,673	5,90	0,06	5,90	0,03	2797,95
KI-12	21,00	152372,4	32,6	418,0	13804,1	33	620,4	4,9	11,038	6,73	0,05	6,73	0,03	4617,35
KI-11	41,52	113578,2	24,3	398,4	4472,5	16,9	603,6	6,0	25,394	2,82	0,14	2,82	0,09	6720,60
KI-10	26,50	197756,9	42,31	335,1	9246,8	30,2	529,9	5,3	21,386	5,70	0,06	5,70	0,04	6548,24
KI-9	23,33	87964,6	18,82	360,4	14058,2	48,6	1411,8	3,2	6,257	15,19	0,10	15,19	0,03	1809,97
KI-8	37,69	132928,6	28,44	373,9	33642,3	73,4	2556,8	12,5	3,951	5,87	0,08	5,87	0,01	1811,02
KI-7	44,44	114139,1	24,42	289,3	24474,8	50,8	1606,0	6,0	4,663	8,47	0,07	8,47	0,01	2246,83
KI-6	16,29	227390,1	48,65	434,6	8839,3	23,4	890,25	5,7	25,724	4,11	0,10	4,11	0,05	9717,53
KI-5	40,99	45758,4	9,79	847,9	9093,3	17,4	601,8	2,5	5,032	6,96	0,07	6,96	0,09	2629,80
KI-4	28,93	294181,6	62,94	398,8	31054,0	36,9	1074,9	7,8	9,473	4,73	0,04	4,73	0,01	7972,40
KI-3	37,12	65940,7	14,10	284,5	4885,4	20,7	458,0	5,8	13,497	3,57	0,09	3,57	0,06	3185,55
KI-3/2	34,51	177425,0	37,96	263,1	1400,5	14,4	293,7	4,1	126,68	3,51	0,21	3,51	0,19	12321,18
KI-2	31,07	48950,8	10,47	401,9	12353,8	32,7	806,3	6,0	3,962	5,45	0,07	5,45	0,03	1496,97
Ara Linyit	51,19	9296,5	1,989	211,2	5213,6	8,5	366,8	4,9	1,78	1,74	0,07	1,74	0,04	1093,72
KI -1	36,41	50105,2	10,72	405,8	18504,3	15	949,6	2,9	2,71	5,17	0,05	5,17	0,02	3340,35
Alt Linyit	47,26	25562,1	5,469	120,8	6266,9	29,9	511,3	3,7	4,08	8,08	0,08	8,08	0,02	854,92



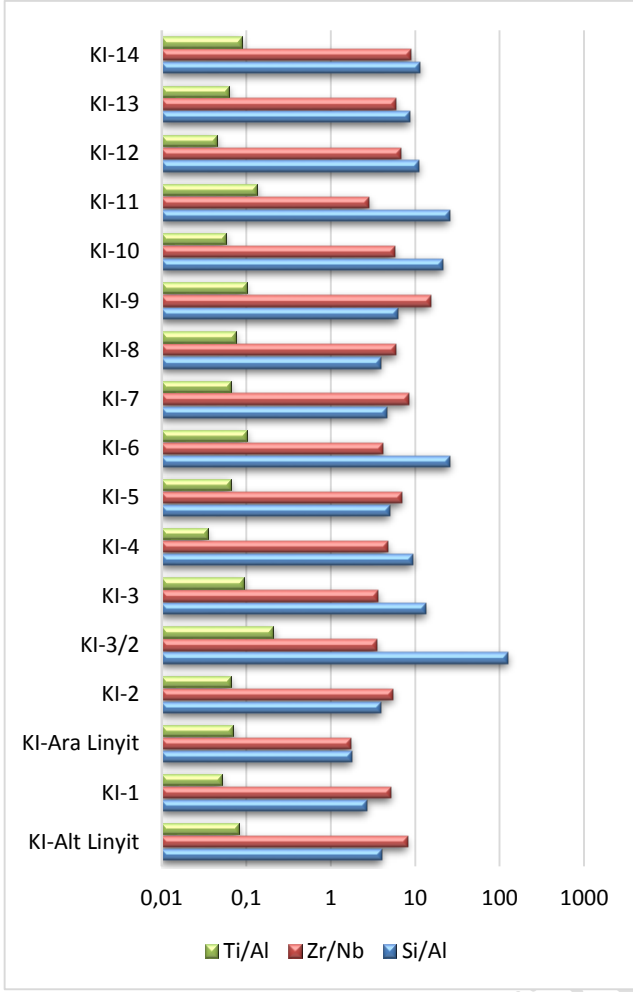
Şekil 5a. İlgin sahası bitümlü kilitaşı örneklerinde Ti/Al, Zr/Nb ve Si/Al arasındaki ilişki.

Figure 5a. The relationship between Ti/Al, Zr/Nb and Si/Al in bituminous claystone samples from the İlgin area.

İlgin sahası bitümlü kilitaşı örneklerinde Ti/Al, Zr/Nb ve Si/Al dağılımı incelendiğinde detritik girdiyi gösteren Ti/Al ve Zr/Nb oranlarının yüksek olduğu örneklerde Si/Al değerlerinin düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5a). Ti/Al ve Zr/Nb grafikleri tane büyüklüğü göstergesi için de kullanılabilir ve bunların yüksek değerleri sistemde artan kırıntılı materyal girdisine işaret eder. Ti/Al ve Zr/Nb oranlarının çok düşük olduğu örneklerde ise tam tersine çok yüksek Si/Al değerlerinin görülmesi, incelenen bitümlü kilitaşı örneklerindeki silisyumun kökeninin detritik (kuvars) kaynaklı olmadığını ve kaynağının biyojenik olduğunu gösterir (Şekil 5b).

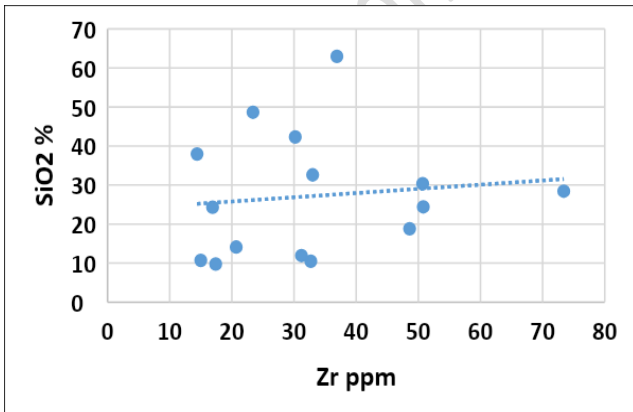
Mineral zirkon, silt boyutlu karasal girdiler için ideal bir göstergedir ve zirkon elementi ile ilişkilidir, SiO₂ ise killi çamurtaşlarında detritik veya biyojenik kuvarsa karşılık gelir. Bu nedenle, detritik ve biyojenik kuvarlar, zirkonyuma karşı SiO₂ korelasyon diyagramında kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.

Eğer Si elementi Al ile kuvvetli/çok kuvvetli korelasyon ilişkiliyse, Si muhtemelen detritik kaynaklıdır ve kayanda kil fraksiyonuyla birlikte bulunmaktadır [29]. Aksine, Si ve Al çok zayıf bir korelasyona sahipse, Si muhtemelen köken olarak biyojenik kaynaklıdır ve otojeniktir. İlgin sahası bitümlü kilitaşı örneklerinde zirkonyuma karşılık SiO₂ korelasyon ilişkisi de incelenmiştir. Zirkonyumun detritik bir element olması ve SiO₂'in Zr ile çok zayıf (r= 0,11) korelasyon ilişkisinin bulunması, incelenen örneklerdeki silisyum'un çoğunlukla biyojenik kaynakla ilişkili olduğuna işaret eder (Şekil 6).



Şekil 5b. Ilgın sahası bitümlü kiltası örneklerinde Ti/Al, Zr/Nb ve Si/Al dağılımı.

Figure 5b. Ti/Al, Zr/Nb and Si/Al distribution in bituminous claystone samples from Ilgın area.

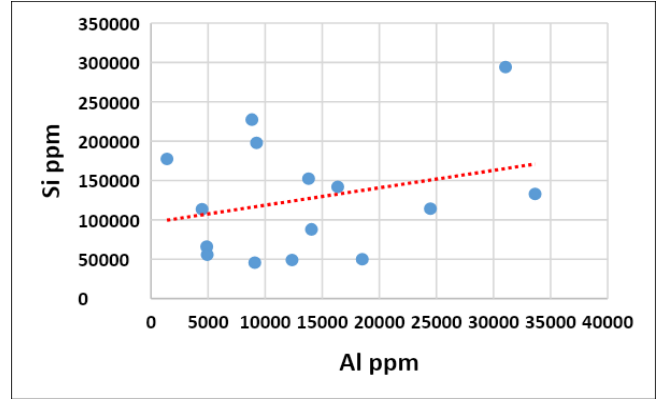


Şekil 6. Silika'nın (SiO₂) Zirkon (Zr) ile korelasyon ilişkisi.

Figure 6. Correlation of Silica (SiO₂) with Zircon (Zr).

İlgın sahası örneklerinde, SiO₂'deki göreceli artış ve Al (doğrusal olmayan ilişki) oranındaki azalma, Si ve Al arasındaki zayıf korelasyon ($r=0,29$) ilişkisi (Şekil 7), bitümlü kiltası

örneklerindeki silikanın önemli bir bölümünün biyojenik kaynaklı olduğunu ve silisyum taşıyan organizmalardan türetildiğini, silikanın çok az bir kısmının ise kil fraksiyonunda bulunduğunu desteklemektedir.



Şekil 7. Alüminyum (Al)'un Silisyum'a (Si) korelasyon ilişkisi.

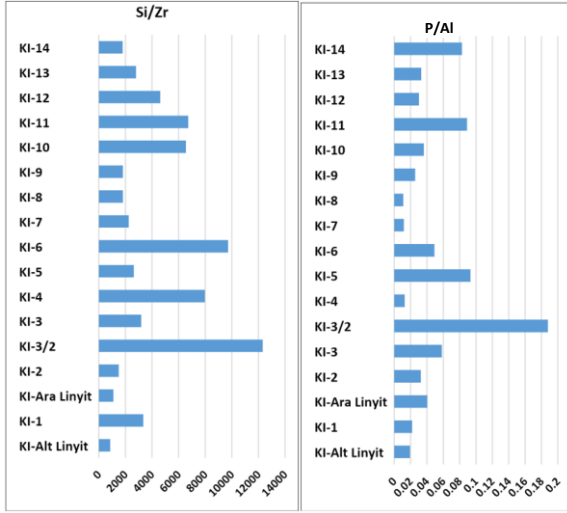
Figure 7. Correlation of Aluminum (Al) to Silicon (Si).

3 Tartışma

Şayet, killi çamurtaşlarındaki Si köken olarak biyojenik kaynaklı ise bu durumda ya sucul ortamlarda silis kavkılı radyolaryya türü canlılardan, sünger spiküllerinden ya da diyatome gibi silis kavkılı fitoplankton algal canlılardan türer [23-25]. Fosfor (P) sucul ortamlarda canlılar için temel bir besin maddesi olarak kabul edilir ve su sistemlerindeki biyolojik verimliliği gösterebilir [30-34]. Bu nedenle jeolojik zaman içerisinde denizlerde nihai sınırlayıcı besin maddesinin P olduğuna, dolayısıyla da okyanuslardaki çözünmüş P miktarındaki önemli bir azalmanın denizlerde canlı hayatının üretkenliğinde önemli bir düşüşe yol açacağına inanılmaktadır [35]. Fosfor birçok metabolik süreçte temel bir rol oynar ve çökelti suyu ara yüzünün altındaki oksik, suboksik ve anoksik bakteriyel bozunma sırasında ayrılan organik maddeden PO₄³⁻ olarak salınır [13]. Bu nedenle, gölsel çökel ortamının üst su kolonundaki fitoplankton algler için besin maddesi olan çözünmüş haldeki fosfat ve nitratların bolluğu ve çözünmüş oksijen varlığında diyatome türü fitoplankton algler son derece fazla çoğalırlar. Fakat, aşırı alg üremesi sudaki P ve N gibi besin elementlerinin yanında çözünmüş oksijenin de süratli bir şekilde tüketilmesine ve sonuç olarak da fitoplankton alglerin kitlesel ölümlerine, H₂S'ce zengin koşullarda olan tabanda da sapropelik çamurların oluşmasına yol açar. Bu nedenle organik maddece zengin bitümlü kayaçlardaki biyolojik kavkı kaynaklı Si ve planktonik canlılar için bir besin maddesi olan fosfor ilişkisi gölün üst su kolonundaki paleo-üretkenlik göstergesi olarak değerlendirilebilir. Pelajik çökeltilerdeki Zirkonyum'un önemli miktarda tek kaynağı karasal materyaldir, dolayısıyla silisyum'u zirkonyum'a normalleştirerek, bu çökeltilere değişken karasal girdinin etkisini ortadan kaldırır [26]. Bundan dolayı, Si/Zr ve P/Al değerleri arasında muhtemel bir korelasyonun olması durumunda incelenen örneklerde P (toplam) zenginleşmeleri ile Si/Zr oranlarının çakışan noktaları yüksek paleo-üretkenliği yansıtmaktadır.

Genel olarak, herhangi bir kayaçtaki Si/Zr oranı, PAAS standardına (Si/Zr oranı 0.31) göre zenginleşme gösterirse, bu durumda silisyum'un biyojenik bir kaynaktan türetildiği ve silisyum'un P (toplam) zenginleşmeleri ile de uyumlu olduğu ifade edilebilir [26, 36]. İncelenen Ilgın sahası bitümlü kiltası

örneklerinde Si/Zr oranı (1,49-12,32) ortalama 5,71'dir ve bu oran PAAS standardına (Si/Zr oranı 0.31) göre oldukça yüksek olup, örneklerdeki P/Al ve Si/Zr'nun yakın ilişkisi ve benzer artış trendleri göstermesi de bize gölün üst su kolonundaki biyolojik verimliliğinin oldukça yüksek olduğuna işaret eder (Şekil 8). Bu yüksek biyolojik üretkenlik aynı zamanda bitümlü kiltaşlarının niçin çok yüksek organik madde (%TOC %14,52-44,44; ortalama 31.24) içeriğine sahip olduğunun da bir göstergesidir (Çizelge 1).

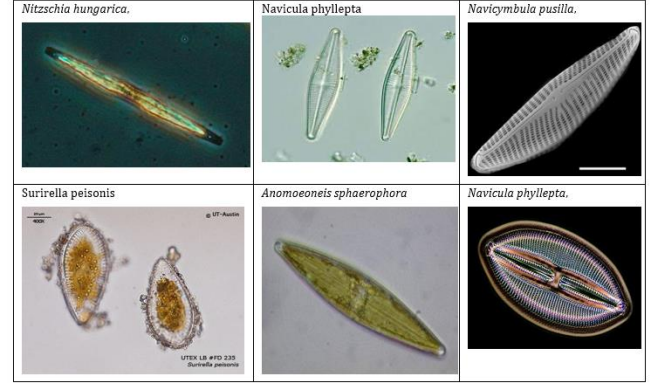


Şekil 8. İlgın sahası bitümlü kayaçlardaki Si/Zr ve P/Al ilişkisi.

Figure 8. Si/Zr and P/Al relationship in bituminous rocks of Ilgın area.

İlgın sahası bitümlü kiltaş örneklerinde Sr/Cu (ortalama 37,10), Th/U (ortalama 0,34), Rb/Sr (ortalama 0,106) ve Sr/Ba (ortalama 3,20) parametreleri bitümlü kiltaş çökeliği sırasında İlgın havzasında hüküm süren paleo-iklimin oldukça sıcak ve kurak olduğuna işaret etmektedir [48]. İncelenen bitümlü kiltaş örneklerinde Sr/Ba'a göre yapılan paleo-tuzluluk incelemelerinde Sr/Ba (1,32 - 5,24) oranı ortalama 2,87 olup, bu değer paleo-iklim verileri ile uyum içerisinde olup örneklerin çökeliği sırasında göl suyunun oldukça tuzlu olduğunu göstermektedir [3]. Dolayısıyla tuzlu göl ortamlarında yaşayan canlı türlerinden olan diyatome türü fitoplankton algler, killi çamurtaşlarında en bol bulunan biyolojik mikrofosillerden biridir. Diyatome'ler mikroskobik alglerin bir grubudur ve altın-kahverengi pigmentasyonları ve biyolojik olarak üretilen biyojenik opalin silikadan yapılmış bir hücre duvarına sahip olmaları ile karakterize edilir. Diyatome'ler göl suyunun paleo-tuzluluk seviyelerini anlamak için en yaygın kullanılan paleo gösterge grubu olmuştur. Opalin silikadan yapıldıkları için diyatome hücre duvarları kırılmaya ve çözülmeye karşı oldukça dirençlidir [37]. Birçok bilimsel çalışmada diyatome'ler paleo-tuzluluk göstergeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır, diyatome'ler tuzlu göllerde de farklı taksonomik bileşimlerde ortaya çıkarlar [38, 39]. Tuzlu göllerde yaşayan diyatome taksonları kesinlikle geniş tolerans aralıklarına sahip olup, dolayısıyla tuzluluktaki büyük dalgalanmalara bile dayanabilmektedirler [40]. Tuzlu göllerde yaşayan en tipik diyatome taksonlarından bazıları: *Navicula salinicola*, *Navicula phyllepta*, *Campylodiscus clypeus*, *Anomooneis sphaerophora*, *Navicula phyllepta*, *Navicymbula pusilla*, *Synedra pulchella*, *Nitzschia hungarica* ve *Surirella*

peisonis'dir (Şekil 9) [41-47]. Silis yapıları plaklarla örtülü olan bu canlılar öldükleri zaman organik kısımları kayacın %TOC kısmına katılırken, kavkılarındaki bu silis plaklar da dibe çökerek bitümlü kayaçların bileşimine katılırlar.



Şekil 9. Tuzlu göllerde bulunan en tipik diyatome taksonlarından bazıları.

Figure 9. Some of the most typical diatom taxa found in saline lakes.

Diyatome'ler gibi radyolarya'ların da kabukları genellikle silisyum'dan ibarettir. Ancak, radyolarya'lar denizel planktonların bir parçasıdır ve sığ denizler, körfezler, fiyortlar vb dahil olmak üzere tüm denizel ortamlarda bulunurlar. Şayet İlgın sahasında bitümlü kiltaş çökeliği esnasında ender de olsa gölün üst su kolonunda radyolarya'ların varlığı mevcut ise bu durumda yine biyojenik silis'deki bir artışı destekler. İlgın sahasında incelenen bitümlü kiltaş örneklerindeki Si ve Al arasında zayıf korelasyon ($r=0,290$) ilişkisi vardır (Şekil 7). Yine, detritik/kırıntılı gösterge olan Ti/Al ve Zr/Nb oranlarının çok düşük olduğu örneklerde çok yüksek Si/Al değerlerinin görülmesi, incelenen örneklerdeki silisyum'un çok az bir kısmının kil fraksiyonunda olduğunu, detritik (kuvars) olmadığını, çok önemli bir kısmının biyojenik kaynaklı olduğunu göstermektedir (Şekil 5a, b). İncelenen bitümlü kiltaş örneklerinde belirlenmiş olan çok yüksek miktarlardaki organik madde içerikleri de (%TOC 14,52 - 44,44; ortalama 31,24) bu görüşü desteklemekte olup diyatome'ler öldükten sonra organik kısımları kayacın organik madde miktarını oluştururken, kavkılarındaki silisyum plakları ise kayaç bileşimine katılmıştır.

4 Sonuçlar

İlgın (Konya KB'sı) havzasında bitümlü killi kayaçların çökeliği sırasında etkili olan sıcak-kurak iklim ile birlikte göl suyunun güçlü bir şekilde tuzlanması gerçekleşmiştir. Tuzlu göl suyu şartlarında sudaki yüksek orandaki fosfor ve azot gibi besin elementleri yanında çözülmüş oksijen bolluğu gölde diyatome türü alglerin üretkenliklerinin artmasına ve çoğalmalarına yol açmıştır. Ancak, diyatome türü alglerin aşırı çoğalmaları yaşamları için temel ihtiyaç maddeleri olan P'un ve oksijenin suda hızlı bir şekilde tükenmesine ve sonuç olarak da alglerin kitlesel ölümlerine neden olmuştur. Göl suyundaki çözülmüş olan oksijen'in algal mikrobiyal solunum tarafından hızla tüketilmesi gölün daha derin suların da organik maddenin korunması için uygun olan anoksik şartları oluşturmuştur. Bu koşullar altında İlgın (Konya KB'sı) havzasında organik maddeye çok zengin olan bitümlü kiltaşlarının çökeliği gerçekleşmiştir. Bu çalışmada plankton türü algler için besin

maddesi element olan fosfor ile biyojenik kaynağı işaret eden Si verileri arasında uyumlu bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Bu ilişki, Ilgın havzasında bitümlü kilitaşı çökeli mi esnasında gölün üst su kolonunun besin maddesi element olan fosfor'ca zengin olduğunu ve göl yüzeyinde Si kavkılı diyatome türü fitoplankton alglerin biyolojik üretkenliğinin çok arttığını göstermektedir. Gölün üst su kolonunda diyatomelerde görülen yüksek biyolojik üretkenlik ise bitümlü kilitaşı örneklerinin %TOC değerlerinin oldukça yüksek (%14,52-44,44) ortalama 31,24 olmasıyla ilişkilidir.

5 Conclusions

During the deposition of bituminous clay rocks in the Ilgın (NW Konya) basin, a strong salinization of the lake water occurred with the hot-arid climate. Under saline lake water conditions, the high levels of nutrients such as phosphorus and nitrogen in the water, as well as the abundance of dissolved oxygen, led to increased productivity and proliferation of diatom algae in the lake. However, the overgrowth of diatom algae caused a rapid depletion of P and oxygen in the water, which are essential nutrients for their survival, and consequently caused mass mortality of the algae. The rapid consumption of dissolved oxygen in the lake water by algal microbial respiration created anoxic conditions suitable for the preservation of organic matter in the deeper waters of the lake. Under these conditions, bituminous claystones rich in organic matter were deposited in the Ilgın (NW Konya) basin. In this study, it was determined that there is a compatible relationship between phosphorus, which is a nutrient element for plankton algae, and Si data indicating a biogenic source. This relationship indicates that the upper water column of the lake was rich in phosphorus, a nutrient element, during the deposition of bituminous claystone in the Ilgın basin and the biological productivity of diatom-type phytoplankton algae with Si cavities on the lake surface increased significantly. The high biological productivity observed in diatoms in the upper water column of the lake is related to the high %TOC values of the bituminous claystone samples (14.52-44.44%) with an average of 31.24.

6 Teşekkür

7 Yazar katkı beyanı

Yazar 1: Çalışmayı planlamış, tasarlamış, veri toplanmasına yardımcı olmuş, verileri yorumlamış ve makalenin yazılmasına katkıda bulunmuştur. Yazar 2: Çalışma hakkında verileri toplamış, analiz etmiş, yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur. Yazar 3: Sonuçları yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur. Yazar 4: Sonuçları yorumlamış ve makalenin yazımına katkıda bulunmuştur.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

9 Kaynaklar

[1] Karayığit AI, Akgün F, Gayer RA, Temel A. "Quality, Palynology, and Paleoenvironmental Interpretation of the Ilgın Lignite, Turkey". *International Journal of Coal Geology*, 38, 219-236, 1999.

- [2] Çelik M, Temel A. "Ilgın (Konya) Kömürlerinin Tabanında Bulunan Killerin Kökeni". *A. Suat Erk Jeoloji Sempozyumu Bildirileri*, 277-281, 1993.
- [3] Sarı A, İsmayılzade K, Akıska E, Erol, F. "Ilgın (Konya) bitümlü kilitaşı çökeli mi havzasında paleo-tuzluluk incelemeleri: Diyatome türü alglerle tuzluluk arasındaki ilişki". *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, (baskıda), 2024.
- [4] Sarı A, İsmayılzade K, Pehlivanlı BY, Erol F. "The Relationship between Depositional Processes and Biological Productivity of Bituminous Claystones: Ilgın (Konya) Field". *General Topics in Geology and Earth Sciences 1*. Chapter II, 23-40, 2023.
- [5] Hüseyinca MY, Eren Y. "Ilgın (Konya) kuzeyinin stratigrafisi ve tektonik evrimi". *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23, 1-2, 2007.
- [6] Cutter EG. "Plant Anatomy. Part 1 Cells and Tissues (2nd ed.)". London: Edward Arnold. ISBN 978 0-7131-2639-6. 1978.
- [7] Schieber J, Krinsley D, Riciputi L. "Diagenetic origin of quartz silt in mudstones and implications for silica cycling". *Nature*, 406, 981-985. 2000.
- [8] Schieber J, Zimmerle W, Sethi P. "Shales and Mudstones (vol. 1 & 2)" Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. 1998.
- [9] Bohacs KM. *Contrasting expressions of depositional sequences in mudrocks from marine to non-marine environs*, in Schieber, J., et al., eds., *Basin studies, sedimentology, and paleontology; Volume 1: Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, p. 33-78. 1998.*
- [10] Ratcliffe KT, Wright AM, Spain DR. "Unconventional methods for unconventional plays: Using elemental data to understand shale resource plays". *Pet. Explor. Soc. Aust. News Res.* 117, 50-54. 2012.
- [11] Pearce TJ, Jarvis I. "Applications of Geochemical Data to Modelling Sediment Dispersal Patterns in Distal Turbidites: Late Quaternary of the Madeira Abyssal Plain". *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 1112-1129, 1992.
- [12] Pearce TJ, Besly BM, Wray DS, Wright DK. "Chemostratigraphy: A Method to Improve Interwell Correlation in Barren Sequences - A Case Study Using Onshore Duckmantian/Stephanian sequences (West Midlands, U.K.)". *Sedimentary Geology*, 124, 197-220, 1999.
- [13] Tribouvalard, N, Algeo, T, Lyons, T, Riboulleau, A. "Trace metals as paleoredox and paleoproductivity: An update". *Chemical Geology*, 232, 1232. 2006.
- [14] Sageman BB, Murphy AE, Werne JP, Ver Straeten CA, Hollander DJ, Lyons TW. "A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin". *Chemical Geology*, 195, 229-273, 2003.
- [15] Slomp CP, Epping EHG, Helder W, Van Raaphorst W. "Kuzey Atlantik kıtasal platform çökeltlerinde otijenik apatit oluşumunda demire bağlı fosforun anahtar rolü" *Journal of Marine Research*, 54, 1179 -1205, 1996.
- [16] Slomp CP, Van der Gaast SJ, Van Raaphorst W. "Kuzey Denizi çökeltilerindeki zayıf kristalli demir oksitler tarafından fosfor bağlanması". *Marine Chemistry*, 52, 55 - 73, 1996.
- [17] Anschutz P, Turner JS, Blanc G. "The development of layering, fluxes through double-diffusive interfaces, and location of hydrothermal sources of brines in the Atlantis

- II Deep: Red Sea". *Journal of Geophysical Research*, 103, 27809-27819, 1998.
- [18] Xiong X, Wang Q, Wang S, Zhang J, Liu T, Guo L, Yu Y, Lin JD. "Mapping the molecular signatures of diet-induced NASH and its regulation by the hepatokine Tsukushi" *Molecular Metabolism*, 20, 128-137, 2019.
- [19] Anadon P, Cabrera LL, Kelts K. *Lacustrine Facies Analysis (Special Publication 13 of the IAS) (International Association Of Sedimentologists Series) 1st Edition. ISBN: 978-0-632-03149-8, 1991.*
- [20] Wang GM, Zhong JH. "Review and prospect of the research on sedimentary mechanism of lacustrine laminae". *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(1), 43-48, 2004.
- [21] Zhu G, Jin Q, Zhang S, Dai J, Zhang L, Li J. "Combination characteristics of lake facies source rock in the Shahejie Formation, Dongying Depression" (in Chinese with English abstract). *Acta Geologica Sinica*, 78(3), 416-427, 2004.
- [22] Vishnevskaya NT, Gimpelson VE, Zaharov SV, Kapeliushnikov RI, Korshunova TI, Kudiukin PM, Maleva TM, Poletayev AV. "Obzor Zaniatosti v Rossii. Vyp. 1, Employment Survey in Russia, Issue 1, 1991-2000". TEIS, Moscow, 2002.
- [23] Comer JB. "Facies distribution and hydrocarbon production potential of Woodford Shale in the Southern Midcontinent". *Oklahoma Geological Survey*, 51-62, 2005.
- [24] Kirkland D, Denison R, Summers D, and Gormly J. "Geology and organic geochemistry of the Woodford Shale in the Criner Hills and western Arbuckle Mountains, Oklahoma". *Oklahoma Geological Survey, Circular 93*, 38-69, 1992.
- [25] Over J. Conodonts and the Devonian-Carboniferous boundary in the Upper Woodford shale, Arbuckle Mountains, South-Central Oklahoma, *Journal of Paleontology*, 66, 293-311, 1992.
- [26] Snow JL, Duncan RA, Bralower TJ. "Trace element abundances in the Rock Canyon Anticline, Pueblo, Colorado, marine sedimentary section and their relationship to Caribbean Plateau construction and an ocean anoxic event 2". *Paleoceanography*, 20, 1-14, 2005.
- [27] Davies SJ, Leng MJ, Macquaker JHS, Hawkins K. "Sedimentary process control on carbon isotope composition of sedimentary organic matter in an ancient shallow-water shelf succession". *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(1), 2012.
- [28] Ratcliffe KT, Wright AM, Schmidt K. "Application of inorganic whole-rock geochemistry to shale resource plays: an example from the Eagle Ford Shale Formation, Texas". *The Sedimentary Record*, 10, 4-9, 2012.
- [29] Sageman BB, Lyons TW. *Geochemistry of Fine-grained Sediments and Sedimentary Rocks in Holland, HD, Turekian KK (Eds.) Readings from the Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 424-456, 2009.
- [30] Dymond J, Suess E, Lyle M. "Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity". *Paleoceanography*, 7, 163-181, 1992.
- [31] Dymond J, Collier R "Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity". *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 43, 1283-1308, 1996.
- [32] Schmitz B, Charisi SD, Thompson E, Speijer RP. "Barium, SiO₂ (excess), and P₂O₅ as proxies of biological productivity in the Middle East during the Paleocene and the latest Paleocene benthic extinction event". *Terra Nova*, 9, 95-99, 1997.
- [33] Tyrrell T. "The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production". *Nature*, 400, 525-531, 1999.
- [34] Algeo TJ, Kuwahara K, Sano H, Bates S, Lyons T, Elswick E, Hinnov L, Ellwood B, Moser J, Maynard JB. "Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 308, 65-83, 2011
- [35] Ingall ED, Bustin RM, Cappellen P. "Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 303-316, 1993.
- [36] Berryman RR. "Constraints on development of anoxia through geochemical facies mapping of Devonian black shales in the Midcontinent". MSc Thesis, Faculty of the Graduate College of the Oklahoma State University, pp.66.
- [37] Edlund MB, Taylor CM, Schelske CL, Stoermer EF. "Thalassiosira baltica (Grunow) Ostenfeld (Bacillariophyta), a new exotic species in the Great Lakes". *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57, 610-615, 2000.
- [38] Fritz SC, Juggins S, Battarbee RW. "Diatom assemblages and ionic characterization of lakes of the Northern Great Plains, North America: A tool for reconstructing past salinity and climate fluctuations". *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50(9), 1844-1856, 1993.
- [39] Gasse F, Juggins S, Khelifa LB. "Diatom-Based transfer-functions for inferring past hydrochemical characteristics of African lakes". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 117, 31-54, 1995.
- [40] Gasse F. "Diatoms for reconstructing palaeoenvironments and palaeohydrology in tropical semi-arid zones. Examples of some lakes from Niger since 12,000 B.P.". *Hydrobiologia*, 154, 127-163, 1987.
- [41] Afonina EY, Tashlykova NA. "Plankton community and the relationship with the environment in saline lakes of Onon-Torey Plain, Northeastern Mongolia". *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25(2), 399-408, 2018.
- [42] Afonina EY, Tashlykova NA. "Fluctuations in plankton community structure of endorheic soda lakes of southeastern Transbaikalia (Russia)". *Hydrobiologia*, 847, 1383-1398, 2020.
- [43] Gasse F, Fontes JC, Plaziat P, Darbonel P, Kaczmarek I, De Dekker P, Soulie-Märsche I, Callot Y, Dupeuple DA. "Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from North Sahara". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 60(1-2), 1-46, 1987.
- [44] Gasse F, Barker P, Gell PA, Fritz SC, Chalif F. "Diatom-inferred salinity in palaeolakes: An indirect tracer of climate change". *Quaternary Science Reviews*, 16, 547-563, 1997.
- [45] Reed, JM. "Diatom preservation in the recent sediment record of Spanish saline lakes: implications for palaeoclimate study". *Journal of Paleolimnology*, 19, 129-137, 1998.
- [46] Reed, JM. "A diatom-conductivity transfer function for Spanish salt lakes". *Journal of Paleolimnology*, 19, 399-416, 1998.

- [47] Źelazna–Wieczorek J. Olszyński RM. Nowicka–Krawczyk P. “Half a century of research on diatoms in athalassic habitats in central Poland”. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 441, 51–67, 2015.
- [48] Sarı A. İsmayılzada K. Akıska E. Erol F. “İlgın sahası (Konya) bitümlü kıltaşı çökeli mi havzasında paleo-hidrotermal çökelle me koşulları, paleo-hidro dinamik olaylar ve paleo-iklim incelemeleri”. *ESOGÜ Müh.Mim.Fak.Dergisi*, (incelemede), 2024.

Düzenlenmemis Sürüm - Uncorrected Version