

# Tersiyer yaşlı Sivas evaporit havzasındaki sölestine eşlikçi elementer kükürt oluşumu (Örnek yatak: Ulaş-Bahçeciktepe sölestin yatağı)

*Sulphur occur ences associated with celestite in Sivas evaporite basin of Tertiary age (An example deposit: Ulaş-Bahçeciktepe celestite bed)*

Erdoğan TEKİN  
Baki VAROL

Ankara Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara  
Ankara Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara

## Öz

Bu çalışma; iç doğu Toros kenet kuşağında yer alan Sivas Havzası'nın, Eosen yaşlı Bozbel formasyonunun en üst bölümlerindeki sölestin mineralleşmeleri içerisinde saçılma tarzında gelişmiş olan, elementer kükürt oluşumlarına yöneliktir, inceleme alanında bunlar ekonomik ölçekli değildirler. Söz konusu bu elementer kükürtler üzerinde yapılan mikrodokuya yönelik taramalı elektron mikroskobu çalışmalarında; bunların bulutumsu, küresel, loblu, dantelimsi ve böbreğimsi gibi kristal morfolojilerine sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca kükürt kristallerinin üzerinde yer yer yoğunlaşan organik madde sıvalarının da geliştiği izlenmiştir. Bununla beraber bu tip kristallerdeki organik maddenin, ort. % 1 oranında bulunduğu ve biyojenik kökenli olduğu yapılan elementel analiz çalışmalarında belirlenmiştir.

Bahçeciktepe sölestin mostrasındaki elementer kükürtlerin, literatürdeki sülfat indirgeyici (olası "*Desulfobrevia* sp.") kükürt bakterilerinin metabolik faaliyeti sonucu sölestinin indirgenmesiyle oluştuğu ortaya çıkmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Elementer kükürt, sölestin, sülfat bakterisi, Sivas-Ulaş, evaporitik havza, taramalı elektron mikroskobu, elementel analiz, sülfat redüksiyonu.

## Abstract

*This study aims the investigation of disseminated sulphur occurrences in celestite mineralizations at the upper section of Bozbel formation of Eocene age in Sivas basin, located in the Central Eastern Taurid suture belt. The sulphur formations in the study area are economically insignificant. Electron microscope studies focused on microtexture examination indicate that these elementary sulphur format ions have crystal morphologies in the forms of cloud-like, lobous, spheroidal lace-like and kidney-like structures. Some sulphur crystals are blanketed by other substances. The results of elemental analyses show that the amount of organic matter in this type of crystals is nearly 1%. These elementary sulphur formations are of biogenic origin.*

*The elementary sulphur occurrences in the celestite outcrop at the Bahçeciktepe location were formed by the disintegration of celestite crystals through the metabolic activity of sulphate reducing bacteria (most likely by "*Desulfobrevia* sp.").*

**Key Words:** Elementary sulphur, celestite, sulphate bacteria, Sivas-Ulaş, evaporitic basin, scanning electron microscopy (SEM), elemental analyses (TOC), sulphate reduction.

## GİRİŞ

Dünyadaki elementer kükürt yataklarının başlıca; CH içeren evaporit havzaları (1) veya Senozoyik yaşlı genç volkanizma kuşakları (2) gibi iki jeolojik ortamda bulunduğu, çok sayıdaki araştırmacı tarafından geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Bunlar sırasıyla Mukaiyama (1974), Gittinger (1975), Pawlowski vd. (1979) ve Saniz (1986) çalışmalarıdır.

Bu çalışmalardan Gittinger (1975) ve Pawlowski ve diğerleri. (1979)'da; evaporitik havzalardaki sülfatlı birimler içerisinde yer alan elementer kükürt yataklarının, çeşitli faktörlerle kontrol edildiği belirtilmektedir. Bunlar; anaerobik ortam koşulları ( $E_h < 0$  ve  $pH < 7$ ), formasyon işi su-organik madde (CH) dolaşımı, yoğun bakteri ( $SO_4^{2-}$  indirgeyici bakteriler) faaliyeti ve en az  $30^\circ C$  nin üzerinde bir sıcaklığın bulunmasıdır. Bu faktörlerin hepsinin birarada bulunması evaporitik havzalardaki se-

dimanter kökenli elementer kükürt oluşumlarında zorunlu görülmüştür.

Diğer yandan Mukaiyama (1974)'de ise; genç volkanizma kuşaklarındaki elementer kükürt oluşumlarının küçük ölçekli yataklar oldukları ve tamamen,  $H_2S$  gazı bakımından zengin hidrotermal suların ve/veya fumarollerin kırık-çatlaklar içerisindeki aktif dolaşımına bağlı olduğu vurgulanmaktadır.

Bu çalışmanın yürütüldüğü Tersiyer yaşlı Sivas-Ulaş havzası ise; İçdoğu Toros Kenet" Kuşağı üzerinde gelişen evaporitik karakterli bir havzadır. Havzadaki sölestin mineralleşmeleri büyük oranda evaporitli-karbonatlı birimler içerisinde yoğunluk kazanmış olup, oldukça geniş bir alana dağılmış durumdadır. Bu farklı yaşlardaki birimler içerisinde yer alan sölestin mostralardan yalnızca Bahçeciktepe'de elementer kükürt oluşumları sözkonusudur. Tekin ve Varol (1993)'ün çalış-

masında bunlar, boşluk dolgusu sölcstınler içerisinde küçük ölçekli saçınımlar şeklindeki oluşumlar olarak tanımlanmıştır.

#### MATERYAL VE METOD

Çalışma, karbonatlı sölcstınler içerisinde yer alan elementer kükürt oluşumlarının mikrodokusal özelliklerini tanımlamayı ve oluşum mekanizmasını açığa çıkartmayı hedeflemiştir. Ayrıca; elementer kükürtler üzerinde sıvanma tarzında gelişmiş olan organik maddenin türünün belirlenmesi de, bu çalışmanın diğer bir amacını teşkil etmektedir. Bu çerçevede amaca yönelik olarak, az sayıdaki (20 adet) kükürt örneğinde önce Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntü taraması yapılmıştır. Ayrıca bu örneklerin kalitatif kimyasal analizleri de Enerji Dispersif X-Işınlan Spektrometresi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden SEM çalışmaları Jeol JSM-840 A sistemiyle, EDS çalışmaları ise Tracor TN-5502 sistemiyle TPAO laboratuvarlarında yapılmıştır. Örnekler SEM incelemelerinde; ısıtma, asitle dağlama vb. gibi herhangi bir işleme tabi tutulmuşlardır. Bu kükürt örnekleri direkt olarak, 200 A°da (yaklaşık 2.5 dakika süreyle) altınla kaplanarak incelenmişlerdir.

Diğer yandan elektron mikroskobu çalışmaları sonucu seçilen bazı örneklerdeki organik madde miktarının tespiti, Leco TOC elementel analiz cihazında (TPAO'da) gerçekleştirilmiştir. Bunun için önce elementer kükürt taneleri, bünyelerindeki inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması için % 50'lik HCl ile 30 sn. süreyle muamele edilmiştir. Daha sonra ise bu örnekler, Leco TOC analiz cihazında yakılarak analize tabi tutulmuştur. Bununla birlikte bu organik maddenin moleküler yapısının belirlenmesi için ise, AÜFF Kimya bölümündeki Perkin Elmer IR-2400 infrared spektrometresi kullanılmıştır. Bu amaçla seçilen elementer kükürt taneleri önce toz haline getirilip; sonra bu toz kükürt numunesinden 5 gr. alınmak önce Hexane, sonra Diethyl ether, Diethylene chloride, Acetone ve Methanol organik çözücülerinde sırayla ikişer saat süreyle, oda sıcaklığında soğuk ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Bunun sonucunda elde olunan yaklaşık 100 mgr. lık organik madde ekstraksiyonu Infrared spektrometresinde analiz edilmiştir.

#### JEOLJİK KONUM

Bahçeciktepe sölcstın yatağı Ekincioglu köyünün yaklaşık 300 m. kadar kuzeyindeki Bahçeciktepe mevkiinde yer alır (Şekil 1). Yataktaki sölcstın mineralleşmesi Orta-Üst Eosen yaşlı Bozbel formasyonunun en üst seviyelerini oluşturan, kıvrımlanmış-kırıklanmış ve yer yerde killi-kumlu türbiditik karakterli karstik kireçtaşları içerisinde bulunur. Bu boşluk dolgusu şeklindeki sölcstın mineralleşmelerinin izlendiği bol biyo

klastik malzeme içeren karstik kireçtaşları, aşırı derecede alterasyona uğramış ve bunun sonucunda da arazide turuncu-kül rengi bir görünüm kazanmışlardır. Yer yer bunların bazı alanlarında karstlaşma-kimyasal ergimeyle oluşan erime-çözülme kovukları (jeodlar)'da gelişmiştir (Levha 1, a-b). Tüm bu alterasyonların, gömülü bir termokarst veya hidrotermal etkinin işaretçisi olabileceği Tekin ve diğerleri (1994) çalışmasında öne sürülmüştür.

Bahçeciktepe mostrasındaki boşluk dolgusu sölcstınler; arazide boşluk duvarından merkeze doğru yerinde büyümeler (stalaktit) şeklindeki beyaz-sarı-turuncu renkli, saf (temiz), prizmatik ve lifsi-ışınsal yelpaze tarzındaki çimentolayıcı özellikteki kristallerden meydana gelmiştir. Diğer yandan bunlar üzerinde yer alan elementer kükürtler ise saf (temiz), tipik sarı renkli, kısmen parlak görünümlü, sert dokulu, 2-10 mm. arasında değişen büyüklükteki saçınımlar şeklindeki kristallerdir (Levha 1,a-b).

Diğer yandan araziden alınan bu kükürt kristallerinin elementer kükürt olup olmadığının tespiti için ise; önce mineralojik bileşime yönelik olarak XRD, sonra morfolojik benzerliğinden dolayı Fe-vitriyol olup olmadığı konusunda da amonyak (NH<sub>3</sub>) testi çalışmaları yapılmış ve sonuçta da, alınan tüm bu örneklerin saf elementer kükürt olduğu belirlenmiştir. Tüm bu ön işlemlerin sonucunda laboratuvar çalışmaları başlatılmıştır.

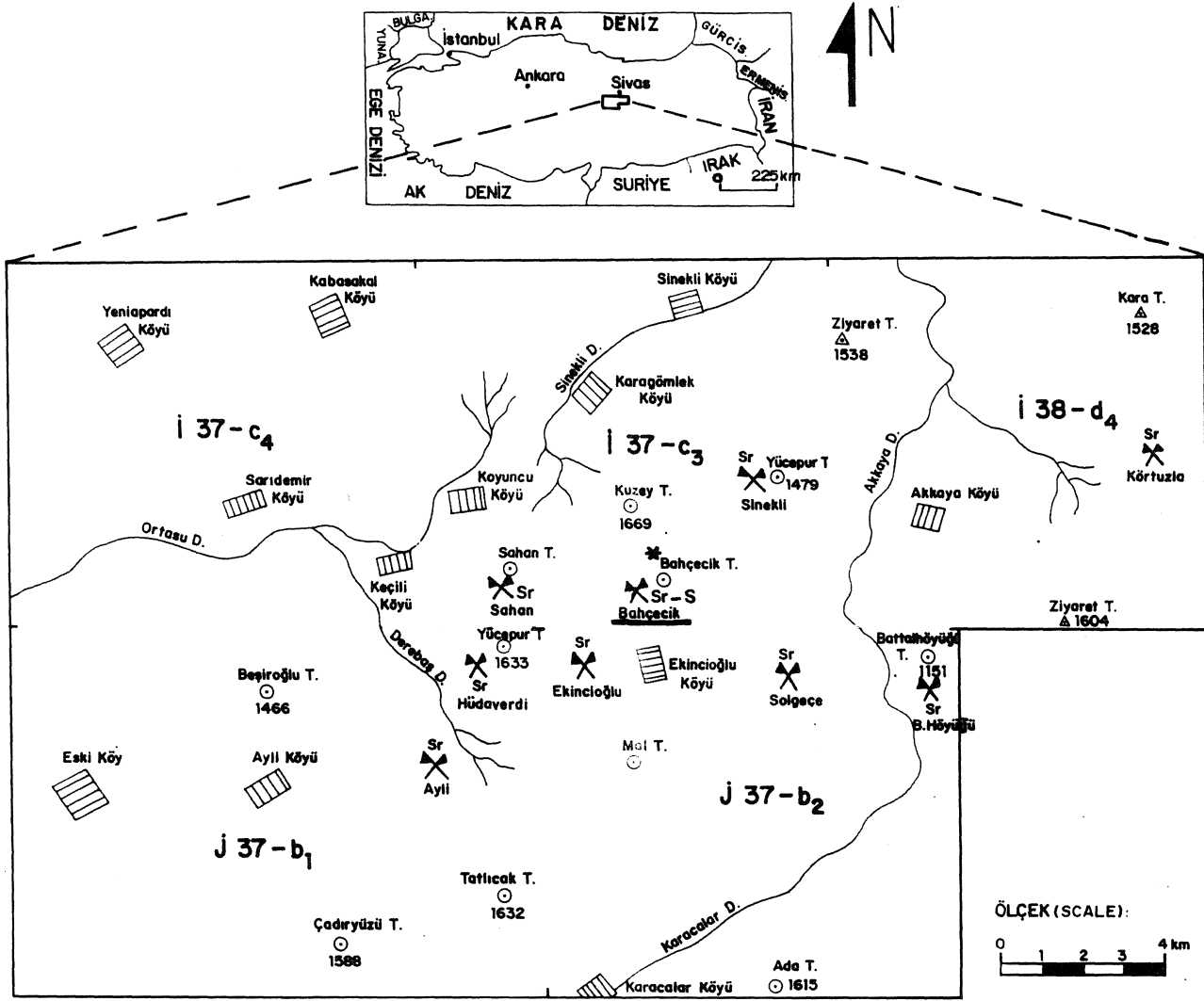
#### ELEMENTER KÜKÜRT OLUŞUMU

##### Elektron mikroskobu incelemeleri

Bahçeciktepe elementer kükürt oluşumlarının mikrodokusal özelliklerinin tanımlanması ve oluşum mekanizmasının açığa çıkartılması için; amaca yönelik olarak seçilen belirli sayıdaki kükürt örneğinde, önce Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntü taraması yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda elementer kükürt kristallerinin; bulutumsu, küresel, loblu, böbreğimsi ve dantelimsi vb. gibi şekillerde olduğu görülmüştür. Bu tür fromboidal yapılar Postgate (1951), Butiin (1953), Abdel - Malck ve Rizk (1958), Sweeney ve Kaplan (1973), Goldhaber vd. (1977), Nedwell ve Abram (1978), Jorgensen ve Revsbech (1983) çalışmalarında da sunulmuştur.

Elektron mikroskobunda incelenen örneklerdeki bulutumsu ve dantelimsi görünümlü kükürt kristalleri tipik olarak Levha 2, a-b'de görülmektedir. Bunların boyları değişik olup dantelimsi türde olanlar, sölcstın matriksi ile keskin dokanaklı ve birbirinden kopuk dantel parçacıkları (ağları) şeklindedir. Bulutumsu türde olanlar ise; sölcstın matriksi ve/veya özşekilli sölcstın kristali ile dereceli geçişli, masif görünümlü ve birbiriyle irtibatlıdır. Bunlar da, SEM görüntülerinde öz şekilli sölcstın

## ULAŞ - BAHÇECİKTEPE ELEMENTER KÜKÜRT OLUŞUMU



Şekil 1. Çalışma alanında bulunan sölestin-kükürt mostraları m gösterir kroki (Tekin ve diğ., 1994).

Figure 1. The schematic diagram showing situations of celestite and sulphur occur in investigated area (Tekin et. al., 1994).

leştin kristalleri üzerinde bir çeşit yamalar şeklinde izlenmektedir (Levha 3, b). Benzer dokusal tanımlamalar Ghiorse (1980) çalışmasında da sunulmuştur. Ayrıca bu türlerin üzerindeki koyu (siyahımsı) renkli alanlar ise organik madde kalıntılarıdır. Bu kalıntılar kükürtler üzerinde sıvama tarzında gelişmiş olup, ayrıca yine sülfat indirgenmesi esnasında açığa çıkan  $H_2S$  gazı çıkışlarına ait poroz (delikli) zonları ise yer yer örtmüşlerdir (Levha 3, a-b). Yine Levha 3, a'da; fotoğrafın sağ üst köşesi ile sol yan taraftaki özçekilli sölestin kristaline ait kalıntı kristal parçacıkları görülmektedir. Bu kalıntı sölestin kristal parçacığı ile bulutumsu kükürtler arasındaki dereceli geçiş oldukça belirgindir. Bu durum büyük olasılıkla; sölestinin ( $SrSO_4$ ) sülfat indirgeyici mikro canlılar (bakteriler) tarafından metabolik faaliyetleri esnasında kullanıldığını ve bunun sonucunda da

saf-elementer kükürtlerin açığa çıktığını işaretlemektedir. Söz konusu bu olası gelişim Levha 3, b'de çok açık bir şekilde görülmektedir.

Diğer yandan Levha 4, a-b ve Levha 5, a-b'de yine kükürtlerdeki değişik kristal morfolojilerinden olan küresel, bileşik loblu (üzüm salkımı) ve böbreğimsi yapılar görülmektedir. Benzer tanımlamalar Folk (1993) çalışmasında da sunulmuştur. Bunlardan küresel olanlar; sölestin kristalleri arasında birbirinden ayrı, 20-30,  $\mu m$  boyundaki keskin dokanaklı kürecikler şeklinde yer almaktadırlar. Bileşik loblu (üzüm salkımı) ve böbreğimsi türde olanları ise; birbirleriyle temasta olup 10-100  $\mu m$  masında değişen tane boylarına sahiptirler. Diğer yandan olası  $H_2S$  gazı çıkışlarına ait poroz (delikli) zonlar bunlarda belirgin haldedir. Çünkü organik madde

sıvamarını bulutumsu olanlarına göre bunlarda daha az miktarda olduğu için, bu poroz (delikli) alanların üzeri örtülmemiştir.

Ayrıca kükürt kristallerinin EDS (Enerji Dispersif X-Işınları Spektrometresi) ile yapılan kalitatif kimyasal analizleri yüksek oranda S ve eser miktarda Sr-Ca vermektedir. Bu elementler bize; çalışılan örneklerde saf kükürtün, sölestinli veya kısmen karbonatlı bir matrisin (taban kayasının) bulunduğu işaret etmektedir. Bununla birlikte bulutumsu kükürt kristallerindeki organik madde sıvamarının bulunduğu alanlardaki organik bileşiğin moleküler yapısının tespitinde ise EDS çalışmaları yetersiz kalmıştır.

Toplam Organik Karbon ve İnfrared Spektrometresi incelemeleri

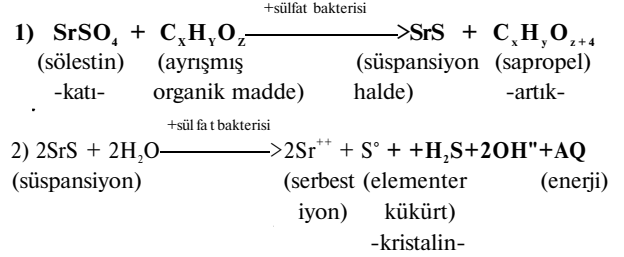
Elektron mikroskopu çalışmaları sonucu seçilen bazı kükürt örneklerindeki (tanelerindeki) organik madde miktarının tespiti için Leco cihazında elementel analiz (toplam organik madde) çalışmaları yapılmıştır. Bunun için hazırlanan örneklerin analizi sonucunda değişik yüzde organik karbon değerleri elde edilmiştir. Bu durum oldukça ilginçtir. Bunun için her bir tanedeki bu farklı yüzde değerlerinin nedeninin araştırılması gerekmektedir. Bununla beraber elementel analizde incelenen bu tanelerin hepsinin ort. %1 oranında organik madde (TOC) içerdikleri belirlenmiştir.

Elementel analiz (TOC) incelemeleri ışığında kükürt tanelerindeki bu organik maddenin moleküler yapısının belirlenmesi için ileriki bir aşama olan İnfrared Spektrometresi çalışmaları başlatılmıştır. Bu amaçla seçilen elementer kükürt tanelerinden özel metotla ekstrakte edilen organik madde, infrared spektrometresinde analiz edilmiş ve 2890, 2875, 1750, 1485, 1250, 1150, 1105 ve 815  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarındaki geçirim bandlarının bulunduğu görülmüştür (Şekil 2). Cross (1967)'ye göre bu pik değerleri, organik karbon ve buna bağlı yan bağların, azotlu - uzun zincirli ve yüksek polimerik yapıda olduğunu işaretlemektedir. Yine SEM çalışmalarında gözlenen  $\text{H}_2\text{S}$  gazı çıkışlarının ürünü olan delikli (poroz) yapılar da, bu tür bir moleküler yapıya sahip organik madde oluşumunu desteklemektedir. Literatürde de (Ghiorse ve Hirsch; 1979'da) bu azotlu ve yüksek (uzun zincirli) polimerik yapının, canlılardaki hücre çatısını oluşturan DNA ve RNA gibi bileşiklerde görülen yapılarla benzediği vurgulanmıştır.

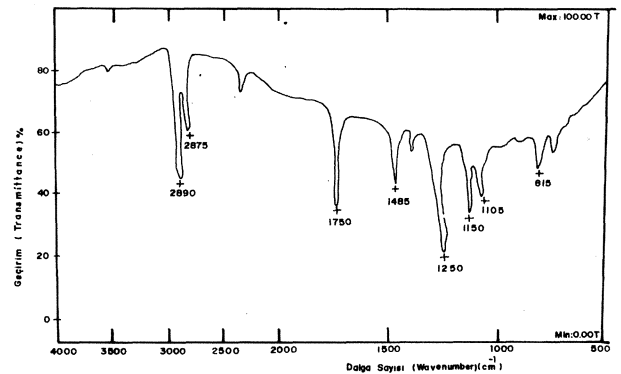
Sülfat redüksiyonu

Doğadaki elementer kükürt oluşumlarında gelişen sülfat redüksiyonunun; farklı derinliklerde ve aşırı gazlı bir ortamda anaerobik (oksijensiz) bakterilerin metabolik faaliyetleri sonucu gerçekleştiği, ayrıca oluşumda kırık-çatlaklarda bulunan yeraltı su dolaşımı ile yüksek sıcaklık ve tuzluluğunda etkili olduğu pek çok çalışma-

da belirtilmiştir. Bahçeciktepe elementer kükürtlerinde ise bu faktörlerin pek çoğunun etkili olduğu olasıdır. İşte tüm bu faktörlere bağlı olarak Bahçeciktepe sölestin mostrasındaki bakteriyel kökenli kükürtlerin oluşumu ve sülfat indirgenmesi, sırasıyla şöyle denkleminize edilebilir:



Bu tepkimelerin gerçekleştiği ortam;  $\text{Eh} < 0$ ,  $\text{pH} < 7$  ve oksijensiz olup kısaca indirgeyici karakterdedir. Sülfat bakterileri böyle bir ortamda 1 nolu denklemden olduğu şekilde başlangıçta; ayrılmış haldeki organik maddeyi enerji kaynağı olarak tüketmekte ve oksijen yerine de sülfattaki oksijeni kullanmakta olup sonuçta  $\text{SrSO}_4$ 'ü süspansiyon haldeki stronsuyum sülfüre dönüştürmektedir. Ayrıca bir kısım bakterilerin ölmeleri sonucunda bu esnada artık sapropel de oluşmaktadır. Nitekim bakterilerin bizzat ölmeleri sonucu ortaya çıkan bu organik allıklar, infrared çalışmalarında yüksek moleküler yapıdaki organik madde olarak izlenmiştir. Daha sonra ise 2 nolu denklemden olduğu şekilde bakterilerin devam eden metabolik faaliyetleri sonunda; süspansiyon haldeki stronsuyum sülfür, kristalin elementer kükürt ile serbest iyon halindeki  $\text{Sr}^{++}$ 'ye dönüşmektedir. Ayrıca bu tepkimeler esnasında  $\text{H}_2\text{S}$  gazı ile büyük miktardaki enerji çıkışları da sözkonusudur. İşte bu sebeple bu  $\text{H}_2\text{S}$  gazıyla ilgili olarak yapılan Kem ve Thode (1968) çalışmasında; sülfat indirgenmesi sırasında bakterilerin açığa çıkarttıkları  $\text{H}_2\text{S}$  gazının gündü ortalama 1.000 mg/l/gaz olduğu belirlenmiştir. Böylece araştırmacılar bu değer, oldukça yüksek bir değer olduğuna dikkat çekmektedirler.



Şekil 2. Ekstrakte edilmiş organik maddenin infrared spektrum eğrisi.

Figure 2. Infrared-spectrum curve of the extracted organic matter.

## TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Son yıllarda biyoepijenetik maden yataklarıyla ilgili olarak yaşlı kayaçlarda - akarsu ve göllerde yapılan pekçok araştırmada (Al-Sawaf, 1977; Pawlowski vd., 1979; Watterson, 1991; Folk, 1993 ve Hendry, 1993); başta corallina türü mikroorganizmalarının aerob olarak hidrokarbonları benzene dönüştürdükleri, desülfirikant bakterilerinin anaerob olarak sülfatı indirgeyerek elementer kükürt oluşturdukları ve sülfürükant bakterilerinin ise aerob olarak sülfatı yükseltgeyerek altın-demir-mangan-bakır-çinko-kurşun gibi metalleri oluşturdukları tespit edilmiştir. Bunlardan Al-Sawaf (1977)'de; Kuzey Irak'taki Fars formasyonu kükürt yataklarının sülfat indirgenmesi sonucu oluştuğu, oluşumda ortamdaki hidrokarbon-bakterilerin  $H_2S$  gazının- $SO_4^-$  iyonunun ve yeraltı su dolaşımının (ki 0.3 mM gibi düşük bir  $O_2$  içeriğine sahip olduğu için) etkili olduğu belirlenmiştir. Ulaş-Bahçeciktepe elementer kükürtlerinin oluşumunda da benzer faktörlerin etkili olduğu **düşünülebilir**. Ayrıca Polonya'daki Miyosen jipsleri içerisinde yer alan kükürtlerde yapılan Pawlowski ve diğerleri (1979) çalışmasında, bunlarında sülfat indirgeyici kükürt bakterilerin biyolojik aktiviteleri sonucu oluştuğu ve kükürt kristallerinin Zr, Co, Cr, Ni, Cu, Ag, Zn, Sn, Pb, Mo, Ca, Ga gibi eser elementleri içerdikleri görülmüştür. Bahçeciktepe elementer kükürtlerinde yapılan kalitatif EDS çalışmalarında da benzer bazı elementler (Sr, Ca, Mg, Si gibi) saptanmıştır.

Diğer yandan Bahçeciktepe elementer kükürtlerinde yaptığımız SEM çalışmalarında gördüğümüz kükürt kristallerinin özel morfolojik yapıları (bulutumsu-küresel-loblu-böbreğimsi-dantelimsi) ile; Watterson (1991)'un Alaska plaser altın örneklerinin SEM incelemesinde gördüğü yapılar ve Folk (1993)'un sıcak suların oluşturduğu güncel İtalya-Viterbo travertenlerinde, hard ground'larda gelişmiş güncel Bahama aragonitik ooidlerinde ve Utah Büyük Tuz Gölü aragonit ooidlerinde yaptığı SEM çalışmalarında gördüğü yapılar arasında büyük benzerlikler söz konusudur. Çünkü bu tür kristal morfolojileri bu çalışmalarda, biyojenik aktiviteye bağlı oluşumlar olarak yorumlanmıştır. Böylece sonuçta Alaska plaser altın tanelerinde delici türdeki bakterilerin, Viterbo travertenlerinde sülfürükant bakterilerinin, Bahama ve Büyük Tuz Gölü aragonitik ooidlerinde ise nannobakterilerin etkili olduğu sonucu sözü edilen bu çalışmalarda ifade edilmektedir. Benzer yorum ve bulgular Sedir Adası Kleopatra Plajı güncel ooidlerinde yapılan Üşenmez ve diğerleri (1993) çalışmasında da sunulmuştur. Yine Hendry (1993) tarafından İngiltere Jurassik sığ deniz karbonatlarında yapılan çalışmada, kalsit çimentolanması esnasında oksijensiz ortamda sülfat indirgenmesiyle oluşan bakteriyal kökenli demir-mangan ve kükürtlerin; oksijenli ortamda ise metal indirgenmesiyle oluşan bakır-kurşun-çinko gibi element-

lerin bulunduğundan sözedilmektedir. Kısacası tüm bu çalışmaların hepsindeki oluşumlarda, bakteri faaliyetinin varlığına işaret edilmektedir.

Yukarıda belirli yönleriyle tartışılan Bahçeciktepe sölestin yatağındaki sülfat indirgenmesi sonucu oluşmuş, bakteriyal kökenli elementer kükürtlerin oluşum şekli oldukça ilginçtir. Çünkü buradaki sülfat indirgenmesi; sölestinin parçalanmasıyla açığa çıkan sülfat olup, daha sonra da bundan elementer kükürtler meydana gelmiştir. Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda (Al-Sawaf, 1977; Pawlowski vd., 1979; ve Schwoerbcl, 1980) ya jipsin veya anhidritin parçalanarak, buradan açığa çıkan sülfattan elementer kükürtün oluştuğu ifade edilmektedir. Halbuki Bahçeciktepe'deki durum kökensel (sülfatlı ana kaya) açıdan oldukça farklıdır. Çünkü  $Sr^{+2}$  elementi biyolojik açıdan yüksek moleküler yapıları mikro canlılar için toksik bir madde olup, canlılar hiçbir zaman yaşadıkları ortamda stronsiyum elementinin bulunmasını istememektedirler. Bu önemli ve ilginç özellik  $Sr^{+2}$  elementinin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Halbuki bu çalışmada stronsiyumlu bir bileşik olan sölestinin ( $SrSCVün$ ) mikrocanlılar (desülfürükant bakterileri) tarafından metabolizmalarında bizzat kullanımı ve sonuçta da yine toksik bir element olan  $Sr^{+2}$ 'nin serbest iyon şeklinde açığa çıkması söz konusudur. İşte bu nokta üzerinde mikrobiyoteknolojik açıdan ayrıntılı şekilde çalışmaların yapılması gerekmektedir. Çünkü elektron mikroskopu çalışmalarında kükürtler üzerinde izlenen olası sülfat bakterilerinin sölestinler üzerinde ve/veya içerisinde kitlesel ölümleri sonucu oluşmuş organik madde sıvımaları da, bu tür ileri çalışmaların yapılmasını zorunlu kılmaktadır.

Bu çerçevede Sivas-Ulaş evaporit havzasındaki Bahçeciktepe sölestin mostrasında bulunan elementer kükürt oluşumları, tipik bir biyomineralizasyon ürünüdür. Çünkü saçınımlar şeklindeki bu elementer kükürtlerin gerek saha konumları, gerekse SEM'deki mikrodokusal özellikleri bu tip bir oluşum mekanizmasını işaretlemektedir. Ayrıca bunlarda yapılan elementel analiz ve infrared spektrometresi çalışmalarında yaygın olarak bilinenlerinin dışındaki (taşınmış haldeki kömür-petrol kökenli organik madde) belirlenen; biyojenik kökenli organik madde sıvımaları da, bu şekildeki bir oluşumu (biyomineralizasyonu) desteklemektedir. Bununla birlikte; Bahçeciktepe sölestin mostrasında bakteriyal kökenli elementer kükürtlerin oluşumunu sağlayan desülfürükant bakterilerinin cins (ve/veya tür) derecesinde tespiti ve sölestindeki biyolojik aktivitenin belirlenmesi için ileriki aşamalarda bazı önemli mikrobiyolojik çalışmaların yapılması gerekmektedir.

## KATKI BELİRTME

Araştırmacılar; arazi çalışmaları sırasında her türlü yardımlarından dolayı Sayın Jeo. Yük. Müh. Teoman Kayan'a

(MTA), elektron mikroskobu (SEM) çalışmasının değerlendirilen Sayın Prof. John R. Watterson'a (Colorado-A.B.D.), organik madde analizlerine yardımcı olan Sayın Kimya Yük. Müh. Dr. Mustafa Güllü'ye (A.Ü.F.F.), mikrobiyolojik değerlendirmeleri için Sayın Dr. Belma Ateş (Gazi Üniv.) ve makalenin şekillendirilmesindeki katkıları için Sayın Doç. Dr. Gültekin Kavuşan'a (A.Ü.F.F.) teşekkürlerini sunarlar.

## DEĞİNİLEN BELGELER

- Abd-el-Malek, Y. and Rizk, S.G., 1958, Counting of sulphate reducing bacteria in mixed bacterial population. Nature, 182,285.
- Al-Sawaf, F.D. S., 1977, Sulfatereductionand sulfur deposition in the Lower Fars Formation, Northern Iraq. Econ. Geol., 72, 608-618.
- Butlin, K.R., 1953, The bacterial sulphur cycle: Research, 6, 184.
- Cross, A.D., 1967, An introduction to practical infrared spectroscopy. Second edition, London, 83 p.
- Folk, R.L., 1993, SEM imaging of bacteria and nannobacteria in carbonate sediments and rocks. Jour. of Sediment. Petro., 63/5, 990-999.
- Ghiorse, W.C., and Hirsch, P., 1979, An ultrastructural study of iron and manganese deposition associated with extracellular polymers of Pedomicrobium-like budding bacteria: Archives of Microbiology, 123, 213-226.
- Ghiorse, W.C., 1980, Electron microscopic analysis of metal-depositing microorganisms in surface layers of Baltic Sea ferromanganese concretions. In Trudinger, P.A., et al., Biogeochemistry of ancient and modern environments: New York, Springer-Verlag, 345-354.
- Gittinger, L.B., 1975, Sulphur. Industrial Minerals and Rocks, 4th edition, 235 England.
- Goldhaber, M.B., Aller, R.C., Cochran, J.K., Rosenfeld, J.K., Martens, C.S. and Berner, R. A., 1977, Sulfate reduction, diffusion, and bioturbation in Long Island Sound Sediments: report of the FOAM Group. Amer. Jour. Sci., 277, 192-237.
- Hendry, J.P., 1993, Calcite cementation during bacterial manganese, iron and sulphate reduction in Jurassic shallow marine carbonates. Sedimentology, 40, 87-106.
- Jorgensen, B.B. and Revsbech, N.P., 1993, Colorless sulfur bacteria. *Beggiatoa* sp. and *Thiovulum* sp. in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S microgradients. Appl. Environ. Microbiol., 45, 1261-1270.
- Kern, A.L.W. and Thode, H.G., 1968, The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. Geochim. et CosmochimActa., 32, 71-91.
- Mukaiyama, H., 1974, Volcanic sulphur deposits in Japan., Ph. D. Thesis, Kyushu Univ. 117p.
- Nedwell, D.B. and Abram J. W., 1978, Bacterial sulfate reduction in relation to sulfur geochemistry in two contrasting areas of salt-marsh sediments. Est. Coast. Mar. Sci., 6, 341-351.
- Pawlowski, S., Pawlowska, K, and Kubica, B., 1979, Geology and genesis of the Polish sulfur deposits. Econ. Geol., 74, 475-483.
- Postgate, J.R., 1951, The reduction of sulfur compounds by *Desulphovibrio desulphuricans*. Jour. Gen. Microbiol., 5, 725-738.
- Saniz, K, 1986, Kükürt yataklarının oluşumlarını ve sınıflandırılması. Yeryuvarı ve İnsan, 11/2, 20-24.
- Schwoerbel, J., 1980, Einführung in die Limnologie. 4. Auflage, 196p. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Germany.
- Sweeney, R. E., and Kaplan, I.R., 1973, Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediment. Econ. Geol., 68, 618-634.
- Tekin, E. ve Varol, B., 1993, Sivas (İç Doğu Anadolu) havzasındaki sölestin yataklarının petrografik incelemesi. A. Suat Erk Jeo. Simp. Bildiriler Bült. 319-327, Ankara.
- Tekin, E., Ayan, Z. ve Varol, B., 1994, Sivas-Ulaş sölestin oluşumlarının (Tersiyer) mikrodokusal özellikleri ve sıvı kapanım çalışmaları. Türkiye Jeo. Bült., 37/1,61-76.
- Üşenmez, Ş., Varol, B., Friedman, M., and Tekin, E., 1993, Modern ooids of Cleopatra Beach, Gökova (South Aegean Sea) Turkey: Results from petrography and scanning electron microscopy. Carbonates and Evaporites, 8/1, 1-8, U.S.A.
- Watterson, J. R., 1991, Preliminary evidence for the involvement of budding bacteria in the origin of Alaskan placer gold. Geology, 20, 315-318.

## ULAŞ - BAHÇECİKTEPE ELEMENTER KÜKÜRT OLUŞUMU

### LEVHA 1

1-A. Kireçtaşının kırık-çatlak ve karstik boşluklarında gelişmiş, lifsi-işinsai sölestin mineralleşmeleri ile bunlara eşlik eden elementer kükürt kristalleri. (Bozbel form.) (Bahçeciktepe most. 4x10) kçt: kireçtaşı, s: sölestin, k:kükürt.

1-B. Karstik kireçtaşın içerisinde oluşmuş boşluk dolgusu türdeki söksünler ile bunlara eşlik eden iri elementer kükürt kristallerinin yakın plan görünüşü. (Bozbel form.) (Bahçeciktepe most. 4x10) kçt: kireçtaşı, s: sisölestin, k: kükürt.

### PLATE 1

*1-A. Fibreous-radial celestite mineralization formed in the fractures and karstic vugs of limestone and associated elementary sulphur crystals (Bozbel form.) (Bahçeciktepe outcrop. 4x10) kçt: limestone, s: celestite, k: sulphur.*

*1-B. Close-up view of the vug-filling celestite in karstic limestone and associated fine grained elementary sulphur crystals. (Bozbel form.) (Bahçeciktepe outcrop. 4x10) kçt: limestone, s: celestite, k: sulphur.*

### LEVHA 2

2-A. Bulutumsu kükürt kristalinin SEM görüntüsü. Kristal yüzeyindeki poroz yapı kısmen belirgindir. (Bahçeciktepe most., K-1 örneği).

2-B. Masif dokudaki sölestin matriksi içerisinde gelişmiş dantelimsi kükürt kristalinin SEM görüntüsü. (Bahçeciktepe most., ET. 90/73 örneği), s: sölestin, k: kükürt.

### PLATE 2

*2-A. SEM view of sulphur crystal with the cloud-like appearance. The porous structure on the crystal surface is partially visible. (Bahçeciktepe outcrop., K-1 samples).*

*2-B. SEM view of the sulphur crystal with lacy appearance in the massive structure of celestite matrix. (Bahçeciktepe outcrop., ET. 90/73 samples) s: celestite, k: sulphur.*

### LEVHA 3

3-A. Bakteri faaliyetini işaretleyen sölestin kristali ile bulutumsu elementer kükürt kristalinin dereceli geçişi. Kükürtler üzerindeki koyu renkli biyojenik kökenli organik madde sıvaması ile çukur alanlardaki biyolojik aktivite sonucu oluşmuş sölestin silti belirgin haldedir. (Bahçeciktepe most., ET. 90/72 örneği) s: sölestin, ss: söseltilin silti, k: kükürt, o: biyojenik kökenli organik madde sıvaması.

3-B. Özşekilli sölestin kristali üzerinde sıvanma tarzında gelişmiş bulutumsu-loblu elementer kükürt oluşumları. (Bahçeciktepe most., ET. 90/72 örneği), s: sölestin, k: kükürt.

### PLATE 3

*3-A. Transition from celestite crystal indicating bacterial activity to cloudy-structured sulphur crystal. Dark colored organic matter of biogenic origin on sulphur and silt-size celestite, filling cavities formed through biologic activity are clearly visible. (Bahçeciktepe outcrop., ET. 90/72 samples) s: celestite, ss: silt of celestite, k: sulphur, o: organic materials of bacterial origin.*

*3-B. Cloudy structured, lobous elementary sulphur formations covering the crystal face of idiomorph celestite crystals. (Bahçeciktepe outcrop., ET. 90/72 samples) s: celestite, k: sulphur.*

## LEVHA 4

4-A. Poroz yapının belirgin olduğu bileşik loblu-küresel kükürt kristallerinin SEM görüntüsü. (Bahçeciktepe most., K-2 örneği).

4-B. Poroz yapı ile organik madde sıvamasının belirgin olduğu böbreğimsi-bileşik loblu-üzüm salkımı şeklindeki kükürt kristallerinin SEM görüntüsü (Bahçeciktepe most., K-2 örneği).

## PLATE 4

*4-A. SEM view of combined lobous-spheroidal sulphur crystals with the clear porous structure. (Bahçeciktepe outcrop., K-2 samples).*

*4-B. SEM view of kidneylike-combined lobous-pudding shaped sulphur crystals dominated by the porous structure covered/enveloped by organic matter. (Bahçeciktepe outcrop., K-2 samples).*

## LEVHA 5

5-A. Sölestin matrisi içerisinde yeralan poroz yapının tipik olarak izlendiği küresel kükürt kristalinin SEM görüntüsü. (Bahçeciktepe most., K-2 örneği) k: küresel kükürt kristali, s: sölestin matrisi.

5-B. Bileşik loblu-küresel kükürt kristallerinin SEM görüntüsü. Organik madde sıvanması ile poroz yapı oldukça belirgindir. (Bahçeciktepe outcrop., K-3 örneği).

## PLATE 5

*5-A. SEM view of spheroidal sulphur crystals associated with a typical porous structure in celestite matrix. (Bahçeciktepe outcrop., K-2 samples) k: crystals of sulphur spheroidal, s: celestite matrix.*

*5-B. SEM view of combined lobous-spheroidal sulphur crystals. Organic matter and porous structure is quite clear. (Bahçeciktepe outcrop., K-3 samples).*



LEVHA 1  
PLATE 1

