



Mardin-Dargeçit Yöresi Üst Kretase-Paleosen Yaşlı Germav Formasyonu'nun Mineralojisi ve Fillosilikat / Kil Jeokimyası

Phyllosilicate / Clay Geochemistry of Mineralogy and Upper Cretaceous-Paleocene Germav Formation in Mardin-Dargeçit Area

Sema Tetiker^{*1} , Adile Kübra Akman¹ , Hüseyin Yalçın² 

¹ *Batman Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 72100 Batman*

² *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas*

Geliş/Received : 25.09.2018 • Düzeltmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received : 07.10.2018 • Kabul/Accepted : 08.10.2018 • Baskı/Printed : 10.10.2018

Araştırma Makalesi/Research Article

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Bu çalışmada Mardin-Dargeçit bölgesinde Üst Kretase-Paleosen yaşlı Şırnak Grubu'na ait Germav Formasyonu kayalarının mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Birimin klastik ve kimyasal kökenli kayaları epiklastik (kumtaşı, karbonatlı kumtaşı), pelitik (şeyl) ve killi-kumlu karbonat (marn, kumlu kireçtaşı) olmak üzere farklı tane boyu, mineralojik bileşim ve dokusal ilişkiler göstermektedir. XRD ile saptanan kayaç oluşturan mineralleri; bolluk sırasına göre kalsit, fillosilikat / kil (klorit, C-S, C-V, vermikülit, illit ender olarak serpantin, I-C ve I-V), kuvars, feldispat, dolomit, hematit ve götit oluşturmaktadır. OM, SEM ve XRD inceleme sonuçlarına göre; birimde diyajenetik minerallerin yanı sıra, metamorfik ve ofiyolitik birimlerden taşınmış detritik mineraller de bulunmaktadır. Farklı kimyasal bileşime sahip fillosilikat / kil mineralleri Al_2O_3 , tFe_2O_3 ve/veya MgO bakımından zengindir. Eser element ve REE derişimleri en fazla kloritte, en az ise vermikülit mineralinde gözlenmektedir. Fillosilikat / kil minerallerinin içerikleri kondrit değerleri ile karşılaştırıldığında; köken kayaca, minerale ve elementlere göre zenginleşme-fakirleşmeler değişmekle birlikte, örneklerin desenleri birbirinden belirgin olarak ayrılmaktadır. Fillosilikat / kil mineralleri iz ve REE içerikleri açısından kondrit ve NASC bileşimlerine göre belirgin değişim / farklılaşma / ayrımlaşma sergilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Güneydoğu Anadolu Otoktonu, Köken, SEM, XRD.

Abstract: In this study, it is aimed to determine the mineralogical and geochemical features of the rocks from the Germav Formation of Upper Cretaceous-Paleocene age belonging to Şırnak Group. The clastic and chemical originated rocks of the unit show different grain size, mineralogical composition and textural relations as epiclastic (sandstone, sandstone with carbonate), pelitic (shale) and clayey-sandy carbonate (marl, sandy limestone). Rock forming minerals determined by XRD; in the order of abundance calcite, phyllosilicate / clay (chlorite, C-S, C-V, vermiculite, illite, rarely serpentine, I-C and I-V), quartz, feldspar, dolomite, hematite and goethite. According to the results of OM, SEM and XRD examinations in the unit; there are also detrital minerals transported from metamorphic and ophiolitic units as well as diagenetic minerals. The phyllosilicate / clay minerals with different chemical composition are rich in Al_2O_3 , tFe_2O_3 and/or MgO. Trace element and REE concentrations are mostly observed in chlorite and least in vermiculite mineral. The contents of phyllosilicate / clay minerals when compared with the chondrite values; the patterns of the samples are distinct from each other, although the enrichments-depletions vary on the basis of the derived rocks, minerals and elements. Phyllosilicate / clay minerals exhibit significant variation / differentiation / partition according to the chondrite and NASC compositions in terms of trace and REE contents.

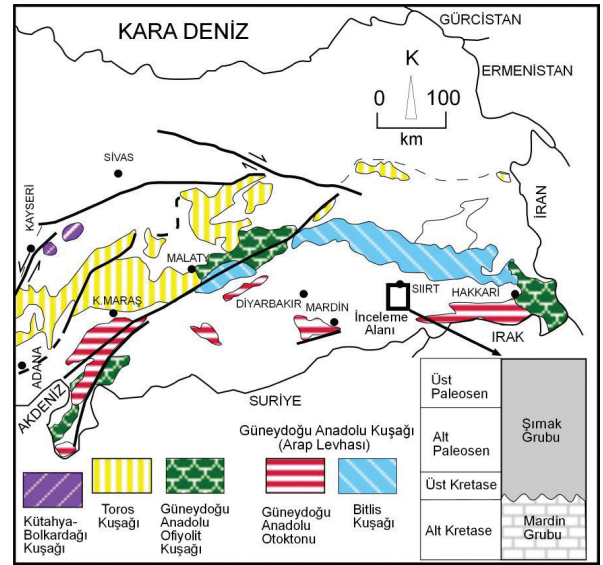
Keywords: Origin, SEM, Southeast Anatolian Autochthon, XRD.

GİRİŞ

Bu çalışmada inceleme alanı olarak seçilen Mardin-Dargeçit yöresi Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Arap Levhası üzerinde yer almaktadır. Güneydoğu Anadolu coğrafik kuşağı boyunca yüzeyleyen Arabistan levhası Türkiye'nin orojenik çatısını oluşturan Alpin tektonik-stratigrafik birliklerden birisidir. Bu platform başlıca Bitlis-Pütürge Kristalin Karmaşığı (Bitlis Kuşağı) ve Güneydoğu Anadolu Otoktonu (GDAO) kayaçlarını kapsamaktadır (Göncüoğlu vd., 1997). GDAO kayaçlarını kapsayan Arap levhasının kuzey-kuzeydoğusunda Bitlis ve Güneydoğu Anadolu Ofiyolit Kuşakları'na, kuzey-kuzeybatısında ise Toros Kuşağı'na ait birimler bulunmaktadır (Şekil 1).

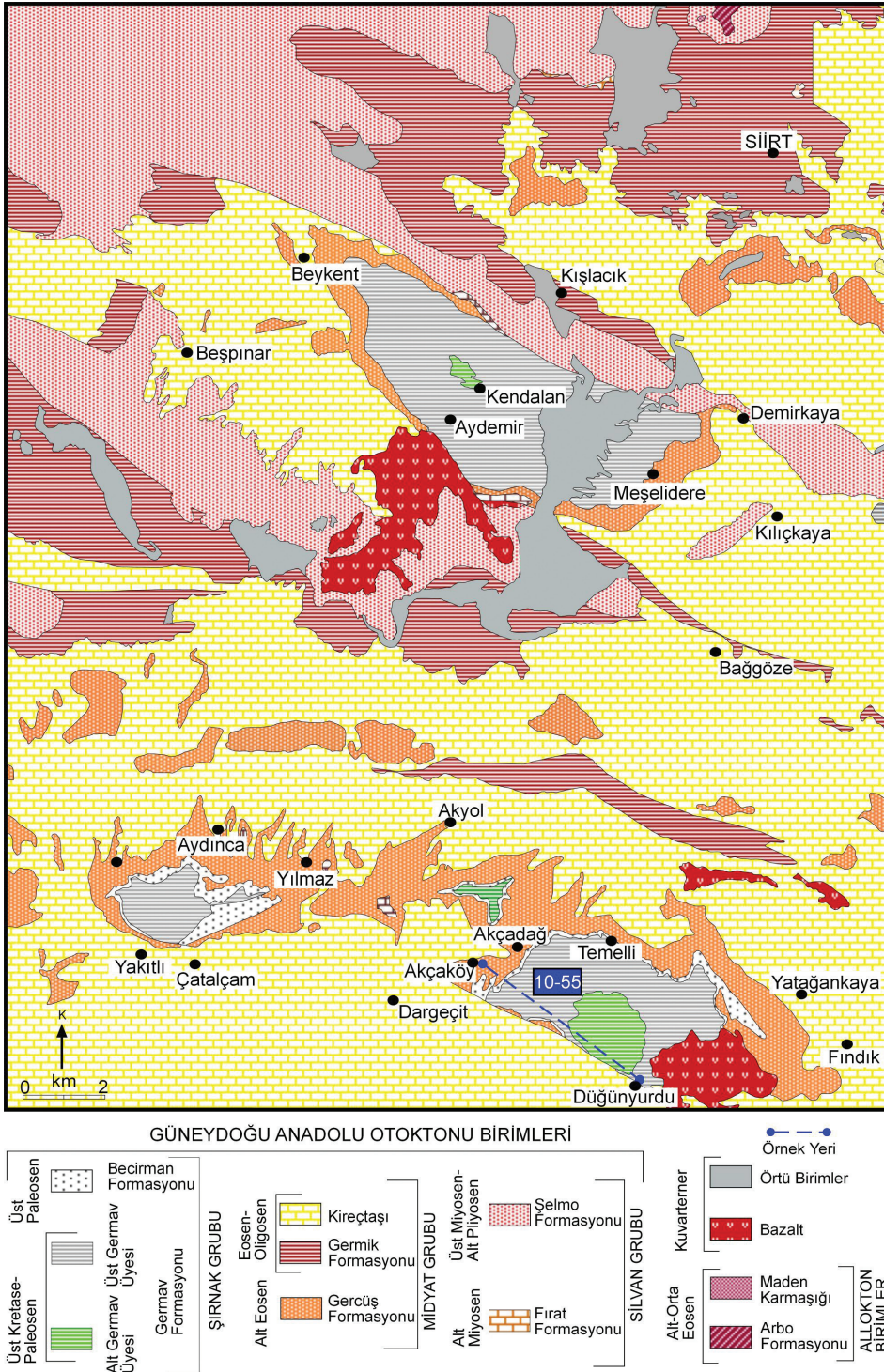
İnceleme alanı 1:100.000 ölçekli M-47 paftasında yer almakta olup, Kretase-Alt Paleosen yaş aralığındaki Germav Formasyonu'nu kapsamaktadır. Bu birimin Maastrihtiyen yaşlı kesimi alt üye ve Alt Paleosen yaşlı kesimi ise üst üye olarak adlandırılmıştır. Formasyonunun ince tabakalı şeyllerden oluşan alt üyesi ilk kez Germav antiklinalinde "Alt Kermav Formasyonu" adıyla Kirk (1937) tarafından adlandırılmıştır. Güneydoğu Anadolu genelinde gözlenen ince kireçtaşı ara tabakalı, gri renkli marn ve kumtaşı ardalanmasından oluşan üst üyesi için ilk kez Tromp (1940) tarafından "Üst Kermav Serisi" ismi kullanılmıştır. MTA (2002) tarafından hazırlanan jeoloji haritası ve bölgedeki kayaçların stratigrafik dağılımına göre (Şekil 2); inceleme alanında otokton ve allokon kökenli kayaç türleri

bulunmaktadır. Orta Maestrihtiyen-Paleosen yaşlı Şırnak Grubu'na ait Germav Formasyonu (Maxon, 1936), Germav Alt ve Üst Üyelerinden oluşmaktadır. Bu formasyonun yaşı GDAO adlama sözlüğünde (Lexion) (Yılmaz ve Duran, 1997) paleontolojik verilere göre Orta Maestrihtiyen-Üst Paleosen yaşlı olduğu belirtilmiştir (Güven vd., 1991; Çoruh, 1991). Birim derin denizden deltayik-flüvyal ortama kadar farklı ortamlarda çökelen kaya birimlerini içermektedir (Güven vd., 1991). Birim Üst Paleosen yaşlı Becirman Formasyonu tarafından uyumlu olarak örtülmektedir.



Şekil 1. Güneydoğu Anadolu'nun tektonik birlikleri ve inceleme alanı (Göncüoğlu vd., 1997'den basitleştirerek).

Figure 1. Tectonic units of Southeastern Anatolia and study area (simplified from Göncüoğlu et al., 1997).



Şekil 2. Mardin-Dargeçit kuzeyinin basitleştirilmiş jeoloji haritası (1/100:000 ölçekli M47 paftası Türkiye Jeoloji Haritası'ndan düzenlenmiştir: MTA, 2008).

Figure 2. Simplified geology map of northern Mardin-Dargeçit (1/100:000 scaled M47 sheet of Turkey Geology Map: MTA, 2008).

GDAO'nun (Bozkaya ve Yalçın, 2013; Bozkaya vd., 2009 ve 2011; Tetiker vd., 2015 ve 2017) ve özellikle Torid Kuşağı'nın (Çelik vd., 1991; Bozkaya ve Yalçın, 2000, 2004a, 2004b, 2005, 2010, 2013; Bozkaya vd., 2002) Paleozoyik-Mezozoyik yaşlı birimlerinde diyajenetik / metamorfik tarihçenin aydınlatıldığı birçok ayrıntılı çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise bunların devamı niteliğinde GDAO için ek verilerin elde edilmesi amacıyla, Mardin-Dargeçit bölgesinde yüzeyleyen Germav Formasyonu kayaçlarının mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin, dolayısıyla detritik etkinin yanı sıra, diyajenetik evriminin ortaya konulması yoluna gidilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Birimin pelitik-karbonatlı kayaçlarından noktasal ve ölçülü kesitler boyunca toplam 46 adet örnek alınmıştır. Örnekler üzerinde sırasıyla optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları kırınımı (XRD) - tüm kayaç (TK) ve kil fraksiyonu (KF) ile jeokimyasal incelemeler yapılmıştır. Bunlardan OM ve XRD çalışmaları Batman Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda yapılmıştır.

OM incelemeleri hazırlanan incekesitlerde LEICA marka DM-2500P model binoküler alttan aydınlatmalı polarizan mikroskopta yapılmıştır. Bu yöntem ile dokusal özellikler, bileşenler, bozuşma (alterasyon) ve bozunma (yüzeysel) ürünleri tanımlanarak kayaçların adlandırılmalarının yanı sıra minerallerin kökeni de aydınlatılmaya çalışılmıştır.

SEM incelemeleri ise Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Mineraloji-Petrografi Laboratuvarı'nda (MTA-Ankara) gerçekleştirilmiştir. 2 adet örnek üzerinde EDAX Genesis XM4i EDS analiz sistemine sahip FEI Quanta 400 MK2 marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. EDAX: Enerji

saçınımlı X-ışını analizi, EDS: Enerji saçınımlı spektrometre). Aletsel koşullar; gerilim (V) = 20.0 kV, zaman sabiti (TC) = 30.0 s, amp zaman (AZ) = 7.68 ms ve detektör çözünürlüğü (DR) = 125.5 eV olarak düzenlenmiştir.

XRD incelemeleri Rigaku Miniflex-2 marka cihazda yapılmıştır. Örnekler öncelikle RETSCH marka çeneli kırıcıda 5 mm'den küçük taneler halinde ve yine aynı marka 150 ml kapasiteli tungsten karbid çanağa ve 70 rpm dönme hızına sahip öğütücüde kayaçların sertlik durumuna göre ortalama 10-20 dk süreyle öğütülüp plastik poşetlerde paketlenmiştir. Bunların XRD çözümlenmeleri Rigaku marka Miniflex-2 model X-ışınları difraktometresinde (Anot = CuK α 1.541871 Å, Filtre = Ni, gerilim = 35 kV, akım = 15 mA, gonyometre hızı = 1 veya kâğıt hızı = 2°/dak., kâğıt hızı = 2cm/dak., zaman sabiti = 1 sn, yarıklar = 1° 0.15 mm 1° 0.30 mm, kâğıt aralığı = 2° = 5-35° ve 4-30°) yapılmıştır. Birimlerden alınan örneklerin tüm kayaç ve kil boyu bileşenleri (<2 μ m) tanımlanmış ve yarı nicel yüzdeleri de dış standart yöntemi (Brindley, 1980; Yalçın ve Bozkaya, 2002) esas alınarak hesaplanmıştır. Kil minerallerinin tanımlanması (001) bazal yansımalarına göre yapılmış olup; Stokes yasasına göre yapılan zenginleştirme işlemi kimyasal çözme (kil-dışı fraksiyonun uzaklaştırılması), santrifüjleme (Hettich marka Rotina 380 model 5000 devir/dk hıza ve 200 cc kapasiteli polietilen kodaye sahip santrifüj) – dekantasyon / dinlendirme – yıkama – süspansiyonlama – sedimentasyon – sifonlama – şişeleme gibi süreçlerden oluşmaktadır. Kil fraksiyonu difraktogramları normal-N (havada kurutulmuş), glikolleme-EG (60 °C de 16 saat desikatörde etilen glikol buharında şişirme) ve fırınlama-F (490 °C de 4 saat fırında ısıtma) işlemlerinden geçirilerek elde edilmiştir.

Saf ve safa çok yakın 5 adet fillosilikat / kil fraksiyonunun ana, iz ve nadir toprak element (REE) çözümlenmeleri Kanada'daki Acme Laboratories Ltd. (Acmelabs) şirketine

yaptırılmıştır. Ana element çözümlenmelerinde füzyon indüktif eşleşmiş plasma (ICP), iz ve REE çözümlenmelerinde indüktif eşleşmiş plasma-kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Analiz yönteminin ayrıntıları ve aletsel deteksiyon limitleri firmanın web sayfasında sunulmuştur (<http://www.acmelab.com/>).

LİTOLOJİ

Mardin ili Dargeçit ilçesinde yapılan çalışmada Akçaköy ve Düğünürdu köyleri arasında başlangıç: K 47°06', D 59°26' ve bitiş: K 47°66', D 60°27' koordinatlarında ölçülü kesit ile örnekleme yapılmıştır. Birimin toplam kalınlığı yaklaşık 168 m olarak ölçülmüştür. Arazi çalışmalarında Alt Germav ve Üst Germav üyeleri arasında litolojik olarak önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Genellikle benzer litoloji ve arazi yapısı sunan her iki üyeden Üst Germav Üyesi arazide daha koyu renkli olarak gözlenmektedir.

Düğünürdu-Akçaköy arasında yapılan arazi çalışmasında formasyona ait şeyller genelde koyu gri ve siyah renkli olup konkoidal kırıklı, dağılğan ve yumuşak bir doku göstermektedirler (Şekil 3a). Alt Germav Üyesi'ne ait karbonatlı kumtaşları orta-iri taneli, sert ve çatlaklı olup şeyl türü kayaçlar ile uyumlu olarak paralel tabakalı bir yapı sunmaktadır. Tabakalar arasında yer yer çört ve kalsedonlu yumrular gözlenmektedir (Şekil 3b). Üst Germav Üyesi'ne ait şeyller koyu gri renkli genellikle yumuşak ve ayrışmış olup ve yer yer kırıntılar içerdiği gözlenmiştir. Gri renkli kumtaşları, şeyller arasında arakatlılar oluşturmakta ve tabakalı yapının yanında yer yer çatlaklı yapılar da gözlenmiştir (Şekil 3c). İnceleme alanındaki ince taneli kumtaşları ara tabakalar biçiminde olup kalınlıkları 5-30 cm arasında değişmektedir. Kumtaşı ara tabakaları şeyller arasında daha sert ve dayanıklı çıkıntıları oluşturmaktadır. Üst Germav Üyesi'ne ait şeyllerde ise yer yer tabakalanmalı ve laminalı yapılar gözlenmiştir. Şeyller koyu gri-siyah renkli

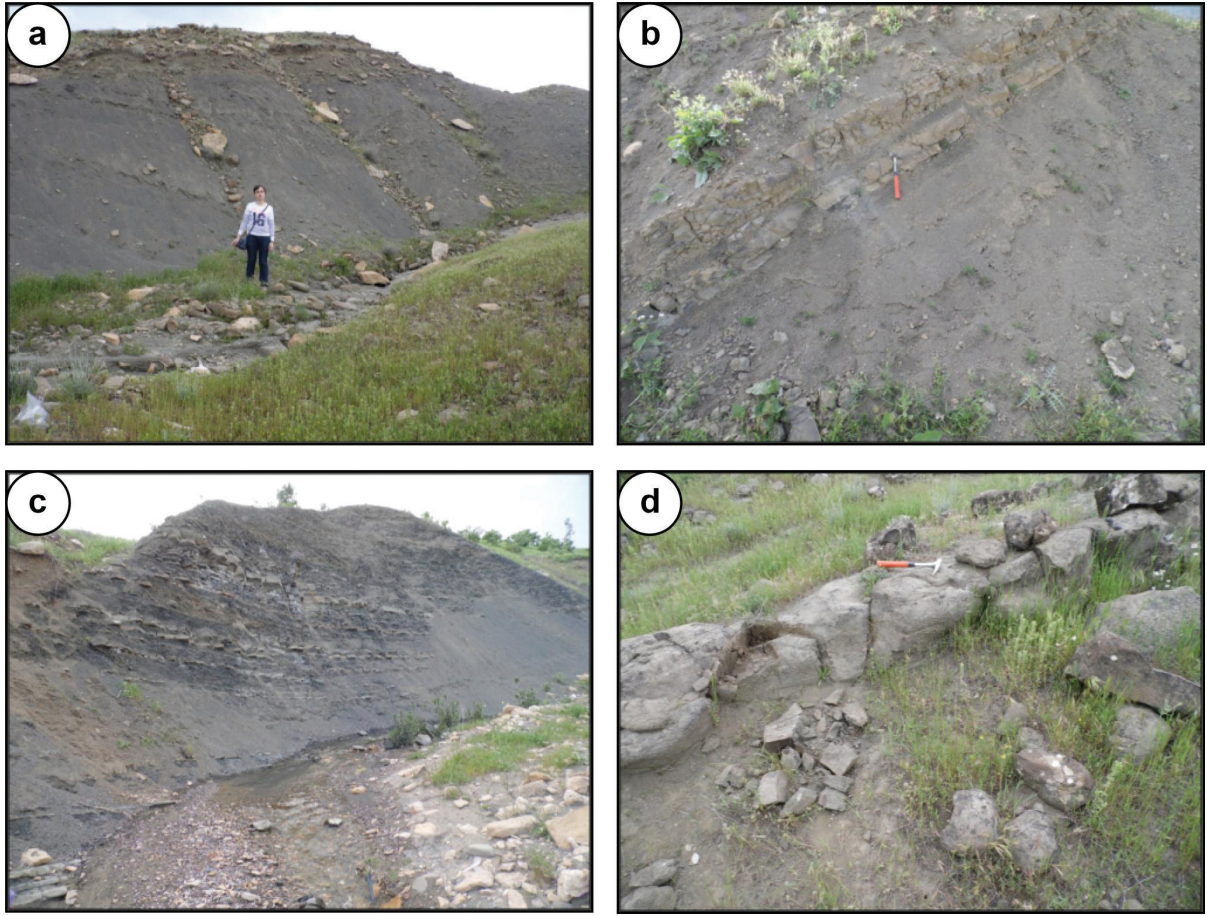
olup dağılğan ve konkoidal kırıklıdır. Şeyllerin arasında gözlenen kumtaşlarında genellikle küresel karbonatlı çört yumruları 5-10 cm çapındadır. Sert çıkıntıları temsil eden kumtaşı aratabakalarının kalınlıkları 10-20 cm arasında değişmektedir. Kumtaşı aratabakalarında yer yer kalsedonlu yumrular gözlenmektedir. Üst Germav Üyesi'ne ait gri renkli şeyl-kumtaşı aratabakaları sert çıkıntıları temsil etmektedir. Kumtaşları tabakaları kırıklı / çatlaklı olup küresel parçalar biçiminde ayrılmaktadır. Bazı alanlarda kumtaşlarının kalınlıkları 1 m'ye ulaşmaktadır. Formasyonun üst kesimlerinde ise gri renkli kumlu kireçtaşları da bulunmaktadır (Şekil 3d).

PETROGRAFI

Optik Mikroskop İncelemeleri

Birime ait klastik (kumtaşı, şeyl, karbonatlı şeyl) ve killi-karbonat (marn, dolomitik marn, kumlu kireçtaşı) özelliğinde toplam 46 örnekte petrografik incelemeler yapılmıştır.

Birimi temsil eden sedimanter kayaçlar epiklastik ve pelitik olmak üzere iki farklı taneli bileşime sahip olup farklı dokusal ilişkiler göstermektedir. Birimin yaygın kayaç türlerinden biri olan klastik dokulu köşeli ve yer yer küresel tanelerden oluşan, orta-iyi boylanmalı karbonatlı kumtaşlarıdır (MKP-53: feldispat %50 + fillosilikat / kil %29 + kalsit %21) (Şekil 4a). Taneler köşeli ve/veya yarı yuvarlak olup, bağlayıcı malzeme serizitleşme ve killeşmenin yaygın olduğu kil ve karbonat minerallerinden oluşmaktadır. Bu kayaçların açık renkli bileşenlerini kuvars, feldispat, mika (muskovit), koyu renkli bileşenlerini ise biyotit, klorit ve Fe-oksit mineralleri oluşturmaktadır. Bunlardan kuvarslar çoğunlukla polikristalin özelliğe sahiptir. Muskovit minerallerinde kataklazma izlerine sahip belirgin bükülmeler izlenmektedir. Çubuksu feldispatlarda bükülmüş ikiz lamelleri belirgindir (Şekil 4b).



Şekil 3. Germav Formasyonu kayaçlarının arazi fotoğrafları, a) Alt Germav Üyesi'ne ait siyah renkli şeyller (Düğünürdu köyü), b) Alt Germav Üyesi'ne ait karbonatlı kumtaşları (Düğünürdu köyü), c) Üst Germav Üyesi'ne ait kumtaşı ve şeyller (Akçaköy), d) Üst Germav Üyesi'ne ait gri renkli kumlu kireçtaşları (Akçaköy).

Figure 3. The field photographs of the rocks from the Germav Formation, a) Shales of black color from Lower Germav Member (Düğünürdu village), b) Sandstones with carbonate from Lower Germav Member (Düğünürdu village), c) Sandstones and shales from Upper Germav Member (Akça village), d) Sandy limestones of gray color from Upper Germav Member (Akça village).

Fe-oksit bakımından zengin kumtaşlarında (MKP-34: feldispat %35 + fillosikat / kil %30) + kalsit %22 + götit %8 + kuvars %5) yer yer ışınal kil ve /veya analsim minerallerinin yanısıra volkan camı malzemesi içeren izotrop görünümlü kayaç parçaları da dikkat çekmektedir (Şekil 4c).

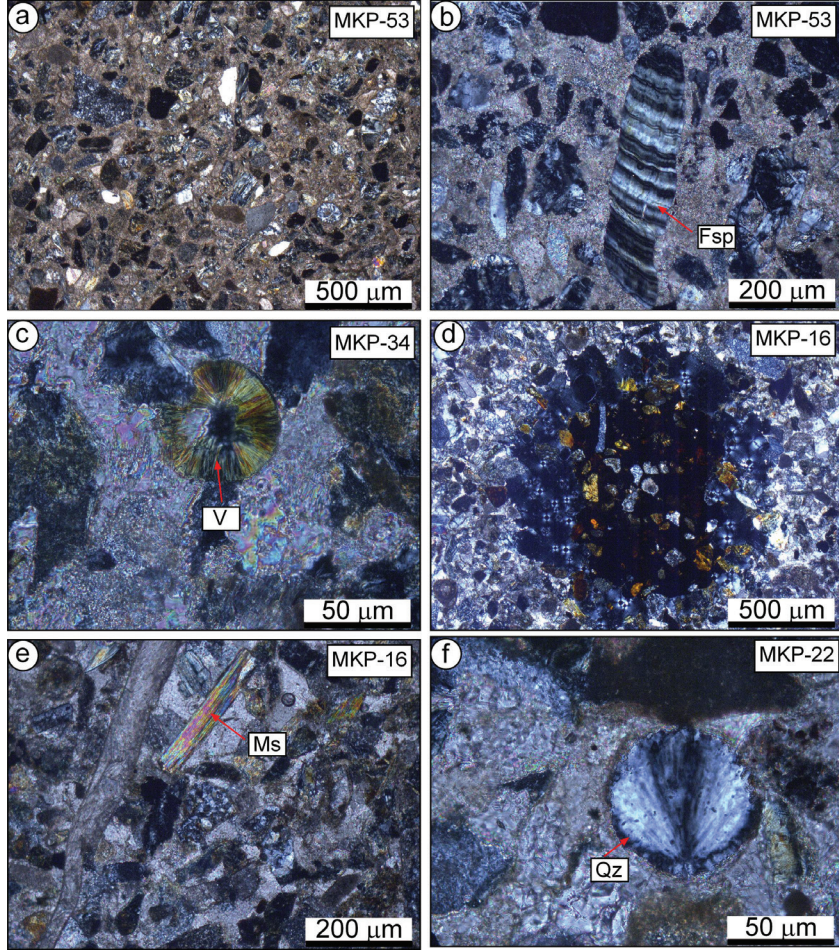
Karbonatlı kumtaşlarının (MKP-16: feldispat %46 + fillosikat / kil %27 + kalsit %23 + kuvars %4) küresel gözeneklerinde ışınal lifsi vermikülit mineralleri bulunmaktadır (Şekil 4d). Bu

kayaçlardaki muskovit mineralleri iri ve levhamsı biçimdedir (Şekil 4e). Kumtaşlarında yer yer fosil kavkaları da gözlenmektedir. Birimin içerisinde bazı kalsit mineralleri özşekilli olup, rombohedral bir biçim sunmaktadır. Kumtaşlarında bütünüyle kalsit mineralleri içeren kayaç parçaları da gözlenmektedir.

Birimi temsil eden yaygın kayaç türü pelitik dokulu şeyllerdir. Çok ince tane boyu, yüksek miktardakil içeriği ve tipik çizgisel laminasyonların

gözlenmesi gibi dokusal özellikleri göz önünde bulundurularak Folk'a (1962) göre şeyl olarak tanımlanan bu kayalarda kil matriks içerisinde kuvars, kalsit, feldispat ve hematit mineralleri bulunmaktadır. Pelitik dokulu bu kayalarda yer yer izotrop ve/veya opak görünümlü mineraller gözlenmektedir. Koyu renkli laminasyonlar içeren bu kayalar bol miktarda Fe-oksit mineralleri

içermeleri ile tipiktir. Bazı şeylerde (MKP-22: fillosilikat / kil %47 + kalsit 32 + feldispat %11 + kuvars %10) karbonat miktarının fazla olması nedeniyle karbonatlı şeyl olarak adlandırılan kayalarda kuvars mineralleri yer yer ışınal görünümlü küresel oluşumlar (olasılıkla çört taneleri) biçiminde yer almaktadır (Şekil 4f).



Şekil 4. Germav formasyonu kırıntılı kayaların optik mikroskop görüntüleri (çift nikol; Fsp=Feldispat, V=Vermikülit, Ms=Muskovit, Qz=Kuvars), a) Orta boylanmalı kumtaşlarında köşeli ve küresel taneler, b) Feldispatlarda bükülmüş ikiz lamelleri, c) Küresel gözeneklerde ışınal-lifsi vermiculit mineralleri, d) İzotrop analsim, kil ve volkan camı malzemesi içeren volkanik kayaç parçası, e) İri levhamsı muskovit minerali, f) Karbonatlı şeylerde küresel gözeneklerde ışınal kuvars oluşumları.

Figure 4. Optical microscopic views of detrital rocks from the Germav Formation (crossed polarized light; Fsp=Feldspar, V=Vermiculite, Ms=Muscovite, Qz=Quartz), a) Angular and spherical grains in the medium-sorting sandstones, b) Banded twin lamella in the feldspars, c) Radial-fibrous vermiculite minerals in the spherical pores, d) Volcanic rock fragment bearing material of isotropic analcime, clay and volcanic glass, e) Coarse-grained platy muscovite mineral, f) Spherical pores radial quartz occurrences in the shales with carbonate.

Birimde kırıntılı kayalar ile arakatlı olarak bulunan killi-karbonatlı kayalar (marn, killi kireçtaşı ve ender killi dolomit) mikritik dokuludur. Ortokemi karbonat çimento ve kil matriksi kil, allokemleri yer yer bol miktardaki kavkı (biyomikritler), silt boyutunda kuvars ve feldispat taneleri oluşturmaktadır. Bu kayalarda kalsit ve feldispat mineralleri içeren küresel kayaç parçaları, çatlaklarda yer yer sparitik iri kalsit oluşumları da gözlenmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskop İncelemeleri

Germav Formasyonu kayalarındaki minerallerin SEM-EDS yöntemiyle belirlenmiş ana element analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Bu incelemelere göre, kayaların dokusal ilişkileri ve tümkayaç ve fillosilikat / kil minerallerinin (smektit, illit, serpantin, vermikülit, klorit ve karışık tabakalı fillosilikat / kil mineralleri) şekil ve biçim özellikleri birbirine göre önemli farklılıklar sunmaktadır.

Kumtaşlarında (MKP-16: XRD-TK feldispat %46 + fillosikat / kil %27 kalsit %23 + kuvars %4; XRD-KF vermikülit %85 + serpantin %10 + klorit %5) birlikteliğine sahip ideal gelişmiş özşekilli pirit (?) kristali bunlardan birisidir (Şekil 5a). Vermikülitler yaklaşık 1 mm boyutlarında kalın levhalar biçiminde gözlenmektedir (Şekil 5b). Kumtaşlarında kalsitik bileşimli ağ dokulu kurtçuklar biçiminde 0.5 mm boyutlarında oluşumlar da bulunmaktadır (Şekil 5c). Matrikste yer yer elips şekilli gözeneklerde bal peteği görünümünde karışık tabakalı klorit-smektit (C-S) oluşumları da dikkat çekmektedir (Şekil 5d).

Germav Formasyonu'nun karbonatlı kumtaşlarının (MKP-17: XRD-TK feldispat %34 + fillosikat / kil %23 +kuvars %23 + götit %13 + dolomit %7), XRD-KF C-V %92 + illit %3 + serpantin %3 + klorit %2) 13) Matrikste bal peteği görünümü iri C-S yaprakları bulunmaktadır (Şekil 5e). Kayacın bazı seviyelerinde ışınal ve lifsi biçimli serpantin mineralleri ortaya çıkmaktadır (Şekil 5f). Liflerin boyutları 25-30 mm arasında değişmektedir. Lifler üst üste yığılmış kütleler şeklinde gözlenmektedir.

Çizelge 1. Germav Formasyonu minerallerinin SEM-EDS ana element analiz sonuçları (%).

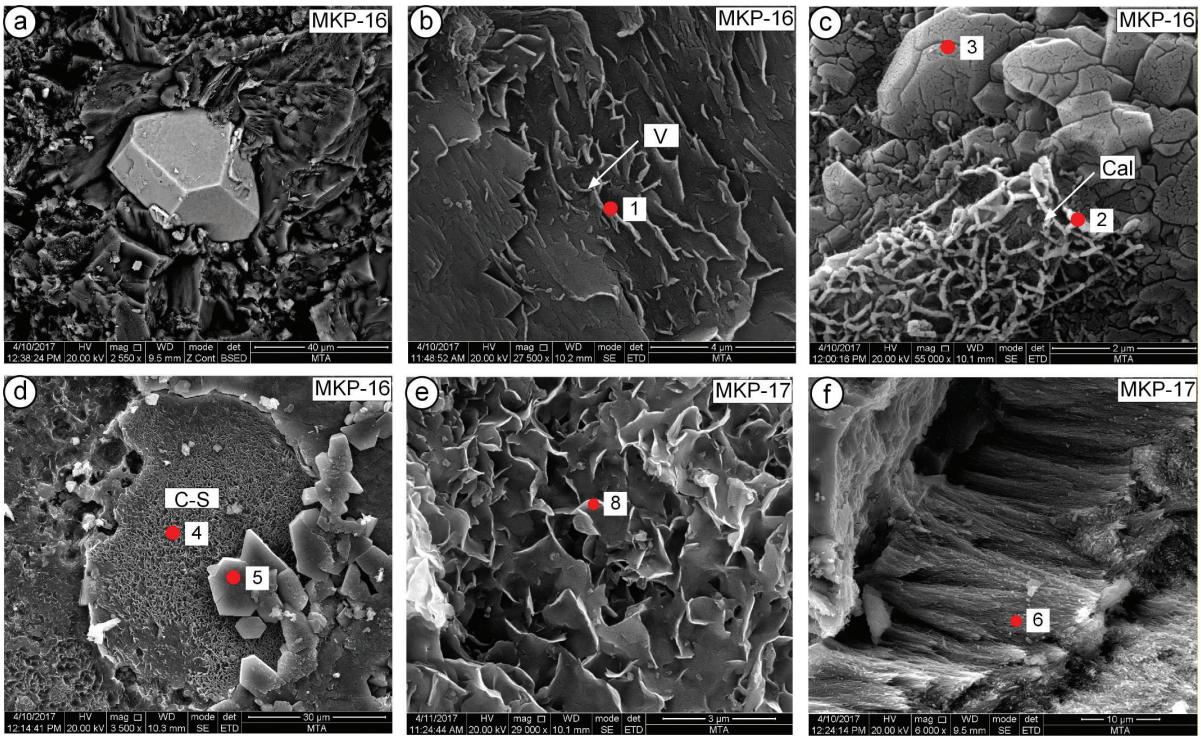
Table 1. Results of SEM-EDS major element analyses of minerals from Germav Formation (%).

Örnek No	Spektrum No	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SFe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Mineral
MKP-16	1	48.86		15.91	6.81	15.73	7.26	3.10	1.05	Vermikülit
	2						55.00			Kalsit
	3	100.00								Kuvars
	4	45.12		9.75	10.49	15.67	19.42		0.24	C-S
	5	100.00								Kuvars
MKP-17	6	34.08		2.17	7.25	41.76	2.91			Serpantin
	8	56.02		15.61	14.07	27.14	2.02	0.76		C-S

X-IŞINI MİNERALOJİSİ

Birime ait klastik (kumtaşı, şeyl, karbonatlı şeyl) ve killi-kumlu-karbonatlı (marn, dolomitik marn, kumlu kireçtaşı) kayalarda toplam 46 örnekte XRD-TK ve KF incelemeleri yapılmıştır. XRD-TK çözümlmelerine göre kayalarda; bozunma / bozuşma (fillosilikat), magmatik (feldispat, piroksen) ve kimyasal ve/veya diyajenetik (kuvars,

dolomit, analsim, götit) kökenli mineraller gözlenmektedir. Kumtaşlarında kalsit + kuvars + feldispat + fillosilikat / kil parajenezi gözlenmekle birlikte, bu birlikteliğe yer yer piroksen, analsim, hematit ve götit eşlik etmektedir. Bazı kumtaşlarında ortaya çıkan analsim mineralleri (040) ve (112) yüzeylerine karşılık gelen sırasıyla 3.41 Å ve 5.57 Å pikleri yardımıyla ayırt edilmiştir (Şekil 6a).



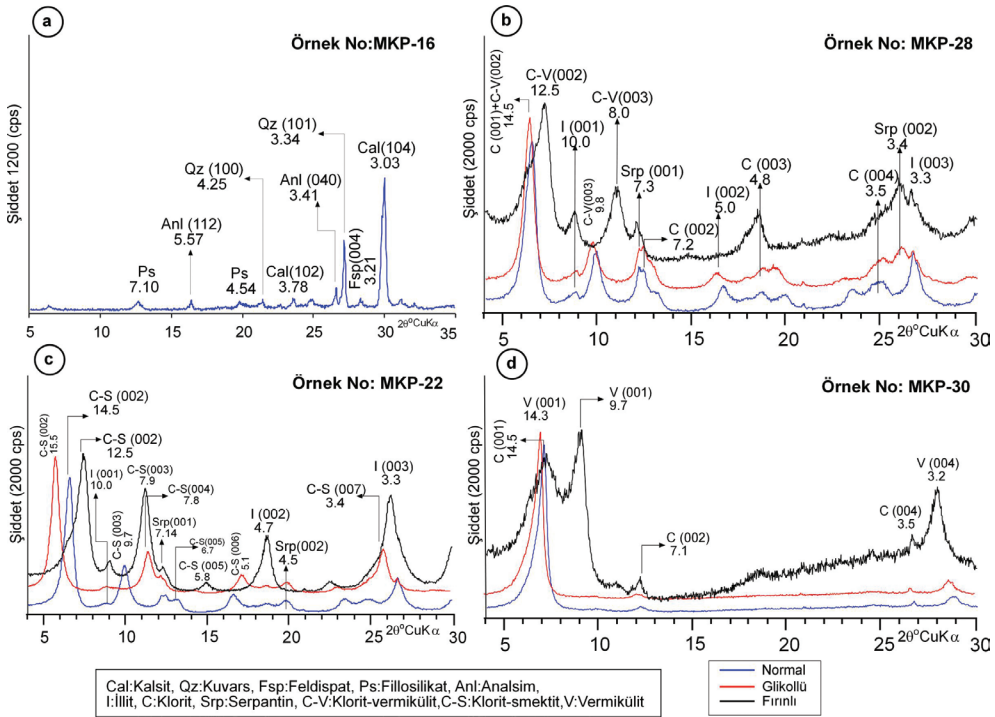
Şekil 5. Germav Formasyonu kumtaşlarında SEM mikrofotografı (C-S=Karışık tabakalı klorit-smektit, V=Vermikülit, Qz=Kuvars, Cal=Kalsit, 1=EDS spektrum noktaları), a) Özşekilli pirit kristali, b) Kalın vermikülit yaprakları, c) Özşekilli kuvarslar ve ağ dokulu kalsitik oluşumlar d) Gözeneklerde bal peteği görünümünde C-S ve heksagonal kuvars oluşumları, e) Matrikste iri C-S yaprakları, f) Serpantin liflerinin oluşturduğu demetler.

Figure 5. SEM photomicrographs of sandstones from Germav Formation (C-S=Mixed-layer chlorite-smectite, V=Vermiculite, S=Smectite, Qz=Quartz, 1=EDS spectrum points), a) Euhedral pyrite crystal, b) Thick vermiculite plates, c) Euhedral quartzes and calcitic occurrences with mesh texture, d) C-S with honeycomb appearance in the pores and hexagonal quartz occurrences, e) Rock fragment consisting of serpentine fibres, f) Bundles forming of serpentine fibres.

XRD-KF incelemelerinde saptanan fillosilikat / kil mineralleri; illit, klorit, serpantin (Srp), vermikülit (V) ve smektit (S) olup, karışık tabakalılar ise klorit-smektit (C-S), klorit-vermikülit (C-V), illit-klorit (I-C) ve illit-vermikülit (I-V). Parajenezleri çoğunlukla C-S + C + I temsil etmekle birlikte; C-V + C + I, V + Srp + I, I-C + I-V ve S + C birliklikleri de gözlenmiştir.

Kumtaşlarında belirlenen fillosilikat / kil minerallerinden serpantinde (001) ve (002) yüzeylerine 7.35 Å ve 3.7 Å pikleri karşılık gelmekte; özellikle klorit mineralinin (002) yüzeyine ait 7.2 Å pikinden ayrılmaktadır. Klorit ve C-V mineralleri sırasıyla (001) ve (002) yüzeyine ait normal ve glikollü çekimlerdeki

14.5 Å pikinden ziyade, C-V mineralinin (002) yüzeyine ait fırınlı çekimde yer alan 12.4 Å piki ile klorit mineralinden ayırt edilmiştir (Şekil 6b). Bazı şeyllerde ortaya çıkan C-S mineralleri (002) yüzeyine karşılık gelen sırasıyla normal, glikollü ve fırınlı çekimdeki 14.5 Å, 16.1 Å ve 12.5 Å pikleri yardımıyla ayırt edilmiştir (Şekil 6c). Şeyllerde C-S minerallerine eşlik eden diğer fillosilikat / kil minerali olan illit minerali ise (001) ve (002) yüzeyleri (10.0 Å ve 5.0 Å) ile tanımlanmıştır. Bazı şeyllerde ortaya çıkan vermikülit minerallerinde (001) yüzeyi ve (004) yüzeyine karşılık gelen sırasıyla 14.3 Å ve 3.2 Å pikleri gözlenmiştir. Özellikle (001) yüzeyine karşılık gelen 9.7 Å daki fırınlı piki ile klorit mineralinden ayırt edilmiştir (Şekil 6d).



Şekil 6. Germav Formasyonu kırıntılı kayaçlarının XRD-TK ve -KF difraktogramları, a) Karbonatlı kumtaşlarında analsim, kalsit ve eşlikçi mineraller, b) Kumtaşlarında serpantin ve eşlikçi mineraller, c) Şeyllerde C-S ve eşlikçi mineraller, d) Şeyllerde vermikülit ve eşlikçi mineraller.

Figure 6. XRD-WR and -CF diffractograms of detrital rocks from Germav Formation, a) Analcime, calcite and associated minerals in the sandstones with carbonate, b) Serpentine and associated minerals in the sandstones, c) C-S and associated minerals in the shales, d) vermiculite and associated minerals in the shales.

MİNERALLERİN DİKEY DAĞILIMI

Alt Germav Üyesi karbonatlı şeyl, karbonatlı kumtaşı ve marn türlerini temsil eden seviyelerin ardalı olarak bulunmaktadır (Şekil 7). Kalsit tüm seviyelerde bulunmakla birlikte parajenez %21-72 arasında değişen oranlarda katılmaktadır. Dolomit birimin alt ve orta seviyelerinde ortaya çıkmakla birlikte %2 civarında gözlenmektedir. Kuvars minerali tüm seviyelerde ortaya çıkmaktadır. Şeyl ve kumtaşlarında oransal olarak %10-20 miktarlarına sahiptir. Feldispat mineralleri daha çok şeyl türü kayaçlarda gözlenmekle birlikte kumtaşlarında da bulunmaktadır. Birimin taban seviyesinde yer alan kumtaşlarında %50 oranında gözlenmektedir.

Fillosilikat / kil mineralleri tüm seviyelerde gözlenmektedir. Bu bileşenler parajenez kumtaşlarında %20-30, şeyl türü ince taneli kayaçlarda %40-60 mertebesinde katılmaktadır. Analsim türü zeolit minerali sadece bir seviyede ortaya çıkmıştır. Fillosilikat / kil fraksiyonunu illit, klorit, smektit, vermikülit ve C-S mineralleri temsil etmektedir. Bunlardan illit bazı kumtaşı ve daha çok şeyl türü kayaçlarda ortaya çıkmaktadır. Kumtaşlarında ortaya çıkan illitler % 6-8, şeyl türü kayaçlarda ise % 3-12 oranına çıkmaktadır. Klorit yaklaşık tüm seviyelerde yaygın olarak ortaya çıkan ve kayaç türlerine bağlı olmaksızın gözlenen bir mineral türüdür. Özellikle taban seviyelere doğru miktar olarak artış sergilemektedir. Vermikülit; klorit minerallerine eşlik etmekle birlikte, sadece birimin taban seviyelerinde % 29-55 bolluğuna sahiptir. Smektit minerali sadece analsim mineralinin bulunduğu seviyede gözlenmekle birlikte alt seviyede yer almaktadır. C-S minerali Alt Germav Üyesi için karakteristik olmakla birlikte kayaç seviyelerinde %65-95 arasında yüksek oranlarda bulunmaktadır.

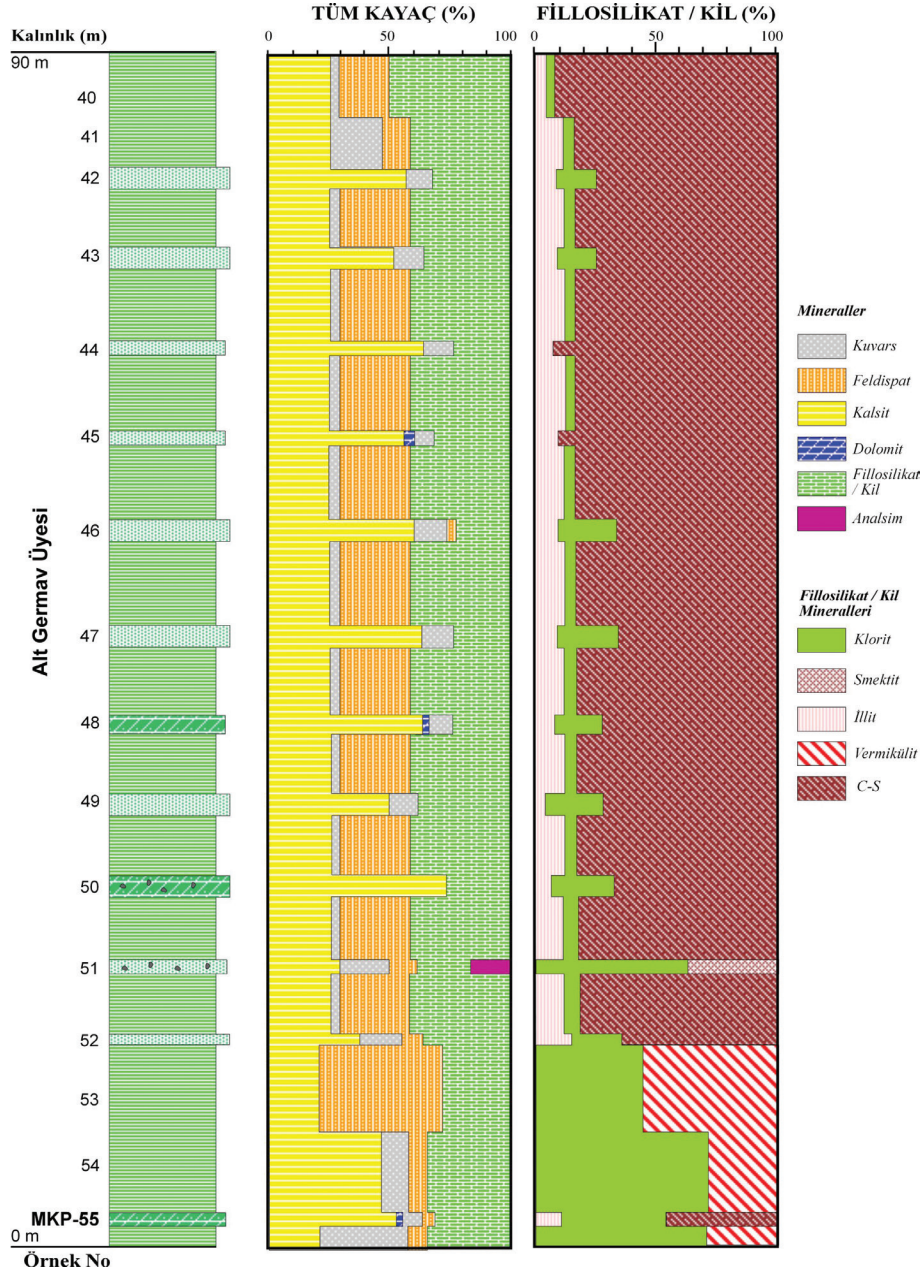
Üst Germav Üyesi'nde şeyl, kumtaşı ve marn temsil eden seviyelerin ardalı geçişi söz konusudur (Şekil 8). Kalsit mineralleri kayaçların hemen hemen tümünde gözlenmekte olup bu

seviyeler şeyl, marn ve kumtaşları ile temsil edilmektedir. Dolomit mineralleri üyenin orta ve üst seviyelerinde ortaya çıkmaktadır. Dolomit mineralleri orta seviyelerde şeyl ve kumtaşlarında %5-10 oranında gözlenirken, üst seviyede yer alan kısımda %60 oranına ulaşmakta ve bu seviyeler marn olarak tanımlanmıştır. Kuvars tüm kayaçlarda bulunmakla birlikte çört yumruları olarak tanımlanan seviyelerde yumruların temel bileşimi nedeniyle %100 olarak bulunmaktadır. Diğer kayaçlarla birlikte değerlendirildiğinde kuvars tüm kayaç türlerinin bileşimine %10-30 oranında katılmaktadır. Feldispat mineralleri üyesinin orta ve üst seviyelerinde ortaya çıkmaktadır. Kumtaşlarında ve bazı şeyl seviyelerinde %10-30 oranında diğer minerallere eşlik etmektedir. Üyenin en alt seviyelerinde feldispatlar gözlenmemiştir. Piroksen mineralleri sadece bir kumtaşı seviyesinde ortaya çıkmakta olup birimin alt seviyesine karşılık gelmektedir. Ender olarak gözlenen analsim minerali yine tek bir seviyede ortaya çıkmış olup, oldukça düşük miktarda (%5) gözlenmektedir. Fe-oksit-oksihidroksit minerallerinden hematit ve götit bazı şeyl ve kumtaşlarında gözlenmekte olup, %5-10 oranında mineralojik bileşime katılmaktadır.

Fillosilikat / kil fraksiyonunu illit, klorit, smektit, serpantin, vermikülit ve karışık tabakalı kil mineralleri olan C-S, I-C, C-V ve I-V ile temsil etmektedir. Bunlardan illit bazı kumtaşı ve daha çok şeyl türü kayaçlarda ortaya çıkmaktadır. Kumtaşlarında ortaya çıkan illitler %5-7, şeyl türü kayaçlarda ise %5-20 oranına ulaşmaktadır. Klorit yaklaşık tüm seviyelerde yaygın olarak ortaya çıkan ve kayaç türlerine bağlı olmaksızın gözlenen bir mineral türüdür. Özellikle üst seviyelere doğru miktar olarak artış sergilemektedir. Vermikülit minerali klorit ve C-V mineralinden sonra en yaygın diğer mineral türü olarak saptanmıştır. Klorit minerallerine eşlik eden bu mineraller birimin tüm seviyelerinde %30-50 oranında gözlenmektedir. Serpantin minerali sadece Üst Germav Üyesi içinde bulunmakta olup, %5-10

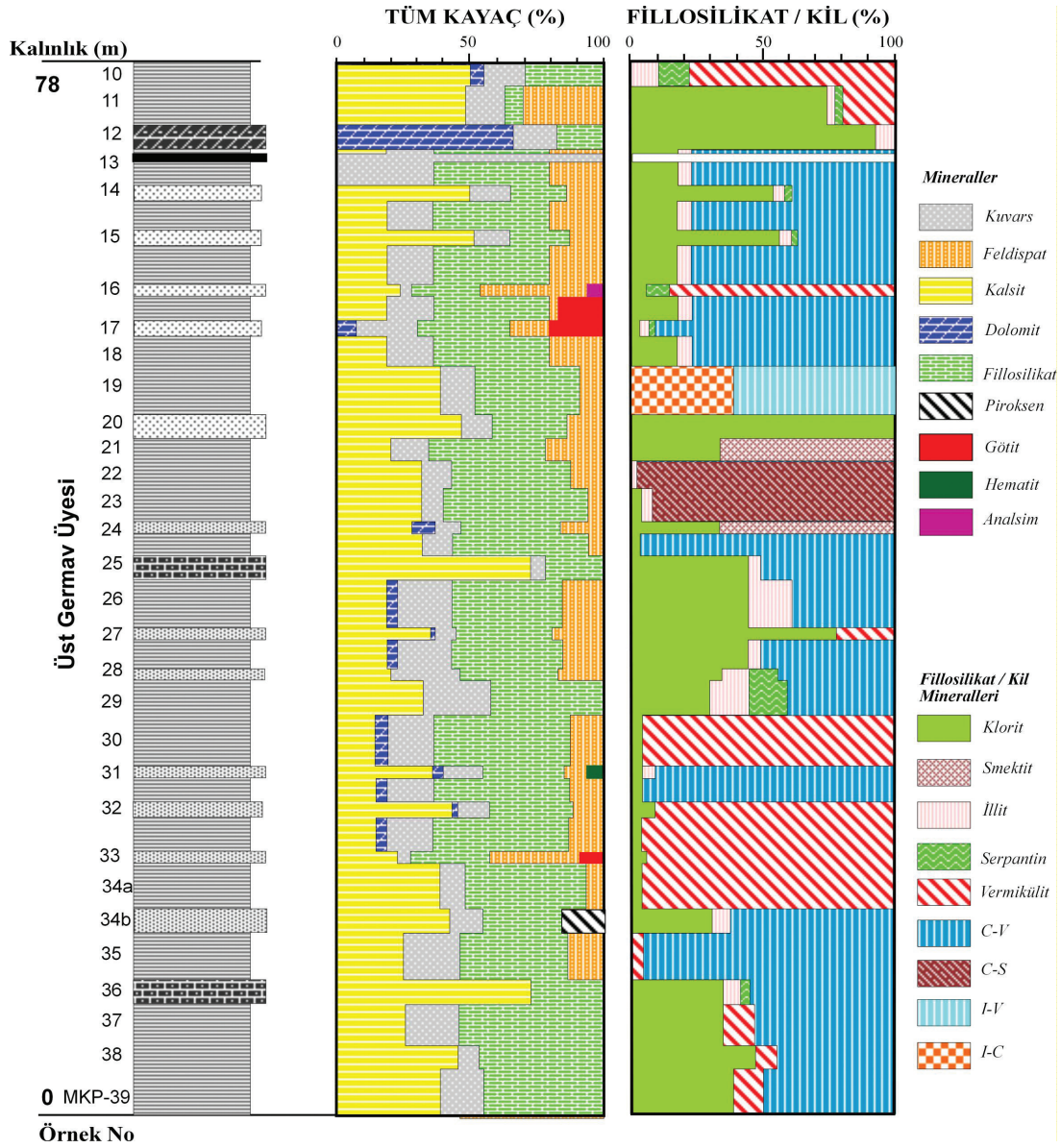
oranlarında diğer fillosilikat / kil minerallerine eşlik ettiği belirlenmiştir. C-V minerali birimin tüm seviyelerinde yaygın olan diğer fillosilikat / kil mineral türüdür. Bulduğu seviyelerde klorit ve vermikülit minerallerine eşlik etmektedir. %30-

60 oranında bileşime katılmaktadır. C-S minerali sadece üyenin orta kesimlerine karşılık gelen iki seviyede saptanmış olup, bu mineralin yanında az miktarda illit veya klorit bulunmaktadır.



Şekil 7. Alt Germav Üyesi'nin tüm kayaç ve fillosilikat / kil minerallerinin dikey dağılımı.

Figure 7. The vertical distribution of whole rock and phyllosilicate / clay minerals of Lower Germav Member:



Şekil 8. Üst Germav Üyesi'nin tüm kayaç ve fillosilikat / kil minerallerinin dikey dağılımı.

Figure 8. The vertical distribution of whole rock and phyllosilicate / clay minerals of Upper Germav Member.

JEOKİMYA

Bu çalışmada Üst Kretase-Paleosen yaşlı Germav Formasyonu'nda saf ve safa yakın fillosilikat / kil mineral bileşimi sunan kayalardan Üst Germav Üyesi'ne ait 5 adet farklı türü (klorit-C, vermikülit-V, C-V, I-C ve C-S) temsil eden örneklerde analizler yapılmış olup, ana ve iz

element içerikleri ile yapısal formülleri Çizelge 2 ve 3'de sunulmuştur. Yapısal formüller C, V, C-V, I-C ve C-S için sırasıyla 14 ve 12.5 oksijen atomuna göre hesaplanmıştır (Weaver ve Pollard, 1973).

Farklı kil mineral türünü içeren sonuçlara göre tüm minerallerde tetrahedral Si-Al (0.06-

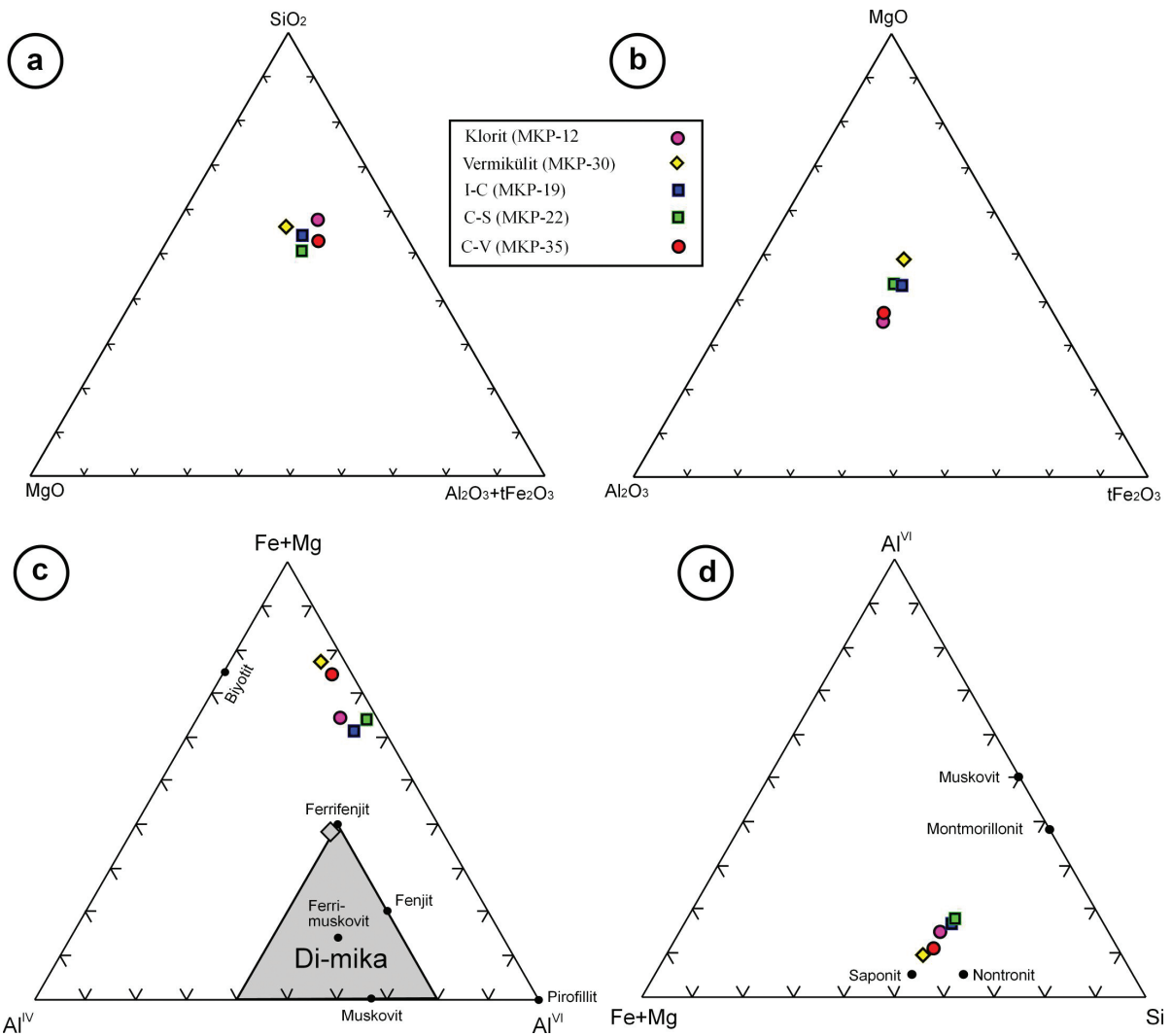
0.25) ve oktahedral Al-Fe-Mg-Ti (0.03-3.66) süstitüsyonları yaygındır. Yapraklar arasında Na, K, Ca ve bazıları için P bulunmakta ve miktarları 0.01-0.21 arasında değişmektedir. Toplam oktahedral yük miktarı ortalama 3.53 (3.42-3.66) olup; yapıda genellikle trioktahedral, kısmen de dioktahedral tabakaların bulunduğunu göstermektedir. C-S, I-C ve C-V minerallerinde bu bileşimsel aralıkların geniş olması; C ve/veya S tabakalarının yüzdesi ve oktahedral tabakaların bileşimi ile ilişkili olduğu biçiminde değerlendirilmiştir. Mn ve Cr oranı çok düşük olduğu için kimyasal formülde eklenmemiştir. Buna göre kil minerallerine ait kimyasal bileşimler aşağıda sunulmuştur: $(\text{Si}_{3.75}\text{Al}_{0.25})$ $(\text{Na}_{0.07}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.18}\text{P}_{0.02})$ $(\text{Al}_{1.04}\text{Fe}_{0.77}\text{Mg}_{1.59}\text{Ti}_{0.05})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_5$ (C), $[\text{Si}_{3.87}\text{Al}_{0.13}]$ $(\text{Na}_{0.03}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.04}\text{P}_{0.00})$ $(\text{Al}_{0.70}\text{Fe}_{0.90}\text{Mg}_{2.03}\text{Ti}_{0.03})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_5$ (V), $[\text{Si}_{3.94}\text{Al}_{0.06}]$ $(\text{Na}_{0.03}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.18}\text{P}_{0.00})$ $(\text{Al}_{1.17}\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{1.57}\text{Ti}_{0.06})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_5$ (C-S), $[\text{Si}_{3.80}\text{Al}_{0.20}]$ $(\text{Na}_{0.03}\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.21}\text{P}_{0.01})$ $(\text{Al}_{1.15}\text{Fe}_{0.74}\text{Mg}_{1.47}\text{Ti}_{0.06})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_5$ (I-C), $[\text{Si}_{3.87}\text{Al}_{0.13}]$ $(\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{0.02}\text{K}_{0.06}\text{P}_{0.02})$ $(\text{Al}_{0.78}\text{Fe}_{0.94}\text{Mg}_{1.80}\text{Ti}_{0.03})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_5$ (C-V).

Kil minerallerinin ana bileşimine katılan oksitlerden SiO_2 - MgO - Al_2O_3 + tFe_2O_3 üçgen diyagramında, tüm birimlere ait kil mineralleri SiO_2 - Al_2O_3 + tFe_2O_3 diyagramında tam orta kısımda kümelenmiş olarak yer almaktadır (Şekil 9a). MgO - Al_2O_3 - tFe_2O_3 diyagramında ise MgO köşesinde Al_2O_3 - tFe_2O_3 çizgisine doğru C, C-V, I-C, C-S ve V biçiminde bir yönelim sergilemektedir (Şekil 9b). I-C ve C-S, C ve C-V yaklaşık aynı kimyasal bileşime karşılık gelen noktada, bulunmaktadır.

Oktahedral (Fe+Mg)- Al^{VI} -tetrahedral Al^{IV} üçgen diyagramında; tüm mineraller Fe+Mg köşesine yakın Fe+Mg- Al^{IV} bulunmaktadır (Şekil 9c). Oktahedral Al-(Fe+Mg)-tetrahedral Si üçgen diyagramında ise; yine tüm mineraller üçgenin sağ-alt kesiminde Fe+Mg)-Si çizgisine paralel saponit-montmorillonit arasındaki alanda saponit bileşimine daha yakın konumlanmaktadır (Şekil 9d).

Fillosilikat / kil minerallerinde toplam derişimleri (ppm) sırasıyla vermikülit için 227, I-C için 359, C-V için 409, C-S için 522 ve klorit için 578 olarak saptanmıştır. Bu değerlerden itibaren en az zenginleşme vermikülit; buna karşın en fazla zenginleşme klorit mineralinde gerçekleşmiştir.

Fillosilikat / kil minerallerinin kondrit değerlerine (Sun ve McDonough, 1989) göre normalize edilerek iz element dağılımı incelenmiştir (Şekil 10a). Bu minerallerin iz element değerleri kondrit bileşimi ile karşılaştırıldığında; türediği kayaca, minerallere ve elementlere göre zenginleşme (yaklaşık 93 kat Th için)-fakirleşmeler (yaklaşık 2 kat P için) ortaya çıkmakla birlikte, örneklerin desenleri kendi içinde ve NASC'den belirgin olarak değişmekte / farklılaşmakta ve/veya ayrımlaşmaktadır. Fillosilikat / kil minerallerinin kısmen Nb ve Ti değerleri hariç, diğer elementlerin tümünde NASC'ten daha düşük derişimlere sahiptir. Ayrıca fillosilikat / kil minerallerinde Th, Ta, Zr ve Ti elementleri için pozitif; K, Sr, P ve Eu için negatif anomali gözlenmektedir.



Şekil 9. Kil minerallerinin bazı ana oksit ve kanyonlara göre üçgen diyagramlardaki dağılımları, a) SiO₂-MgO-Al₂O₃+tFe₂O₃, b) MgO-Al₂O₃-tFe₂O₃, c) Oktahedral (Fe+Mg) -Al^{VI}-Al^{IV}, d) Oktahedral Al-(Fe+Mg) -Si.

Figure 9. The distributions of clay minerals in the triangular diagrams according to some major oxides and cations, a) SiO₂-MgO-Al₂O₃+tFe₂O₃, b) MgO-Al₂O₃-tFe₂O₃, c) Octahedral (Fe+Mg) -Al^{VI}-Al^{IV}, d) Octahedral Al-(Fe+Mg) -Si.

Çizelge 2. Germav Formasyonu fillosilikat / kil minerallerinin ana element kimyasal bileşimleri ve yapısal formülleri (SFe₂O₃: Toplam demir, LOI: Ateşte kayıp, TC: Tetrahedral yük, TOK: Toplam oktahedral katyon, OY: Oktahedral yük, TY: Tabakalararası yük, YAY:Yapraklar arası yük, TYY: Toplam tabaka yükü).

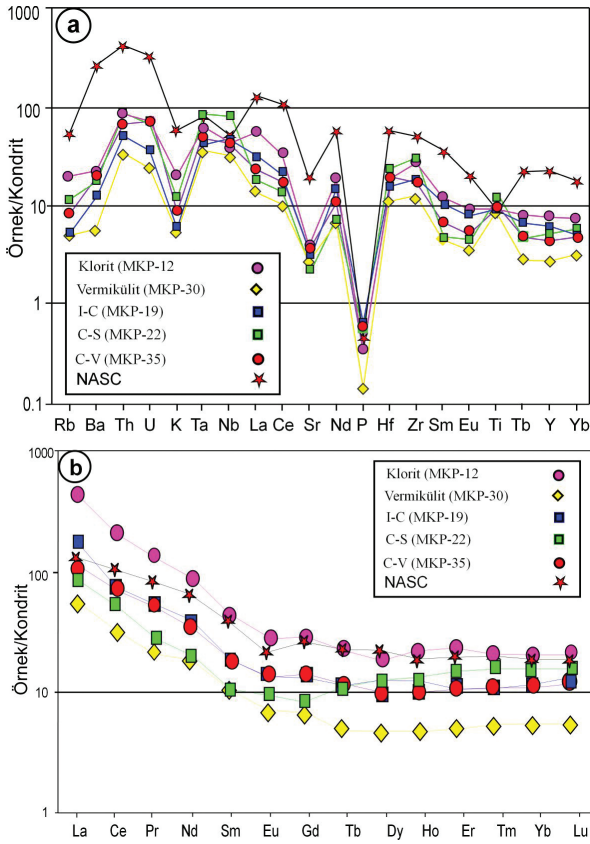
Table 2. Major element chemical compositions and structural formulas of phyllosilicate / clay minerals from Germav Formation (SFe₂O₃: Total iron, LOI: Loss on ignition, TC: Tetrahedral charge, TOK: Total octahedral cation, OY: Octahedral charge, TY: YAY: Interlayer charge, TYY: Total layer charge).

Mineral	C	I-C	C-S	V	C-V
Oksit % / Örnek No	MKP- 12	MKP- 19	MKP- 22	MKP- 30	MKP- 35
SiO ₂	47.15	43.07	42.57	45.84	43.38
TiO ₂	0.70	0.72	0.98	0.68	0.78
Al ₂ O ₃	11.58	9.42	11.35	7.93	12.72
SFe ₂ O ₃	10.69	11.20	12.07	10.11	11.69
MnO	0.05	0.08	0.04	0.03	0.04
MgO	12.17	15.88	18.15	17.79	14.56
CaO	0.75	1.30	0.32	0.83	0.86
Na ₂ O	0.54	1.68	1.37	0.47	0.90
K ₂ O	1.40	0.42	0.85	0.36	0.61
Cr ₂ O ₃	0.074	0.142	0.100	0.150	0.100
P ₂ O ₅	0.10	0.18	0.17	0.04	0.17
LOI	14.4	15.4	11.5	15.3	13.7
Toplam	99.73	99.66	99.62	99.65	99.66
Tetrahedral					
Si	3.75	3.80	3.94	3.87	3.87
Al	0.25	0.20	0.06	0.13	0.13
T.Y.	0.25	0.20	0.06	0.13	0.13
Oktahedral					
Al	1.04	1.15	1.17	0.70	0.78
Ti	0.05	0.06	0.06	0.03	0.03
Fe	0.77	0.74	0.63	0.90	0.94
Mg	1.59	1.47	1.57	2.03	1.80
O.Y.	0.19	0.15	0.22	0.02	0.12
T.O.K.	3.48	3.42	3.43	3.66	3.55
Yapraklararası					
Ca	0.06	0.04	0.03	0.03	0.02
Na	0.07	0.03	0.03	0.03	0.04
K	0.18	0.21	0.18	0.04	0.06
P	0.02	0.01	-	-	0.02
Y.A.Y.	0.47	0.43	0.27	0.12	0.24
T.Y.Y.	0.44	0.35	0.28	0.15	0.15

Çizelge 3. Germav Formasyonu fillosilikat / kil minerallerinin iz element kimyasal bileşimleri (ppm).

Table 3. Trace element chemical compositions of phyllosilicate / clay minerals from Germav Formation (ppm).

Mineral	Klorit	I-C	C-S	V	C-V
Örnek No /Element	MKP- 12	MKP- 19	MKP- 22	MKP- 30	MKP- 35
Cr	506	972	684	1026	684
Ni	848	1018	980	1216	849
Co	37.2	48.8	50.1	45.9	49.4
Sc	17	37	21	20	31
V	184	224	196	207	293
Cu	48.3	50.0	55.4	28.6	134.2
Pb	2.3	2.0	3.1	2.6	4.2
Zn	79	97	91	94	161
Bi	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sn	1	<1	1	<1	<1
W	3.3	2.7	6.5	3.1	5.0
Mo	0.2	<0.1	0.1	0.1	0.1
As	3.0	2.4	1.0	0.6	1.3
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Be	1	<1	<1	2	<1
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Rb	46.4	12.4	27.0	11.8	19.7
Cs	2.3	1.0	1.0	1.1	1.3
Ba	54	31	45	14	44
Sr	29.5	23.0	17.5	20.0	25.9
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ga	14.8	12.3	15.1	9.4	13.5
Ta	0.9	0.6	1.2	0.5	0.7
Nb	13.8	11.9	21.1	7.8	11.3
Hf	2.6	1.7	2.6	1.2	2.1
Zr	110.6	71.0	121.4	48.3	72.8
Y	12.7	9.7	8.4	4.4	7.3
Th	2.7	1.5	2.7	1.0	2.0
U	0.6	0.3	0.6	0.2	0.6
La	13.9	7.5	4.6	3.4	5.6
Ce	21.6	13.5	8.9	6.1	10.9
Pr	2.45	1.73	0.91	0.73	1.31
Nd	9.2	7.2	3.5	3.2	5.3
Sm	1.93	1.57	0.72	0.71	1.07
Eu	0.54	0.48	0.27	0.21	0.33
Gd	1.95	1.65	0.89	0.71	1.21
Tb	0.30	0.26	0.19	0.11	0.19
Dy	1.84	1.66	1.38	0.71	1.18
Ho	0.43	0.35	0.30	0.16	0.27
Er	1.36	1.05	0.99	0.50	0.85
Tm	0.19	0.15	0.16	0.08	0.13
Yb	1.29	0.89	1.07	0.54	0.85
Lu	0.19	0.14	0.16	0.08	0.14
Au	0.9	1.0	2.3	<0.5	4.0
Hg	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.04
Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.8
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
TOT/C	0.68	0.28	0.31	0.29	0.29
TOT/S	0.03	0.03	0.05	<0.02	<0.02



Şekil 10. Fillosilikat / kil minerallerinin normalize element desenleri (Kondrit: Sun ve Mcdonough, 1989), a) İz elementler (Kondrit: Sun ve Mcdonough, 1989; NASC için Nb ve Y: Condie, 1993; NASC için Ho ve Tm: Haskin vd., 1968; diğer elementler: Gromet vd., 1984), b) REE.

Figure 10. Chondrite-normalized element patterns of phyllosilicate / clay minerals (Chondrite: Sun and Mcdonough, 1989; Nb and Y for NASC: Condie, 1993; Ho and Tm for NASC: Haskin et al., 1968; other elements: Gromet et al., 1984); a) Trace elements, b) REEs

Fillosilikat / kil minerallerinin REE değerleri kondrite (Sun ve Mcdonough, 1989) göre normalize edilerek element derişimleri karşılaştırılmıştır (Şekil 10b). Ayrıca diyagramda Kuzey Amerikan Şeyl (North American Shale Composite-NASC) değerleri de eklenerek karşılaştırma yapılması amaçlanmıştır. Kondrit değerlerine göre, minerallerin REE desenleri birbirinden ve

NASC'ten ayrılmakta ve belirgin farklılaşmayı / ayrımlaşmayı göstermektedir. Tüm fillosilikat / kil minerallerinin REE içerikleri klorit minerali hariç NASC'ten düşük olmakla birlikte, kondrite göre artış sergilemektedir. Toplam REE konsantrasyonu vermikülit mineralinde (72 ppm) en az, klorit mineralinde ise (225 ppm) ise en çoktur. Ayrıca kil minerallerinin LREE'in bollukları, HREE'e göre bir azalma göstermektedir. Fillosilikat / kil minerallerinde La-Lu konsantrasyonu için 59-3 kat zenginleşme görülmektedir. Eu elementi NASC vder tüm minerallerde kısmen negatif anomaliye sahiptir. Tb elementi için sadece C-S mineralinde kısmen pozitif anomali izlenmektedir.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada Germav Formasyonu'ndan elde edilen mineralojik ve jeokimyasal sonuçlar ve tartışılması aşağıda yapılmıştır:

Germav Formasyonu'nun Alt Üyesi kil ve ayrıca silis yumrulu, Üst Üyesi ise karbonat seviyelerinin kısmen bolluğu ile birbirinden ayırt edilmektedir. Birime ait pelitik (şeyl, karbonatlı şeyl), klastik (kumtaşı) ve karbonat (marn, dolomitik marn, kireçtaşı) kayaçları bolluk sırasına göre kalsit, feldispat, kuvars ve bol miktarda opak mineraller ile birlikte bağlayıcı malzemeyi kil ve mikritik çimento (kalsit) oluşturmaktadır. Kumtaşlarında bileşenlerin köşeli olması köken malzemenin havzaya taşınma sürecinin daha kısa ve yakın alanlarda yüzeyleyen kayaçlardan beslendiği biçiminde yorumlanmıştır.

Germav Formasyonu'nun çoğunlukla ince taneliklastiklitoloji içeren kayaçları temsil eden şeyl ve kumtaşlarında magmatik (feldispat, piroksen, serpantin), bozunma / bozuşma, transformasyon ve/veya diyajenetik (illit, klorit, smektit, vermikülit, C-S, C-V ve I-C) ve kimyasal ve/veya neoformasyon kökenli (kalsit, dolomit, kuvars) mineralleri içermektedir. Kil minerallerinin türleri ve düşey dağılımları havzanın sedimantasyonu

sırasındaki büyük ölçüde ofiyolitik ve kısmen metamorfik birliklerden beslendiğini; ayrıca bozunma / bozuşma ve diyajenetik süreçlerin de etkili olduğunu bölgede yapılan çalışmalar da göstermektedir (Tetiker vd., 2016, 2017). Örneğin smektit ve analsimlerin artış gösterdiği bazı seviyelerde feldispat ve/veya piroksen minerallerinin de gözlenmesi; bu mineralin koyu renkli minerallerin bozunma / bozuşması dışında volkanik camdan itibaren geliştiğine de işaret etmektedir. Havzadaki beslenmenin Arap Plakası'nın kuzeyindeki Neotetis Okyanusu'nun sırasıyla Permiyen-Triyas yaşlı döneminde açılma ve Üst Kretase'de kapanmaya başlaması (Şengör ve Yılmaz, 1981; Yıldırım ve Yılmaz, 1991; Yılmaz, 1993; Yılmaz vd., 1993; Robertson vd., 2007) ile meydana gelen ve Neotetis okyanusunun kalıntılarını temsil eden Güneydoğu Anadolu Ofiyolit Kuşağı'ndaki jeotektonik olaylar zincirini işaret eden, havzaya taşınmış detritik kökenli malzemeler olduğu biçiminde değerlendirilmiştir.

Üst Kretase-Paleosen yaşlı Germav Formasyonu'nda belirlenmiş olan fillosilikat / kil mineralleri ana oksitler özellikle Al_2O_3 , tFe_2O_3 ve MgO içeriği bakımından benzer kimyasal bileşim sahiptir. Bu durum benzer yapıların yanı sıra, klorit içeren karışık tabakalılardan (C-S, I-C ve C-V) oluşması ile ilgilidir.

Fillosilikat / kil minerallerinde toplam eser element konsantrasyonlarında logaritmik olarak kondrite göre yaklaşık 1000 kat zenginleşme, 10 kat fakirleşme gözlenmekte olup; en fazla değişim vermikülitte, en az değişim ise kloritte bulunmaktadır. Diğer bir ifadeyle, vermikülit, klorit ve klorit-içeren karışık tabakalı minerallere göre kristal yapısında süstitüsyona daha fazla olanak tanımaktadır. K, Sr ve P için negatif; Th ve Nd için pozitif anomaliler oldukça belirgindir. Diğer taraftan, kısmen Nb ve Ti değerleri hariç, örneklerdeki diğer element içerikleri NASC'ten daha düşük derişimlere sahiptir. Bu durum NASC'nin illit ve klorit bakımından zengin bir mineralojiye sahip olması ile ilgilidir. Ayrıca;

fillosilikat / kil minerallerinde özellikle Cr ve Ni miktarlarının yüksek olması, diğer mineralojik ve petrografik verilerle de desteklendiği üzere, havzanın Üst Kretase yaşlı ofiyolitik kayalardan beslendiğinin diğer bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

Birimde klorit hariç, diğer fillosilikat / kil minerallerinin REE içerikleri, kondrite göre artış, buna karşın NASC'e göre azalma sergilemektedir. Klorit en çok, vermikülit ise en az REE derişimine sahiptir. Diğer bir ifadeyle, detritiklerden kimyasal / diyajenetik / neoformasyon kökenli fillosilikat / kil minerallerine doğru REE içeriği artmaktadır. Bu saptama köken / süreç ve/veya mekanizma açısından fillosilikat / kil minerallerini anlamada / ayırt etmede kullanılabilir gözükmektedir. Ayrıca; sedimenter ortamlarda negatif Eu anomalisi, oksijeni az indirgen ortamları gösteren bir faktör olarak da ileri sürülmektedir (Constantopoulos, 1988; Henderson, 1984).

KATKI BELİRTME

Bu çalışma Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Başkanlığı tarafından 2016-YL-4 nolu proje ile desteklenmiştir. Yazarlar, arazi çalışmalarındaki destekleri için Batman Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü stajyer öğrencileri Faruk Keskin ve Şehnaz Gümüş'e, bilimsel hakemler olarak katkılarından dolayı Ömer Bozkaya (Pamukkale Üniversitesi) ve Dicle Bal Akkoca'ya (Fırat Üniversitesi) teşekkür ederler.

EXTENDED SUMMARY

The investigated area is the Germav Formation, which is represented by Upper Cretaceous-Paleocene sedimentary rocks in the area defined as the Southeast Anatolian Autochthonous (GDAO) representing the northern section of the Arabian plate. The Lower Germav Member of the unit surfacing at the Mardin-Dargeçit region has

a dark gray colored and fine-grained shale, gray marl and fine-grained sandstone, and the Upper member has a light gray colored sandstone, laminated gray shale, light colored, and fine-grained sandy limestone lithology. As part of the petrographic studies carried out in the rocks which represent the unit, optical microscopy (OM) examinations indicate that the rocks with different sedimentary and chemical origins demonstrate different grain sizes, mineralogical composition and textural relations as clastic, pelitic and carbonate. The common rock species representing the unit is shales rich with fine-grained clay minerals that are of pelitic texture. Sandstones with carbonate are of clastic texture and show medium to good gradation. The matrix is rich in clay and carbonate minerals in cement and flections in muscovite and plagioclase minerals are common. In ellipsoidal pores, clay, polycrystalline and radial quartz mineral occurrences are widely observed. Carbonate rocks are micritic or sparitic-textured and contain abundant amounts of fossil shells. According to the SEM examinations, vermiculite formations that are members of phyllosilicates are thick and in the shape of small worms, observed in 1 mm dimensions. In the matrix of the sandstones there are C-S and radial/filamentous granular serpentine minerals in ellipsoidal pores in the shape of honeycombs. The sizes of the filaments vary between 25-30 mm. The abundances of the rock-forming minerals determined by X-ray diffraction (XRD) method according to general average values are ranked as follows; calcite and phyllosilicate, quartz, feldspar, pyroxene and dolomite. Analcime, hematite and goethite are minerals with a low average. The phyllosilicate minerals observed in the rocks of the unit are represented by illite, chlorite, serpentine, vermiculite and smectite, mixed layers chlorite-smectite (C-S), chlorite-vermiculite (C-V), illite-chlorite (I-C) and illite-vermiculite (I-V) minerals. The abundance of phyllosilicate minerals according to the general

average values are ranked as; chlorite, C-S, C-V, vermiculite, illite, and rarely serpentine, I-C and I-V. The phyllosilicate fraction in the Lower Germav member is represented by illite, chlorite, smectite, vermiculite and mixed layer (C-S); and in the Upper Germav member represented by illite, chlorite, smectite, serpentine, vermiculite and mixed layers (C-S, C-V, I-C, I-V). Based on the geochemical data obtained in phyllosilicate/clay minerals of Germav Formation; logarithmically an enrichment of about 1000 times and depletion of 10 times are observed in the total trace element concentrations and the total trace element values of the minerals vary between 2021-2767 ppm (mean 2438 ppm). Total values are observed the least for chlorite and the most for vermiculite mineral. According to the average concentrations; Ni, V, Zn of transition metals, W of granitoid elements, As and Ge of mixed behavioral elements, Ba, Rb, Ga and Sr from low field strength elements, Nb and Zr from high field strength elements exhibit positive anomalies in all the core-site minerals. In addition, the elements Sc, Pb, Mo, Sb, Cs, Tl, Ta and Hf exhibit negative anomalies. When compared to chondrite values; the patterns of the specimens are distinct from each other and from NASC, while the enrichment-depletion changes with respect to the originated rocks, minerals and elements. Phyllosilicate/clay minerals show a distinctive differentiation from the chondrite composition, and all of the clay mineral samples of the Germav Formation have lower concentrations than NASC except for the Nb and Ti ratios. The total concentrations (ppm) of elements in normalized chondrite vary between 227 for vermiculite, 359 for I-C, 409 for C-V, 522 for C-S and 578 for chlorite. From these values, the least enrichment occurs for vermiculite mineral and the most enrichment occurs for the chlorite mineral. Phyllosilicate/clay minerals have a positive anomaly for Th, Ta, Zr and Ti elements; and a negative anomaly for K, Sr and P. The Eu element exhibits a negative anomaly for all phyllosilicate/

clay minerals except NASC. The Rare Earth Element (REE) contents of all phyllosilicate / clay minerals show an increase with respect to chondrite, although being lower than NASC, with the exception of chlorite mineral. The total REE concentration is lowest in the vermiculite mineral (72 ppm) and highest in the chlorite mineral (224 ppm). Moreover, LREE concentrations of clay minerals show a decrease with respect to HREE. The Eu element has partially negative anomalies in NASC and all other clay minerals. On the basis of OM, SEM, XRD and geochemical analyses; the illite/mica minerals observed in the Germav Formation rocks are thought to be represented by mica minerals of detrital and/or volcanic origin. OM and SEM analyses show that the chlorite mineral develops authigenously in the rock pores except for the dark colored minerals. Formation of mixed-layered minerals is thought to occur by neof ormation and/or transformation processes, while smectite minerals, which are found in the matrix of shale-type rocks, represent authigenic components. Hematite, gothite and pyrite minerals were observed in Germav Formation rocks, and these minerals are thought to be diagenetic minerals formed in mid-acidic and reducing conditions. The differences in all lateral and vertical rocks and phyllosilicate/clay mineralogy observed in the Upper Cretaceous Lower Germav and Paleocene Upper Germav members of the Germav formation were evaluated to have been developed as a result of the basin being fed from different provenances at different times. In particular, this feeding was evaluated to be the detrital origin materials that were transported to the basin, indicating the chain of geotectonic events in the Southeastern Anatolian Ophiolitic Zone of the allochthonous origin, representing the remains of the Upper Cretaceous Neotethyan Ocean to the north of the Arabian Plate, and the clay mineral species formed in particular were interpreted as neof ormation / transformation developing in particular as a result of the volcanic

glass and sea water interaction, and authigenic products.

ORCID

Sema Tetiker  <https://orcid.org/0000-0001-5158-7364>

Adile Kübra Akman  <https://orcid.org/0000-0003-2004-3721>

Hüseyin Yalçın  <https://orcid.org/0000-0001-9539-2817>

DEĞİNİLEN BELGELER

- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., 2000. Very low-grade metamorphism of Upper Paleozoic-Lower Mesozoic sedimentary rocks related to sedimentary burial and thrusting in Central Taurus Belt, Konya, Turkey. *International Geology Review*, 42, 353-367.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., 2004a. Diagenetic to low-grade metamorphic evolution of clay mineral assemblages in Palaeozoic to early Mesozoic rocks of the Eastern Taurides, Turkey. *Clay Minerals*, 39, 481-500.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., 2004b. New mineralogic data and implications for the tectono-metamorphic evolution of the Alanya Nappes, Central Tauride Belt, Turkey, *International Geology Review*, 46, 347-365.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., 2005. Diagenesis and very low-grade metamorphism of the Antalya Unit: mineralogical evidence of Triassic rifting, Alanya-Gazipaşa, Central Taurus Belt, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 25, 109-119.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., 2010. Geochemistry of mixed-layer illite-smectites from an extensional basin, Antalya Unit, Southwestern Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 58, 644-666.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., 2013. Geochemical monitoring of clays for diagenetic evolution of the Paleozoic-Lower Mesozoic sequence in the northern Arabian plate: Hazro and Amanos regions, Southeastern Turkey. *Journal of African Earth Sciences*, 86, 10-24.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., Göncüoğlu, M.C., 2002. Mineralogic and organic responses to the stratigraphic irregularities: An example from the Lower Paleozoic very low-grade metamorphic

- units of the Eastern Taurus Autochthon, Turkey. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 82, 355-373.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., Kozlu, H., 2009. Hazro (Diyarbakır) Bölgesi Paleozoyik-Alt Mesozoyik yaşlı sedimanter istifin mineralojisi. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 21, 53-81.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., Kodal, M., 2011. Batı-Orta Toroslar ve Amanoslar Bölgesindeki Kambriyen Yaşlı Metaklastik Kayaçların Petrolojik İncelenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri*, 28, 31-64.
- Brindley, G.W., 1980. Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: *Crystal structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (G.W. Brindley, G. Brown, eds.). Mineralogical Society London, 411-438.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1-37,
- Constantopoulos, J., 1988. Fluid inclusion and REE geochemistry of fluorite from south central Idaho. *Economic Geology*, 83, 626-636.
- Çelik, M., Karakaya, N., Turan, A., 1991. Erken Paleozoyik yaşlı killerin mineraloji ve metamorfizma özellikleri: Konya güney ve güneybatısı. V. Ulusal Kil Sempozyumu, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 16-20 Eylül, Bildiriler Kitabı, M. Zor (eds.), s. 62-73.
- Çoruh, T., 1991. Adıyaman civarında (XI. Bölge kuzeybatısı ve XII. Bölge) yüzeyleyen Kampaniyen-Tanesiyen istifinin biyostratigrafisi ve paleocoğrafik evrimi: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Araştırma Grubu, Rapor No: 1656, 101 s (yayımlanmamış).
- Folk, R.L., 1962. Spectral subdivision of limestone types. *American Association of Petroleum Geologist Memoirs*, 1, 62-84.
- Göncüoğlu, M.C., Dirik, K., Kozlu, H., 1997. General characteristics of pre-Alpine and Alpine Terranes in Turkey: Explanatory notes to the terrane map of Turkey. *Annales Geologique de Pays Hellenique*, 37, 515-536.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The "North American shale composite: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2469-2482.
- Güven, A., Dinçer, A., Tuna, M. E., Çoruh, T., 1991. Güneydoğu Anadolu Kampaniyen-Paleosen otokton istifinin stratigrafisi: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Arama Grubu, Rapor No: 2828, 133 s (yayımlanmamış).
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wildeman, T.R., 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: *Origin and Distribution of the Elements* (L.H. Ahrens, eds.). Pergamon Press, 889-912.
- Henderson, P., 1984. Rare Earth Element Geochemistry. *Developments in Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 317-347.
- Kirk, H. M., 1937. Memorandum on Gercüş, Hermis-Kermav region. *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Derleme No: 253, 6 s (yayımlanmamış)*.
- Maxon, J. H., 1936. Geology and petroleum possibilities of the Hermiş dome. *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Derleme No: 255, 25 s (yayımlanmamış)*.
- MTA, 2008. 1:100 000 Ölçekli M47 Mardin Paftası Jeoloji Haritası. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara*.
- Robertson, A.H.F., Parlak, O., Rızaoğlu, T., Ünlügenç, Ü., İnan, N., Taşlı, K., Ustaömer, T., 2007. Tectonic evolution of the South Tethyan ocean: evidence from the Eastern Taurus Mountains (Elazığ region, SE Turkey). *Geological Society, London, Special Publications*, 272, 231-270.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. (A.D. Saunders, M.J. Norry, eds.), *Magmatism in the Ocean Basins, Special Publication, Geological Society of London*, 313-345.
- Şengör, A.M.C., Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey, a plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75, 181-241.
- Tetiker, S., Yalçın, H., Bozkaya, Ö., 2015. Evidence of the diagenetic history of sediment composition in Precambrian-Early Paleozoic rocks: A study

- from the Southeast Anatolian Autochthon, Mardin (Derik-Kızıltepe), Turkey. *Arabian Journal of Geoscience*, 5, 11261-11278.
- Tetiker, S., Yalçın, H., Bozkaya, Ö., 2016. Uludere-Uzungeçit (Şırnak) yöresinde (Güneydoğu Anadolu Otoktonu Doğu Bölümü) Alt Triyas yaşlı Çığlı Grubu kayaçlarının diyajenez/metamorfizma tarihçesi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 59, 323-340.
- Tetiker, S., Yalçın, H., Butekin, Y., 2017. Üst Kretase-Paleosen yaşlı Germav Formasyonunun kil mineralojisi (Batman-Gercüş). *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7, 202-215.
- Tromp, S. W., 1940. Preliminary report on the oil possibilities of SE Turkey, based on a re-interpretation of microfaunal and sub-surface data (Cenubu Şarki Türkiye'nin stratigrafisi, strüktür veçheleri ve petrol imkanları ile bunların mücavir mıntıkalarla mukayesesi): *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Derleme No: 1216, 74 s* (yayımlanmamış).
- Weaver, C.E., Pollard, L.D., 1973. The Chemistry of Clay Minerals. *Developments in Sedimentology*, 15, 213 p.
- Yalçın, H., Bozkaya, Ö., 2002. Hekimhan (Malatya) çevresindeki Üst Kretase yaşlı volkaniklerin alterasyon mineralojisi ve jeokimyası: deniz suyu-kayaç etkileşimine bir örnek. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri*, 19, 81-98.
- Yıldırım, M., Yılmaz, Y., 1991. Güneydoğu Anadolu orojenik kuşağının ekaylı zonu. *Bulletin of Turkish Association of Petroleum Geologists*, 3, 57-73.
- Yılmaz, Y., 1993. New evidence and model on the evolution of the southeast Anatolian orogen. *Geological Society of American Bulletin*, 105, 251-271.
- Yılmaz, E., Duran, O., 1997. Güneydoğu Anadolu bölgesi otokton ve allokton birimler stratigrafi adlama sözlüğü (Lexicon). *Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü, Eğitim Yayınları, No: 31, 460 s* (yayımlanmamış).
- Yılmaz, E., Erenler, M., Araç, M., 1993. Kozluk-2 arama kuyusunda (X. Bölge) kesilen birimlerin petrografik, sedimentolojik ve mikropaleontolojik incelemesi. *Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Araştırma Merkezi, Rapor No: 1901, 23 s* (yayımlanmamış).