

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**MALKARA (TEKİRDAĞ) YÖRESİNDEKİ  
KÖMÜRALTI KİLLERİNİN  
MİNERALOJİK-JEOKİMYASAL İNCELEMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OLCAY ÖZBAY**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2014**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**MALKARA (TEKİRDAĞ) YÖRESİNDEKİ  
KÖMÜRALTI KİLLERİNİN  
MİNERALOJİK-JEOKİMYASAL İNCELEMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OLCAY ÖZBAY**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2014**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Olcaý ÖZBAY** tarafından hazırlanan “**MALKARA (TEKİRDAĞ) YÖRESİNDEKİ KÖMÜRALTI KİLLERİNİN MİNERALojİK-JEOKİMYASAL İNCELEMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 06.06.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof.Dr. Fazlı ÇOBAN

Üye  
Prof.Dr. Turgut ÖZDEMİR

Üye  
Yrd.Doç.Dr. M. Selman AYDOĞAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

## ÖZET

### MALKARA (TEKİRDAĞ) YÖRESİNDEKİ KÖMÜRALTI KİLLERİNİN MİNERALOGİK-JEOKİMYASAL İNCELEMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OLCAY ÖZBAY

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. FAZLI ÇOBAN)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2014

Bu çalışmada, Malkara ilçesinin kuzeyinde yer alan Hasköy, İbrice, Pirinççeşme ve Şahin köyleri arasında ve çevresinde yer alan yaklaşık 100 km<sup>2</sup>'lik bir bölgede yer alan linyit oluşumları ile ilişkili kömüraltı kilerin mineralojik-jeokimyasal incelemesi yapılmıştır.

İnceleme alanındaki birimler Senozoyik yaşlı olup, en yaşlı birim kiltası, kumtaşı, miltaşı içeren Geç Eosen yaşlı Yenimuhacir Formasyonu'dur. Bu birimin üzerine uyumlu olarak kumtaşı, miltaşı, kiltası, çakiltası ve linyit içeren Erken-Orta Oligosen yaşlı Danişmen Formasyonu gelmektedir. Bölgedeki ekonomik linyit yataklarına sahip olan Danişmen Formasyonu üzerine ise uyumsuzlukla kumtaşı, çakiltası, kireçtaşı, miltaşı, kiltası içeren Orta-Geç Miyosen yaşlı Ergene Grubu gelir. Tüm birimleri uyumsuz olarak Kuvaterner alüvyonları örtmektedir.

Danişmen Formasyonu içerisinde yer alan linyitlerin değişik kısımlarından derlenen kömüraltı kilerinin ayrıntılı mineralojik incelemesi, X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), infrared (IR) spektroskopisi, diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TG) ve kimyasal analiz incelemeleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

XRD ve IR incelemeleri kömüraltı kilerindeki kil mineralleri ve kil dışı bileşenlerin tayini, DTA/TG incelemeleri termal karakteristiklerin belirlenmesi, SEM incelemeleri kil minerallerinin morfolojisi ve diğer minerallerle ilişkisinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Kimyasal analizler (ana oksit, iz ve nadir toprak elementleri) ile kömüraltı kilerinin kimyasal bileşimi ortaya konmuştur.

Mineral bileşimi esas olarak montmorillonit, illit, kaolinit ve kloritten meydana gelen bu kiler, bölgelere göre farklı kimyasal özellikler göstermektedir. Ayrıca kuvars, mika, kalsit impuriteyi içerirler. Kimyasal analizlerde SiO<sub>2</sub> oranı 45.90-53.62, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.74-16.52 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.22-8.67 değerleri arasında değişmektedir. Toplam alkali (CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) miktarı 4.82-3.52 aralığında tespit edilmiştir. Kızdırma kaybı değerleri ise oldukça yüksek değerlerde olup, 14.2-25.8 arasında değişmektedir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Trakya Havzası, linyit, kömüraltı kili, kaolinit, montmorillonit.

## **ABSTRACT**

### **MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF UNDERCLAYS IN MALKARA REGION (TEKİRDAĞ)**

**MSC THESIS**

**OLCAY ÖZBAY**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
GEOLOGICAL ENGINEERING**

**(SUPERVISOR: PROF.DR. FAZLI ÇOBAN )**

**BALIKESİR, JUNE 2014**

In this study, mineralogical and geochemical characteristics of underclays, which are located among and surrounding Hasköy-İbrice-Pirinççeşme-Şahin villages in Malkara and covering about 100 square kilometer are related to lignite deposits in this area has been investigated.

In the study area, the basement Yenimuhacir Formation (Late Eocene) contains claystone, sandstone, milestone and they are conformably overlain by Early-Middle Oligocene aged Danişmen Formation that includes sandstone, milestone, claystone, conglomerate and lignite. Danişmen Formation has wide spread economic lignite deposits and is unconformably overlain by Middle-Late Miocene aged Ergene Group containing sandstone, conglomerate, limestone, milestone and claystone. All the units are overlain by Quaternary alluviums unconformably.

Mineralogical and geochemical characteristics of underclays, which occurred beneath the lignite layers in Danişmen Formation and collected from several localities, were examined by using X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared (IR) spectroscopy, differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TG) and chemical analysis.

XRD and IR studies were used for identifying clay minerals and non-clay components. DTA/TG was used to determine thermal characteristics of underclays. SEM studies were used for determining mineral morphologies and mineral relations. Chemical composition of underclays are exhibited by chemical analysis (major oxide, trace and rare earth elements).

The clay mineral paragenesis of underclays comprise mainly montmorillonite, illite, kaolinite and chlorite and they have different chemical characteristics in different areas. Besides, they have impurities as quartz, mica, calcite. The results of whole rock chemistry analysis show that SiO<sub>2</sub> contents are between 45.90-53.62, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are between 14.74-16.52, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents between 5.22-8.67 values. Total alkali (CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) contents are between 4.82-3.52 values. Loss of ignition values are significantly high and vary from 14.2 percent to 25.8 percent.

**KEYWORDS:** Thrace Basin, lignite, underclay, kaolinite, montmorillonite.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ .....	vii
SEMBOL VE KISALTIMA LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1    Konu ve Amaç .....	1
1.2    Coğrafya .....	2
1.2.1    İnceleme Alanının Yeri.....	2
1.2.2    Morfoloji.....	2
1.2.3    İklim ve Bitki Örtüsü .....	2
1.2.4    Yerleşim Merkezleri ve Ulaşım .....	3
<b>2. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>4</b>
<b>3. BÖLGESEL JEOLJİ .....</b>	<b>7</b>
<b>4. İNCELEME ALANININ JEOLJİSİ .....</b>	<b>17</b>
4.1    İbrice Bölgesi .....	20
4.2    Pirinççeşme Bölgesi .....	23
4.3    Şahin Bölgesi.....	27
4.4    Hasköy Bölgesi.....	31
<b>5. KÖMÜRALTİ KİLLERİ .....</b>	<b>34</b>
5.1    Kil Mineralleri .....	34
5.2    Kömüraltı Killeri .....	36
5.3    Kömüraltı Killerinin Oluşumu .....	41
<b>6. MİNERALJİK İNCELEMELER.....</b>	<b>44</b>
6.1    X-ışını Kırınımı (XRD) İncelemeleri .....	44
6.2    Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) İncelemeleri.....	61
6.3    İnfrared Spektroskopisi (IR) İncelemeleri.....	74
<b>7. JEOKİMYASAL İNCELEMELER .....</b>	<b>81</b>
7.1    Kimyasal Analizler.....	81
7.2    Termal Analiz İncelemeleri (DTA/TG) .....	89
<b>8. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>97</b>
<b>9. KAYNAKLAR.....</b>	<b>99</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 3.1:</b>	Trakya bölgesel jeoloji haritası (Kasar ve diğ., 1983; Türkecan ve Yurtsever, 2002). .....	7
<b>Şekil 3.2:</b>	Trakya havzasının stratigrafisi (Siyako, 2002). .....	15
<b>Şekil 3.3:</b>	Trakya Tersiyer istifinin genelleştirilmiş stratigrafi kesiti (Siyako, 2006b). .....	16
<b>Şekil 4.1:</b>	Çalışma alanının yer bulduru haritası .....	17
<b>Şekil 4.2:</b>	Çalışma alanı ve çevresinin 1:100.000 ölçekli jeoloji haritası (Şentürkve diğ., 1998; İmik, 1988'den derlenmiştir).....	18
<b>Şekil 4.3:</b>	Çalışma alanı ve yakın çevresinin stratigrafik kesiti (Şentürk ve diğ., 1998; İmik, 1988'den derlenmiştir).....	19
<b>Şekil 4.4:</b>	İbrice köyündeki linyit ocağından bir görünüm (UTM: 0490172/4533292). .....	20
<b>Şekil 4.5:</b>	İbrice ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit. ....	21
<b>Şekil 4.6:</b>	İbrice bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü. ....	22
<b>Şekil 4.7:</b>	İbrice bölgesindeki kalın kumtaşı ve kilaşı tabakalarının görünümü. ....	23
<b>Şekil 4.8:</b>	Pirinççeşme bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü (UTM: 0488307/4538122). .....	24
<b>Şekil 4.9:</b>	Pirinççeşme bölgesindeki linyit ocağında görülen monoklinal kıvrım. ....	25
<b>Şekil 4.10:</b>	Pirinççeşme ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit. ....	26
<b>Şekil 4.11:</b>	Şahin bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü (UTM:048787774541707). .....	27
<b>Şekil 4.12:</b>	Şahin bölgesindeki linyitler içerisinde görülen mikrofaylanma. ..	28
<b>Şekil 4.13:</b>	Şahin bölgesindeki kalın kumtaşı ve kilaşı tabakalarının görünümü. ....	29
<b>Şekil 4.14:</b>	Şahin ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit.....	30
<b>Şekil 4.15:</b>	Hasköy bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü (UTM: 0484424/4532092). .....	31
<b>Şekil 4.16:</b>	Hasköy ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit. ....	32
<b>Şekil 4.17:</b>	Hasköy bölgesindeki kalın kumtaşı ve kilaşı tabakalarının görünümü. ....	33
<b>Şekil 6.1:</b>	Kaolinit mineraline ait, a) havada kurutulmuş, b) etilen glikollü, c) ısıtılmış (550 °C) difraktogramları, (DMSO: dimetil sülfoksit) (Wilson, 1987). .....	45
<b>Şekil 6.2:</b>	Simektit mineraline ait, a) normal (Mg <sup>+2</sup> ile doyurulmuş), b) normal (K <sup>+</sup> ile doyurulmuş), c) etilen glikollü, d) ısıtılmış (550 °C) difraktogramları, (Eslinger ve Pevear, 1988). .....	46
<b>Şekil 6.3:</b>	İllit mineraline ait, a) havada kurutulmuş, b) etilen glikollü, c) ısıtılmış (550 °C) difraktogramları (Moore ve Reynolds, 1997). .....	47
<b>Şekil 6.4:</b>	İB-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim). ....	52
<b>Şekil 6.5:</b>	Pİ-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim). ....	52
<b>Şekil 6.6:</b>	ŞA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim). ....	53
<b>Şekil 6.7:</b>	İB-1 nolu örneğe ait XRD difraktogramı (normal çekim). ....	53

<b>Şekil 6.8:</b>	İB-1 nolu örneğe ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).....	54
<b>Şekil 6.9:</b>	Pİ-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).....	55
<b>Şekil 6.10:</b>	Pİ-1 örneğine ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).....	56
<b>Şekil 6.11:</b>	ŞA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim). ....	57
<b>Şekil 6.12:</b>	ŞA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).....	58
<b>Şekil 6.13:</b>	HA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).....	59
<b>Şekil 6.14:</b>	HA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).....	60
<b>Şekil 6.15:</b>	İB-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5230 nolu), (Mon: montmorillonit, Fe-s: Fe-silikat minerali). ....	62
<b>Şekil 6.16:</b>	İB-1 örneğindeki (5230 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu ...	63
<b>Şekil 6.17:</b>	İB-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5231 nolu), (Mon: montmorillonit, İl: illit, Mk: mika minerali). ....	64
<b>Şekil 6.18:</b>	İB-1 örneğindeki (5231 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu ...	65
<b>Şekil 6.19:</b>	Pİ-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5237-1 nolu), (Ku: kuvars). ...	66
<b>Şekil 6.20:</b>	Pİ-1 örneğindeki (5237-1 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu. ...	67
<b>Şekil 6.21:</b>	Pİ-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5237-2 nolu), (Ku: kuvars, Mg-s: Mg- silikat). ....	68
<b>Şekil 6.22:</b>	Pİ-1 örneğindeki (5237-2 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu. ...	69
<b>Şekil 6.23:</b>	ŞA-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5234 nolu), (Kao: kaolinit, Mk: mika minerali). ....	70
<b>Şekil 6.24:</b>	ŞA-1 örneğindeki (5234 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu... ..	71
<b>Şekil 6.25:</b>	ŞA-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5236 nolu), (Kal: kalsit). ....	72
<b>Şekil 6.26:</b>	ŞA-1 örneğindeki (5236 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu... ..	73
<b>Şekil 6.27:</b>	Kaolinit mineraline ait IR spektrumu (Margaritas madeni, Meksika) (Chukanov, 2014).....	76
<b>Şekil 6.28:</b>	Montmorillonit mineraline ait IR spektrumu (Akmaya, W yatağı, Kazakistan) (Chukanov, 2014). ....	76
<b>Şekil 6.29:</b>	İllit mineraline ait IR spektrumu (Bohlet, İsveç) (Chukanov, 2014).....	77
<b>Şekil 6.30:</b>	İB-1 örneğine ait IR spektrumu.....	77
<b>Şekil 6.31:</b>	Pİ-1 örneğine ait IR spektrumu. ....	78
<b>Şekil 6.32:</b>	ŞA-1 örneğine ait IR spektrumu.....	79
<b>Şekil 7.1:</b>	Bazı kaolinitlere ait DTA eğrileri (Smykatz-Kloss, 1974). ....	89
<b>Şekil 7.2:</b>	Bazı montmorillonitlerin DTA eğrileri (%56 nemde), a) Wyoming, b) Teksas ve c) Arizona (Peterson ve Swaffield, 1987).....	90
<b>Şekil 7.3:</b>	İB-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi). ....	92
<b>Şekil 7.4:</b>	İB-1 örneğine ait DTA eğrisi (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi). ....	93
<b>Şekil 7.5:</b>	Pİ-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi). ....	94



<b>Şekil 7.6:</b>	Pİ-1 örneğine ait DTA eğrisi (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi). ....	95
<b>Şekil 7.7:</b>	ŞA-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi). ....	95
<b>Şekil 7.8:</b>	ŞA-1 örneğine ait DTA eğrisi (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi). ....	96

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 5.1:</b> Kil minerallerinin sınıflandırılması, Bailey (1980 <i>b</i> ).....	35
<b>Tablo 6.1:</b> Kaolinit grubu minerallerin $d$ (Å) değerleri (Bailey, 1980 <i>a</i> ).....	45
<b>Tablo 6.2:</b> Bazı simektit minerallerine ait $d_{(060)}$ ve $2\theta$ değerleri (Brindley, 1980). ....	46
<b>Tablo 6.3:</b> İncelenen örneklerdeki simektitlerin şişme değerleri.....	49
<b>Tablo 6.4:</b> Bazı kil minerallerinin bazı tanımlayıcı işlemler sonrası birinci mertebe yansımalarının (Å) konumu ve davranışları (Brown ve Brindley, 1980).....	50
<b>Tablo 6.5:</b> $< 2 \mu\text{m}$ boyutundaki yönlü kil örneklerinin x-ışını difraksiyonu karakteristikleri (Carroll, 1970).....	51
<b>Tablo 6.6:</b> İB-1 örneğinin (5230 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.....	63
<b>Tablo 6.7:</b> İB-1 örneğinin (5231 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.....	65
<b>Tablo 6.8:</b> Pİ-1 örneğinin (5237-1 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.....	67
<b>Tablo 6.9:</b> Pİ-1 örneğinin (5237-2 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.....	69
<b>Tablo 6.10:</b> ŞA-1 örneğindeki (5234 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.....	71
<b>Tablo 6.11:</b> ŞA-1 örneğindeki (5236 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.....	73
<b>Tablo 6.12:</b> Bazı kil ve kil dışı minerallerin IR absorpsiyon bantları (White, 1971). ....	75
<b>Tablo 6.13:</b> Minerallerde ve diğer inorganik bileşiklerde bulunan karakteristik absorpsiyon bant grupları (Karakaya, 2006). ....	80
<b>Tablo 7.1:</b> İnceleme alanına ait örneklerin ana oksit element analiz sonuçları (% ağırlık).....	81
<b>Tablo 7.2:</b> İnceleme alanına ait örneklerin iz element analiz sonuçları (ppm). ....	82
<b>Tablo 7.3:</b> İnceleme alanına ait örneklerin nadir toprak element analiz sonuçları (ppm). ....	83
<b>Tablo 7.4:</b> Şile (İstanbul) bölgesindeki bazı kömüraltı killerin kimyasal analizleri (Çoban ve diğ., 2002). ....	83
<b>Tablo 7.5:</b> Akpınar (İstanbul) bölgesindeki üst kömüraltı sideritli killerin kimyasal analizi (Gücüm ve Işık, 1997). ....	84
<b>Tablo 7.6:</b> Kentucky ve Tennessee (Amerika) bağlama killerin kimyasal analizleri (Norton, 1970). ....	84
<b>Tablo 7.7:</b> Teksas (Amerika) bölgesindeki tonştaynların kimyasal analizleri (Senkayi ve diğ., 1984). ....	85
<b>Tablo 7.8:</b> Susitna Lowland (Güney Alaska) bölgesindeki tonştaynların kimyasal analizleri (Merritt, 1990).....	85
<b>Tablo 7.9:</b> Devon Havzası (İngiltere) bağlama killerin kimyasal analizleri (Wilson, 1998).....	86
<b>Tablo 7.10:</b> Provins ve Nançay (Fransa) bağlama killerin kimyasal	

analizleri (Dondi ve diğ., 2003). .....	86
<b>Tablo 7.11:</b> Westerwald Havzası (Almanya) bağlama killerin kimyasal analizleri (Dondi ve diğ., 2003). .....	87
<b>Tablo 7.12:</b> Barracão Havzası (Portekiz) bağlama killerin kimyasal analizleri (Dondi ve diğ., 2003). .....	87
<b>Tablo 7.13:</b> Donbas Havzası (Ukrayna) bağlama killerin kimyasal analizleri (Dondi ve diğ., 2003). .....	88
<b>Tablo 7.14:</b> Ana kil minerallerinin ve bazı kil dışı minerallerinin DTA endotermik ve ekzotermik pik sıcaklıkları ve pikleri oluşturan tepkimeler (MacKenzie, 1970; MacKenzie ve Caillère, 1975; Tan ve Hajek, 1977). .....	91
<b>Tablo 7.15:</b> Bazı kil minerallerinin adsorbe su, kristal kafes suyu, desorbsiyonun tamamlanma sıcaklığı, dehidroksilasyonun başlama ve tamamlama sıcaklığı (Barshad, 1965). .....	92

## SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Å</b>	: Angström ( $10^{-10}$ metre)
<b>°C</b>	: Santigrad derece
<b>Cm</b>	: Santimetre
<b>Cm<sup>-1</sup></b>	: Dalga sayısı
<b><i>d</i></b>	: Tekrarlanan tabakalar arası mesafe, bazal boşluk
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>EDX</b>	: Enerji Dağılım X-Işınları Spektrumu
<b>IR</b>	: İnfrared Spektroskopisi
<b>Km</b>	: Kilometre cinsinden uzunluk
<b>Mm</b>	: Milimetre cinsinden uzunluk
<b>Ppm</b>	: Milyonda bir birim
<b>REE</b>	: Nadir Toprak Elementleri
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TG</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>UTM</b>	: UTM cinsinden koordinat
<b>XRD</b>	: X-Işınları Difraksiyonu
<b>µm</b>	: Milimetrenin binde birine eşit uzunluk birimi

## ÖNSÖZ

2013-2014 yılları arasında yürütülen bu tez, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Tezin danışmanlığımı üstlenerek, tez konusunun seçilmesinden tamamlanmasına kadar her aşamada yardımlarını esirgemeyen, bu tezi hazırlama imkanı sağlayan, değerli görüş, tecrübe ve bilgileriyle çalışmalarımı yönlendiren, değerli hocam Sayın Prof.Dr. Fazlı ÇOBAN'a,

Eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aile fertlerim Süleyman ÖZBAY ve Nurcan ÖZBAY'a,

İbrice köyü Pullukçu Maden İşletmeleri çalışanı Maden Mühendisi Sedat TEKİN'e,

Pirinççeşme köyü Uysal Madencilik çalışanı Maden Yüksek Mühendisi Soner AKIN'a,

Şahin köyü Akçelik Madencilik çalışanı Maden Mühendisi İnan ORUÇ'a,

Hasköy köyü Karma Madencilik işletme müdürü Fatih ÖZDEN'e,

Arazi çalışmaları esnasında yardımlarından dolayı yakınlarım Tamer ÇAKAR, İbrahim AKSU ve Üzeyir AKSU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Konu ve Amaç

Bu çalışma, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Tez, **“Malkara (Tekirdağ) Yöresindeki Kömüraltı Killerinin Mineralojik-Jeokimyasal İncelemesi”** ile ilgilidir.

Bu çalışma ile kömüraltı killerinin mineralojik ve jeokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kömüraltı killerinin oluştuğu birimlerin stratigrafisi ve örnek alınan bölgelerdeki kömür ocaklarından ölçülmüş kesitler derlenmiştir.

Kömüraltı killerinden derlenen örneklerin mineralojisi X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve İnfrared Spektroskopisi (IR) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Diferansiyel Termal Analiz/ Termogravimetrik Analiz (DTA/TG) ile kimyasal özellikler; ana, iz ve nadir toprak elementleri kimyasal analizleri ile jeokimyasal özellikler belirlenmiştir.

Trakya Havzası'nda bulunan çalışma alanının Oligosen zamanında oluşmuş linyitlerin hemen tabanında bulunan kömüraltı killerinin mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## **1.2 Coğrafya**

### **1.2.1 İnceleme Alanının Yeri**

İnceleme alanı, Trakya Havzası'nda, Tekirdağ il sınırları içerisinde, Malkara ilçesinin yaklaşık 10 km. kuzeyinde ve çevresini kapsayan bir alanda bulunmaktadır.

İnceleme alanı yaklaşık 100 km<sup>2</sup>'lik bir alanda ve 1/25000 ölçekli Çanakkale G17-b<sub>1</sub> ve Edirne F17-c<sub>4</sub> paftalarında yer almaktadır.

### **1.2.2 Morfoloji**

İnceleme alanında topoğrafya genellikle düzlüklerden oluşmakla birlikte, bazı kesimlerde tepeler görülebilmektedir.

### **1.2.3 İklim ve Bitki Örtüsü**

Trakya bölgesinde Karasal iklim (Trakya Karasal iklimi), Marmara (Geçiş) iklimi ve Karadeniz iklimi egemendir.

Trakya karasal ikliminde yazlar sıcak ve kışlar nispeten soğuk geçer. Doğal bitki örtüsü kuru ormanlardan oluşur. Soğuk ay olan Ocak ayı ortalama sıcaklığı 2.8 °C, sıcak ay olan Temmuz ayı ortalama sıcaklığı 23.9 °C, yıllık ortalama sıcaklık 13.2 °C'dir. Ortalama yıllık toplam yağış 559.7 mm.'dir ve yağışların çoğu kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimindedir. Bölgede az da olsa yazın da yağış olur. Yaz yağışlarının yıllık toplam içindeki payı % 17.6'dır. Yıllık ortalama nispi nem % 69.6'dır (Şensoy ve diğ., 2008).

Marmara (Geçiş) iklimi ise Marmara Bölgesi'nin kuzey Ege'yi de içine alacak şekilde güney kesiminde görülür. Kışları Akdeniz iklimi kadar ılık, yazları Karadeniz iklimi kadar yağışlı değildir. Karasal iklim kadar kışı soğuk, yazı da kurak geçmemektedir. Bu özelliklerinden dolayı Marmara iklimi, karasal

Karadeniz ve Akdeniz iklimleri arasında bir geiş özelliği göstermektedir. Buna bağlı olarak doğal bitki örtüsünü alak kesimlerde Akdeniz kökenli bitkiler, yüksek kesimlerde kuzeye bakan yamalarda Karadeniz bitki topluluğu özelliğindeki nemli ormanlar oluşturmaktadır. Soğuk ay olan Ocak ayı ortalama sıcaklığı 4.9 °C, sıcak ay olan Temmuz ayı ortalama sıcaklığı 23.7 °C, yıllık ortalama sıcaklık 14.0 °C'dir. Ortalama yıllık toplam yağış 595.2 mm.'dir ve yağışların çoğu kış mevsimindedir. Yaz yağışlarının yıllık toplam içindeki payı % 11,7'dir. Yıllık ortalama nispi nem % 73'tür (Şensoy ve diğ., 2008).

Karadeniz iklimi tipi Karadeniz Bölgesi'nin kıyı ve dağların kuzeye bakan kesimleri ile Marmara Bölgesi'nin Karadeniz kıyı kuşağında etkilidir. Yaz ile kış arasındaki sıcaklık farkı fazla değildir. Yazlar serin, kışlar ise kıyı kesiminde ılık, yüksek kesimlerde karlı ve soğuk geçer. Her mevsimi yağışlı olup su sıkıntısı görülmez. Doğal bitki örtüsünü, kıyı bölümünde geniş yapraklı nemli ormanlar ve yüksek kesimlerde ise soğuk ve nemli şartlarda yetişen iğne yapraklı ormanlar oluşturur. Soğuk ay olan Ocak ayı ortalama sıcaklığı 4.2 °C, sıcak ay olan Temmuz ayı ortalama sıcaklığı 22.1 °C, yıllık ortalama sıcaklık 13.0 °C'dir. Ortalama yıllık toplam yağış 842.6 mm.'dir. Yaz yağışlarının yıllık toplam içindeki payı % 19.4'tür. Yıllık ortalama nispi nem % 71'dir (Şensoy ve diğ., 2008).

#### **1.2.4 Yerleşim Merkezleri ve Ulaşım**

İnceleme alanındaki yerleşim merkezleri nüfus sayıları 316 ile 443 arasında değişen köylerdir. Bunlar; Hasköy, İbrice, Pirineşme, şahin köyleridir.

Bölgeye ulaşım Tekirdağ'ın Malkara ilçesinden şahin köyü istikametinde, stabilize yoldan yapılmaktadır. Malkara ilçesi Hasköy'e 13.4 km., İbrice'ye 10.5 km., Pirineşme'ye 14.6 km. ve şahin'e 17.8 km. uzaklıktadır.



## 2. MATERYAL VE METOT

Malkara (Tekirdağ) bölgesinde 1:25.000 ölçekli Çanakkale G17-b<sub>1</sub> ve Edirne F17-c<sub>4</sub> topoğrafik paftalarında bulunan 4 adet kömür sahasında stratigrafik kesitler yardımıyla kömüraltı killeri belirlenmiştir. Kömüraltı killerin kalınlıkları, ilişkili kayaçların özellikleri belirlenmiş ve kömüraltı killere mineralojik, kimyasal analiz amaçlı toplam 15 adet numune alınmıştır.

Mineralojik analizler için X-ışını kırınımı (XRD), morfolojik çalışmalar ve nokta analizleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve buna bağlı olarak Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDX) ve İnfrared Spektroskopisi (IR) kullanılmıştır. Kimyasal analiz çalışmaları; ana oksit, iz ve nadir toprak element analizi ve Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz (DTA/TG) çalışmalarından oluşmaktadır.

X-ışını kırınımı incelemeleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (AKÜ-TUAM), Shimadzu marka XRD-6000 model X-ışını difraktometre cihazı (Ni filtreli, CuK $\alpha$  radyasyonlu) ve Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezi, X-Işınları Laboratuvarı'nda Panalytical marka X'Pert Pro model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde 40 kV (voltaj) ve 30 mA (akım) difraksiyon değerleri seçilmiş, tarama hızı 2°/dakika olarak alınmıştır. Kil mineralojisinin tespiti için 2  $\mu$ m'den küçük taneler saf suda dağıtılarak santrifüj ile ayrılmıştır. Kil fraksiyonu cam slaytlar üzerine serilerek atmosfer koşullarında kurumaya bırakılmıştır (Brown ve Brindley, 1980). Kil fraksiyonundan yönlendirilmiş numuneler üzerinde normal, etilen glikollü ve 550 °C'de fırınlanmış XRD çekimleri yapılmıştır. İnceleme alanındaki kömür oluşumunun değişik seviyelerinden alınan toplam 7 adet kömüraltı kil örneği XRD yöntemiyle incelenmiştir. XRD çekimlerinde Ni filtreli CuK $\alpha$  radyasyonu kullanılmıştır. XRD çekimleri, tüm kayaç örnekleri için  $2\theta = 2-30^\circ$ , kil boyutu örnekler için ise  $2\theta = 2-70^\circ$  aralığında, çekim hızı 2°/dakika/cm ve 1°/dakika/cm olarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri için farklı mineralojik bileşime sahip olan kömüraltı kili örneklerinden yaklaşık 1 cm. çapında parçalar kırılmıştır. Böylece kayaç yapısını ve dokusunu temsil eden taze yüzeyler elde edilmiştir. 250-300 Å'da ince karbon filmle kaplaması yapılan örnekler Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki (AKÜ-TUAM) LEO 1430 VP model elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Cihaz W (tungsten) filament ile çalışmaktadır. SEM incelemeleri esnasında örneklerin önemli bölümlerinde nokta yöntemi ile enerji dağılım spektrometresi yardımıyla yarı kantitatif olarak element analizleri yapılmıştır.

Fourier Transform (dönüşüm) İnfrared Spektroskopisi (FTIR) incelemeleri Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Kömüraltı killerinden derlenen 3 adet örnek Perkin Elmer marka Spektrum 100 model cihazda, 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığı kullanılarak FTIR-ATR tekniği ile çekimleri yapılmıştır. İnfrared spektroskopisi çalışmalarının temeli genellikle 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki kızılötesi ışınların madde tarafından absorblanması, organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanması ve moleküler yapının tayinine dayanır. Her mineralin kendine özgü bir infrared spektrumu mevcuttur. Absorblanan ışınların enerjileri söz konusu maddelerde moleküllerin titreşim enerjileri kadardır (Gündüz, 1993).

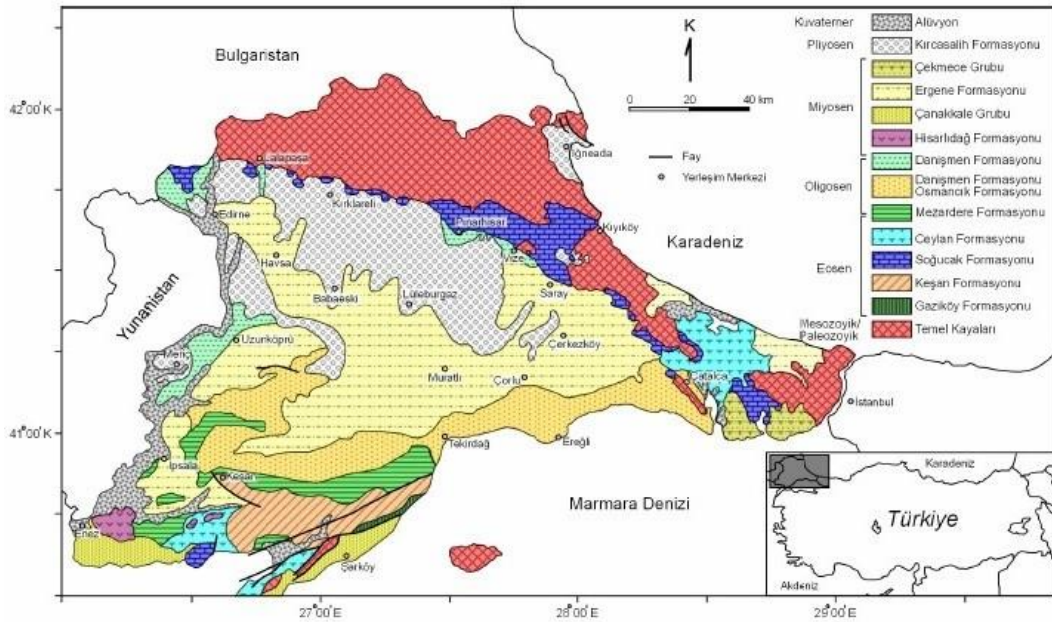
Diferansiyel Termal Analiz incelemeleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi'nde, Perkin Elmer marka, Diamond (TG/DTA) model TG/DTA cihazı ile ve Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda Perkin Elmer marka Diamond (TG/DTA) model DTA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz için 3-7 mg aralığında örnekler kullanılmıştır. DTA-TG analizleri, ısıtma hızı 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ , kağıt hızı: 10 mm/dakika şartlarında gerçekleştirilmiştir. DTA-TG analizinin temeli belirli ısılarda minerallerde meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar sonucu çeşitli parametrelerden (dehidroksilasyon, adsorbe su kaybı vb.) yararlanılarak mineralin türü hakkında bilgi edinilmesidir.

Major oksit, eser element ve nadir toprak element (REE) analizleri Acme Analytical Laboratories (ACME Labs, Kanada) laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Major oksit analizlerinde ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) yöntemi, eser element ve nadir toprak element analizlerinde ise ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla toplam 5 adet örnek kullanılmıştır. Örneklere ait major oksitler ile Ba, Sc, Cu, Zn, Ni elementleri Spectro Ciros Vision ICP-ES yöntemi ile diğer elementler ise Perkin Elmer Elan 6100 ICP-MS yöntemiyle analiz edilmiştir.

### 3. BÖLGESEL JEOLJİ

Istranca dağları güney eteklerinden başlayarak mostra veren ve hemen hemen Trakya'nın tamamını kapsayan Trakya Havzası Tersiyer istifi 9000 metre kalınlığa erişmektedir (Kopp ve diğ., 1969; Turgut ve diğ., 1983, 1991; Görür ve Okay, 1996; Turgut ve Eseller, 2000). Eosen-Oligosen birimleri, Orta ve Kuzey Trakya'da Miyosen ve sonrası birimlerle örtülüdür. Bu nedenle; Trakya havzasının litostratigrafik çatısı Güney Trakya, Gelibolu Yarımadası, Bozcaada ve Gökçeada'da görülen mostralar ile Kuzey Trakya'daki sismik kesitler ve açılan petrol arama kuyularından elde edilen bilgilerle kurulabilmektedir (Siyako, 2006a). Trakya Tersiyer birimleri genellikle klastiklerden oluşmakta ve şelf alanlarında ise karbonatları da içermektedir. Bu birimler, 7 ayrı zaman aralığında çökelmiştir (Siyako, 2006a).

Trakya havzasının bölgesel jeolojisini gösteren harita Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Trakya bölgesel jeoloji haritası (Kasar ve diğ., 1983; Türkecan ve Yurtsever, 2002).

Trakya havzasında gözlenen Tersiyer birimlerinin dağılımı ve genel litolojik özellikleri kısaca aşağıda özetlenmiştir:

**Gaziköy Formasyonu:** İlk defa üye aşamasında N. V. Turkse Shell (1972) kullanmıştır. Daha sonra Kasar ve diğerleri (1983) ve Sümengen ve diğerleri (1987) birimi formasyon aşamasında tanımlamışlardır. Birim, ince kumtaşı, silttaşı ve silisifiye tuf seviyeleri içeren şeyllerden oluşur ve derin denizel ortamı temsil eder. Birimin stratigrafik konumu Orta Eosen (Kasar ve diğ., 1983), Orta-Geç Eosen (Sümengen ve diğ., 1987) olarak belirlenmiştir. Gaziköy Formasyonu dereceli olarak Keşan Formasyonu'na geçer. Birim Ganosdağ'ın güneyinde yaygın yüzlekler vermektedir.

**Keşan Formasyonu:** İlk defa Gökçen (1967) tarafından Keşan Formasyonu adıyla kullanılmıştır. Şentürk ve diğerleri (1998) birimin kumtaşı ve kiltası araldanması ile bunlar arasında, mercek şeklinde çakıltası ve volkanik gereçler içerdiğini belirtmiştir. Birimin yaşı nannoplanktonlara dayanılarak Geç Eosen olarak belirlenmiştir (Sümengen ve diğ., 1987). Ganos fayının kuzeyinde, Kumbağ (Tekirdağ)'dan başlayarak Saros körfezine kadar uzanan geniş yüzlekleri vardır.

**Soğucak Formasyonu:** Soğucak ismi ilk defa Holmes (1961) tarafından Kırklareli Formasyonu'nun bir üyesi olarak kullanılmıştır. Ünal (1967), birimi formasyon aşamasına çıkartarak Soğucak kalkeri olarak adlandırmış, Kasar ve diğerleri (1983), Kasar (1987) ve Sümengen ve diğerleri (1987) ise Soğucak Formasyonu adlamasını kullanmışlardır. Genellikle nummulit fosilli kireçtaşlarından oluşan birim, sığ deniz ortamını yansıtmaktadır (Şentürk ve diğ., 1998). Soğucak Formasyonu'nun yaşı Güney Trakya'da Orta-Geç Eosen yaşındadır (Kasar ve diğ., 1983; Sümengen ve diğ., 1987). Birimin Güney Trakya'da küçük yüzlekleri mevcuttur.

**Ceylan Formasyonu:** İlk defa Ünal (1967) tarafından formasyon aşamasında Ceylan Şeyli olarak adlandırılmıştır. Birim Ceylan Formasyonu olarak Keskin (1974) tarafından adlandırılmıştır. Birim pelajik şeyl, marn, killi kireçtaşı, türbiditik kumtaşı-şeyl ve silisifiye tüflerden oluşur (Siyako, 2006a). Ceylan Formasyonu'nun yaşı Doğu Trakya'daki foraminifer faunası göre Geç Eosen-Erken Oligosen olarak belirlenmiştir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998). Birim Güney Trakya'da Mürefte-Şarköy, Güneybatı Trakya'da Mecidiye kuzeylerinde, Doğu Trakya'da Terkos ve Çekmece gölleri arasında yayılım gösterir.

**Yenimuhacir Grubu:** Yenimuhacir adını ilk defa Esso Standard (1960) ve Holmes (1961) formasyon aşamasında kullanmıştır. Daha sonra Ünal (1967), birimi grup aşamasına çıkartarak, içerisinde dört ayrı formasyon ayırtlamıştır. Kasar ve diğerleri (1983) de, Yenimuhacir'in grup olarak tanımlanmasını benimseyerek, içerisinde kısmen Ünal (1967)'in adlamasına benzeyen birimleri tariflemiştir.

Genellikle kıltaşı ve kumtaşından oluşan, yer yer de kumtaşı kümeleri içeren birimi, Ternek (1949) Oligosen'in marn ve şeyli, Ünal (1967) ve Keskin (1974) Mezardere Formasyonu, Kemper (1961) ve Lebküchner (1974) Muhacir formasyonu olarak tanımlamışlar, ancak birçok yazar (Holmes, 1961; Gökçen, 1967; Sümengen ve diğ., 1987) oluşuğa Yenimuhacir Formasyonu adını kullanmışlardır.

Yenimuhacir Formasyonu, genel olarak ince taneli, ince tabakalı kumtaşı, masif çamurtaşı ve kumlu, çakıllı kanal dolgusu çökellerinin araldanmasından oluşmaktadır. Delta ilerisi, delta yamacı ortamında çökelen Yenimuhacir Formasyonu, Keşan formasyonu ile dereceli geçişli olup 600 m. kalınlıktadır (Sümengen ve diğ., 1987).

Yenimuhacir Formasyonunda tespit edilen fosiller incelendiğinde birimin En Geç Eosen yaşta olduğu belirlenmiştir (determinasyon: Erkan E., Sümengen ve diğ., 1987).

Yenimuhacir Grubu içerisinde 3 ayrı formasyon bulunmaktadır: Mezardere Formasyonu, Osmancık Formasyonu ve Danişmen Formasyonu'dur. Yenimuhacir Grubu'nun formasyonları Güney Trakya'da geniş yüzleklere sahiptir. Istranca eteklerinde de seyrek yüzleklere mevcuttur.

**Mezardere Formasyonu:** Birim Ünal (1967) tarafından Kuzey Trakya'da açılan Mezardere-1 petrol kuyusundaki litolojileri adlamak amacıyla, Yenimuhacir Grubu'na bağlı bir formasyon şeklinde Mezardere Şeyli olarak adlanmıştır. Kasar ve diğerleri (1983) birimin sadece şeyllerden oluşmaması nedeniyle Mezardere Formasyonu adını kullanmıştır.

Birim delta ilerisi fasiyesini temsil eden şeyl ve marnlar ile kılavuz seviye olarak ayırtlanan tüfitlerden oluşmaktadır.

Mezardere Formasyonu'nun yaşı Sümengen ve diğerleri (1987)'nin nannoplanktonlara göre en Geç Eosen'dir. TPAO tarafından yürütülen palinolojik çalışmalarda tanımlanan karasal ve denizel kökenli palinomorflara göre birimin yaşı Geç Eosen-Erken Oligosen, havzanın doğusunda ise Geç Oligosen'e kadar çıkabildiği belirlenmiştir (Alişan, 1985; Gerhard ve Alişan, 1987; Alişan ve Gerhard, 1987; Ediger ve Alişan, 1989; Batı ve diğ., 1993, 2002).

Mezardere Formasyonu Keşan'ın kuzeyinden başlayarak Tekirdağ'ın güneybatısına kadar devam eden bölgede geniş yüzleklere sahiptir. Ayrıca Keşan bölgesinin güneybatısında ve Enez doğusunda yer alan bölgede yüzlekleri mevcuttur.

**Osmancık Formasyonu:** Birim ilk defa Kuzey Trakya'da açılan Osmancık-1 ve Ceylan-1 petrol kuyularında görülen istifi tanımlamak için Holmes (1961) tarafından Osmancık-Ceylan Kumtaşı olarak kullanılmıştır. Daha sonra Ünal (1967) tarafından birime formasyon aşamasında, Osmancık Kumtaşı adı verilmiştir. Birimin litolojik olarak homojen olmaması sebebiyle Kasar ve diğerleri (1983) Osmancık Formasyonu adını benimsemiştir.

Osmancık Formasyonu tane boyu üste doğru irileşen, ilerleyen delta önü fasiyesini temsil etmekte olup, regresif bir istif özelliğindedir. Birimin litolosini kumtaşı, şeyl, çakıltaşı, kireçtaşı ve tüfler oluşturur. Birim içerisinde seyrek olarak linyit seviyeleri görülmektedir. Ancak bu linyit seviyelerin dağılım ve kalınlıkları Danişmen Formasyonu'nun linyitleri kadar büyük değildir.

Osmancık Formasyonu'na Lebküchner (1974) tarafından Oligosen yaşı verilmiştir. TPAO'nun saha ve kuyu örneklerinde yürüttüğü çalışmalarda elde edilen karasal ve denizel palinomorflara göre birimin yaşı Erken-Geç Oligosen aralığında değişmektedir (Alişan, 1985; Gerhard ve Alişan, 1987; Alişan ve Gerhard, 1987; Ediger ve Alişan, 1989; Batı ve diğ., 1993, 2002; Akyol ve Akgün, 1995).

Birim İspala kuzeydoğusu ve Keşan'ın kuzeyinden başlayarak Tekirdağ'a ve buradan da deniz kıyısı boyunca İstanbul'a kadar uzanmaktadır.

**Danişmen Formasyonu:** Danişmen Formasyonu adını ilk defa Boer (1954) ve Beer ve Wright (1960) kullanmıştır. Ancak bu kullanımlarda, Osmancık Formasyonu da bu birime dahil edilmiştir. Ünal (1967), Osmancık Formasyonu'nu ayrı tutarak, formasyon aşamasında Danişmen Şeyli'nin tanımını yapmıştır. Kasar ve diğerleri (1983), litolojinin homojen olmaması nedeniyle bunu, Danişmen Formasyonu olarak değiştirmişlerdir.

Danişmen Formasyonu, aralarında çakıltası bantları ve kalın kireçtaşı seviyeleri ile değişik düzeylerde linyitler içeren kumtaşlarından oluşmaktadır. Formasyon delta düzlüğü ve akarsu ortamlarında meydana gelmiştir. Yenimuhacir Formasyonu ile dereceli geçişli olan Danişmen Formasyonu, yer yer 1000 m. kalınlık göstermektedir (Şentürk ve diğ., 1998).

Göl, bataklık, taşkın ovası ve akarsu çökellerinden oluşmaktadır. Yer yer varlıklı olan şeyller, kumtaşları, çakıltası ve kömürler, birimi oluşturan ve havza ortalarında görülen asıl litolojilerdir. Seyrek olarak tüf-tüfit ve kireçtaşı seviyeleri de görülür.

Birime birçok yazar tarafından değişik yaşlar verilmiştir. Birim; Akartuna (1953) Geç Miyosen; Kemper (1961) ve Saraç (1987) Erken Oligosen; Kasar ve Eren (1986) Geç Oligosen; Alişan (1985), Gerhard ve Alişan (1987) ve Batı ve diğerleri (1993) Geç Oligosen-Erken Miyosen; Batı (1996) ve Batı ve diğerleri (2002) Geç Oligosen yaşlarını vermiştir. Danişmen Formasyonu içerisindeki linyit seviyelerinin palinomorf içeriklerine göre Erken Oligosen yaşı verilmiştir (Ozansoy, 1962; Lebküchner, 1974). Daha sonra linyit düzeylerindeki palinomorf içeriklerine göre Orta Oligosen yaşı elde edilmiştir (Umut ve diğ., 1983, 1984; Sümengen ve diğ., 1987).

Birim Keşan kuzeylerinden İstanbul'a kadar uzanır (Siyako ve Kasar, 1985). Uzunköprü ve Meriç nehri bölgesinde de yüzlekleri mevcuttur (Umut ve diğ., 1983, 1984).



**Hisarlıdağ Formasyonu:** Birim ilk defa Hisarlıdağ Volkaniti adıyla Saner (1985) tarafından kullanılmıştır. Kasar ve diğerleri (1983), Sümengen ve diğerleri (1987), Şentürk ve Karaköse (1998) yaptığı çalışmalarda bu adlamayı korumuşlardır.

Hisarlıdağ Formasyonu allta riyodasitik tüfler, andezit, andezitik tüfler, kırmızımsı ve yeşil lahar akmaları ile başlar. Üste doğru sırasıyla beyaz riyolitik tuf, riyodasit, andezit, bazalt ve bazalt aglomerası, ignimbirit, aglomeralarla devam eder (Sümengen ve diğ., 1987).

Hisarlıdağ Formasyonu'nda K/Ar yöntemi ile yapılan radyometrik yaş tayinlerinde  $35,0 \pm 0,9$  milyon yıllık (Erken Oligosen) bir yaş verisi elde edilmiştir (Ercan ve diğ., 1998). Formasyonunun kömür seviyelerinde yapılan palinolojik çalışmalarda Erken Miyosen-? Orta Miyosen yaşı elde edilmiştir (Batı ve Siyako, 2005). İnce klastikler üzerinde yapılan palinolojik çalışmada Yazman ve diğerleri (2000) birimin Geç Oligosen yaşında olduğunu belirlemişlerdir. Diğer bir palinolojik çalışma ise gelişmiş kömür seviyelerinde gerçekleştirilmiş ve birime Erken-Orta Miyosen yaşı verilmiştir (Ediger, 1988).

Hisarlıdağ Formasyonu'na ait yüzlekler Enez-Keşan arasındaki bölgede görülür.

**Çanakkale Grubu:** Çanakkale Formasyonu ilk defa Şentürk ve Karaköse (1987) tarafından kullanılmıştır.

Birim litolojileri başlıca kumtaşı, çakıltaşı, kiltası, çamurtaşı ve seyrek olarak sığ denizel, lagüner kireçtaşlarından oluşur. Birimin yaşı Orta-Geç Miyosen'dir.

Birim Çanakkale Boğazı, Saros Körfezi yakın çevresinde, Mürefte-Şarköy bölgesinde yüzlekler vermektedir.

Çanakkale Grubu içerisinde Gazhanedere Formasyonu, Kirazlı Formasyonu, Çamrakdere Formasyonu ve Alçitepe Formasyonu olmak üzere 4 ayrı formasyon bulunmaktadır.

**Ergene Formasyonu:** Ergene Formasyonu ismiyle ilk defa Boer (1954) tarafından kullanılan birimi, Holmes (1961) eski çalışmalar ve/veya zaman-kaya stratigrafi birimlerine dayanarak Ergene Formasyonu, Ünal (1967) aynı yöntemle Ergene Grubu adı altında tanımlamışlardır. Şentürk ve Karaköse (1987)'de Neojen yaşta karasal, kıyı ötesi ortamlarında çökelen kumtaşı, çakıltası, çamurtaşı, kıltaşı, kireçtaşı, kumlu kireçtaşı ve az linyitten oluşan ve Trakya'nın büyük bir kesiminde yüzeyleyen bu kayaları, Ergene nehrini boydan doya katetmesinden dolayı Ergene Grubu adı altında toplamayı uygun bulmuşlardır. Dolayısıyla çalışma alanının jeoloji haritasında Ergene Grubu olarak belirtilmiştir.

Ergene Formasyonu, akarsu ve göl ortamı ürünü, çapraz tabakalı çakıltası ve kumtaşlarıyla, bol bitki ve omurgalı fosili içeren kumtaşı, miltaşı ve kilttaşlarından oluşur (Umut ve diğ., 1983, 1984; Duman ve diğ., 2004). Birimin yaşını Umut ve diğ. (1983), Çağlayan ve Yurtsever (1998), Duman ve diğ. (2004) Orta-Geç Miyosen, Umut (1988 *a, b*) ve İmik (1988) Geç Miyosen olarak belirtmişlerdir.

**Çekmece Grubu:** Birim ilk defa Malik ve Nafiz (1933) tarafından Çekmece Serisi olarak adlanmıştır. Birim daha sonra Sayar (1989) tarafından formasyon, Sayar (1992) tarafından ise grup aşamasına çıkarılmıştır.

Birimin litolojisi çamurtaşı, kumtaşı, marn ve kireçtaşından oluşmaktadır. Çekmece Grubu'na Malik ve Nafiz (1933) ve Sayar (1989)'ın tanımladığı omurgalı fosillere göre Turoliyen (Geç Miyosen) yaşı verilmiştir.

Çekmece Grubu Haliç ile Büyükçekmece (İstanbul) arasında yüzlekler vermektedir.

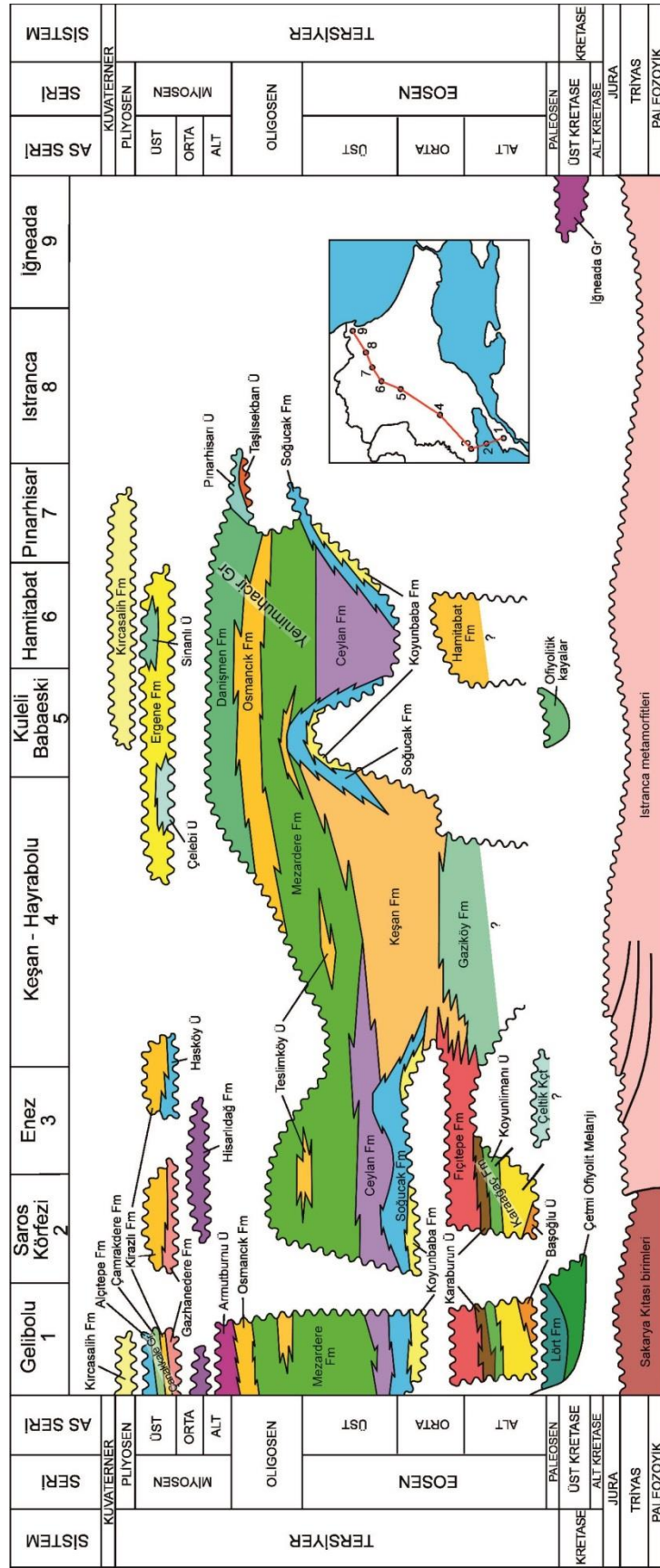
**Kırcasalih Formasyonu:** Kırcasalih Formasyonu'nu ilk defa Boer (1954)'in adlandırdığını belirterek Ünal (1967) kullanmıştır.

Birim tutturulmamış çakıl, kaba taneli çakıltası ile kumtaşı ve seyrek olarak kiltalından oluşmuştur. Birim akarsu ortamında çökelmiştir. Çağlayan ve Yurtsever (1998) birimin en Geç Miyosen-Pliyosen olduğunu belirtmiştir.

Kırcasalih Formasyonu Ergene nehri vadisinde ve kuzeyinden Istrancalara uzanan bölgede geniş yüzleklere sahiptir (İmik, 1988; Umut ve diğ., 1988 *a, b*; Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Türkecan ve Yurtsever, 2002).

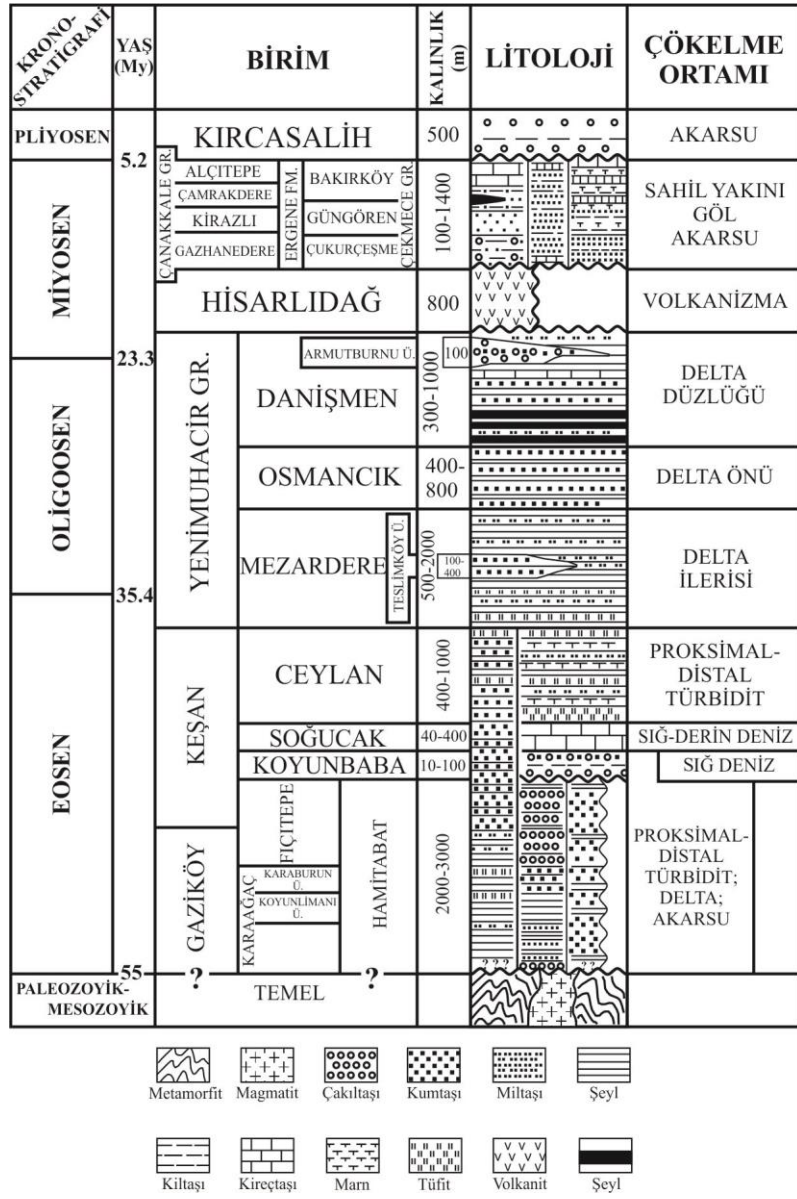
**Alüvyon:** Kuvaterner yaşlı tutturulmamış gereçlerden oluşan alüvyonlar ise Türkiye-Yunanistan sınırında geniş yayılıma sahip iken, Saros Körfezi doğusundaki ovada, Keşan kuzeyinde ve güneyinde belirli alanlarda yayılıma sashiptir.

Trakya havzası birimlerinin korelasyonunu gösteren kesit Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Trakya havzasının stratigrafisi (Siyako, 2002).

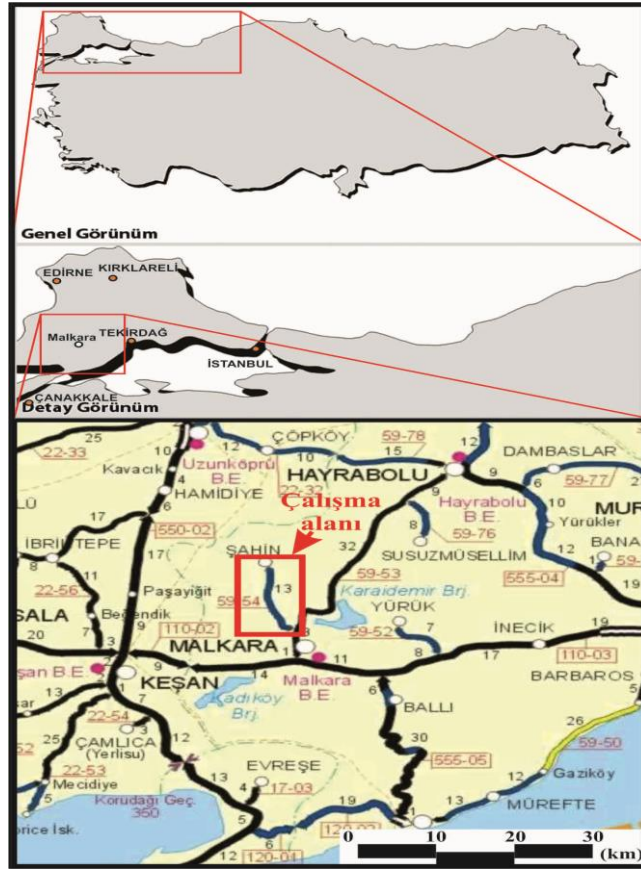
Trakya Tersiyer istifinin genelleştirilmiş stratigrafi kesiti Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Trakya Tersiyer istifinin genelleştirilmiş stratigrafi kesiti (Siyako, 2006b).

## 4. İNCELEME ALANININ JEOLojİSİ

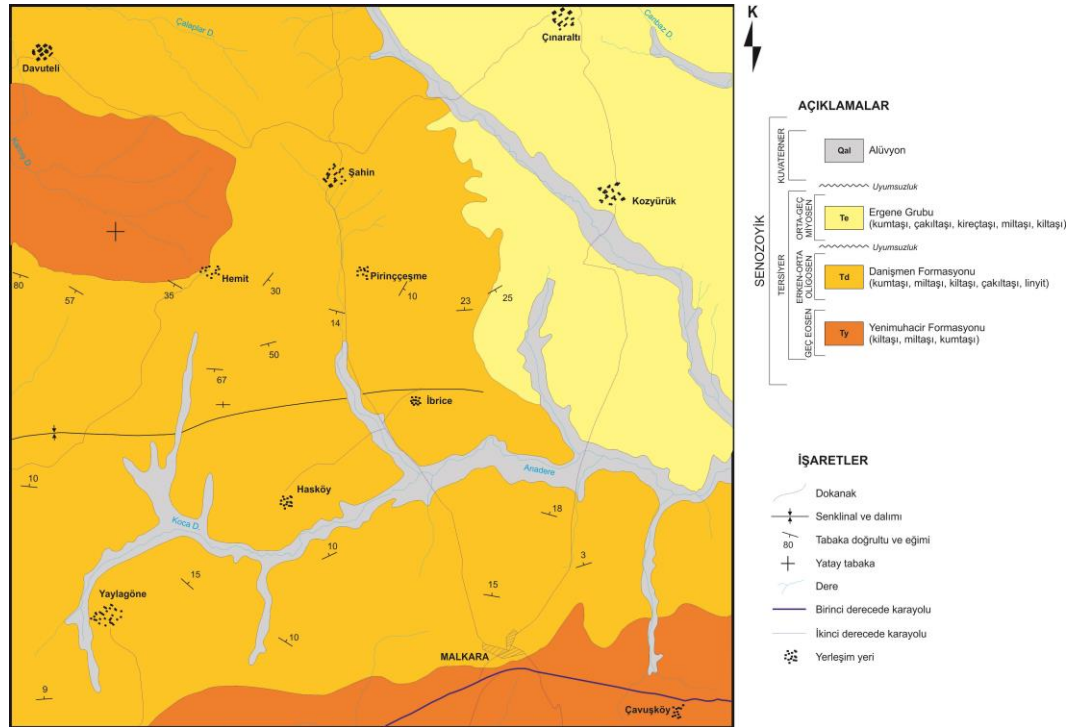
İnceleme alanı ve çevresinde Senozoyik yaşlı birimler yer almaktadır. Bölgede Senozoyik oluşukları; Geç Eosen-Erken Miyosen yaşlı Yenimuhacir Formasyonu, Erken-Orta Oligosen yaşlı Danişmen Formasyonu, Orta-Geç Miyosen yaşlı Ergene Grubu ve Kuvaterner yaşlı alüvyonlar oluşturmaktadır. Çalışmanın esas konusunu oluşturan kömüraltı killeri, Danişmen Formasyonu içerisinde yer alan farklı linyit seviyelerinde bulunmaktadır. İnceleme alanı, Trakya Tersiyer havzasında yer alan ve ekonomik linyit yataklarının bulunduğu Malkara (Tekirdağ) yöresindeki İbrice, Pirinççeşme, Şahin ve Hasköy köylerini kapsamaktadır. İnceleme alanını gösteren yer bulduru haritası Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu kapsamda bölgede açık işletme halindeki kömür ocaklarında gerçekleştirilen saha çalışmaları gözlemlerine dayanarak kömüraltı killерinin özellikleri açıklanmıştır.



Şekil 4.1: Çalışma alanının yer bulduru haritası.

Çalışma konusunu oluşturan kömüraltı killeri Danişmen Formasyonu içerisinde yer alan linyit seviyeleriyle ilişkili olup, bu kömür seviyelerinin hemen altında bulunmaktadır. Bu bölümde İbrice, Pirinççeşme, Şahin ve Hasköy olmak üzere dört ayrı bölgede işletme halinde olan kömür ocaklarında yapılan çalışmalar anlatılacaktır. İnceleme alanı ve yakın çevresinin jeoloji haritası Şekil 4.2’de, stratigrafik kesiti Şekil 4.3’te verilmiştir.

Bölgede tabanda Geç Eosen yaşlı Yenimuhacir Formasyonu gözlenmektedir. Bu birimin üzerinde Erken-Orta Eosen yaşlı Danişmen formasyonu uyumlu olarak yer almaktadır. Danişmen Formasyonu üzerinde ise Orta-Geç Miyosen yaşlı Ergene Grubu ve Kuvaterner yaşlı alüvyon bulunmaktadır (Şekil 4.3). Danişmen Formasyonu Ternek (1949) ve Lebküchner (1974) tarafından linyitli kumtaşı; Beer ve Wright (1960) tarafından Malkara Klastik Grubu; Boer (1954), Gökçen (1967), Kellog (1973) Sümengen ve Terlemez (1991) tarafından Danişmen Formasyonu olarak adlanmıştır. Danişmen Formasyonu Malkara ilçesinin kuzeyinde Yaylagöne, Hasköy, İbrice, Pirinççeşme, Şahin, Hemit, Davuteli civarında geniş yüzlekler sunmaktadır.



Şekil 4.2: Çalışma alanı ve çevresinin 1:100.000 ölçekli jeoloji haritası (Şentürk ve diğ., 1998; İmik, 1988’den derlenmiştir).

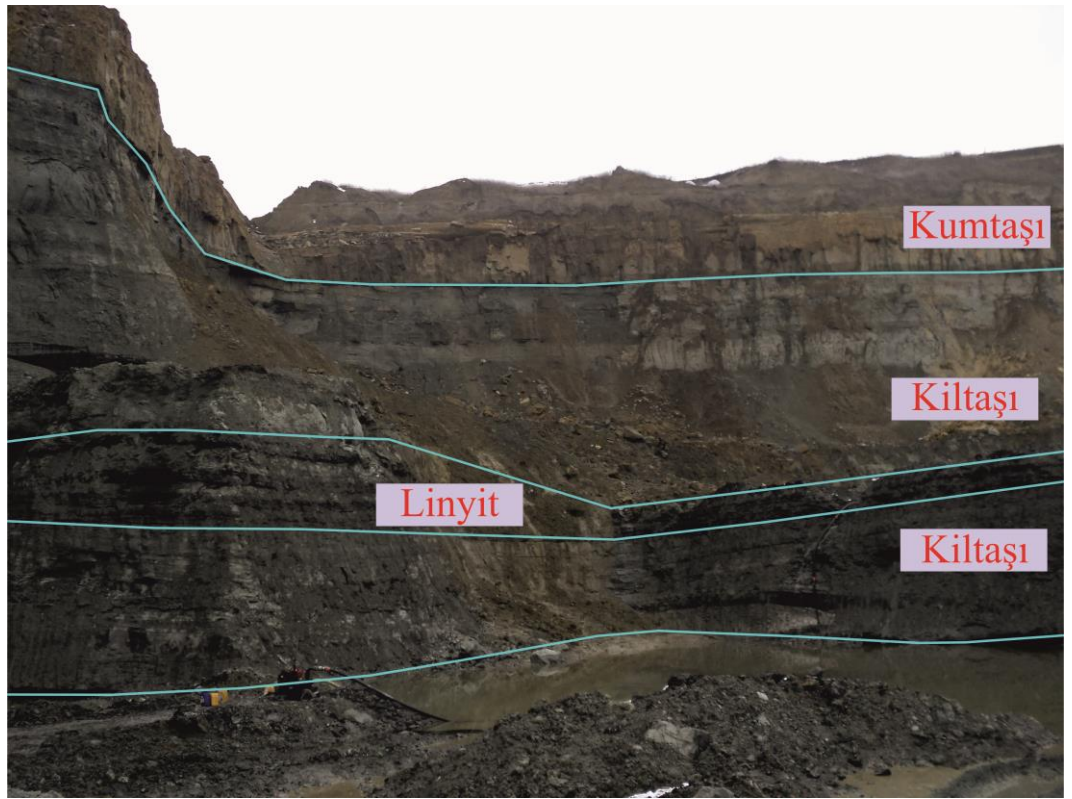
SENOZOYİK							KAYA TÜRÜ	AÇIKLAMALAR	
ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	KAT	GRUP	FORMASYON	SİMGE			
SENOZOYİK	KUVATERNER						Qal	Alüvyon (Kum, mil, çakıl)	
								NEOJEN	MIYOSEN
	PALEOJEN	OLİGOSEN	ERKEN-ORTA	Danışmen	Td			Kumtaşı, kiltası, miltası, çakıltası, silttaşı, kireçtaşı, şeyl, tuf-tüfit, linyit	
								EOSEN	GEÇ

Şekil 4.3: Çalışma alanı ve yakın çevresinin stratigrafik kesiti (Şentürk ve diğ., 1998; İmik, 1988'den derlenmiştir).



#### 4.1 İbrice Bölgesi

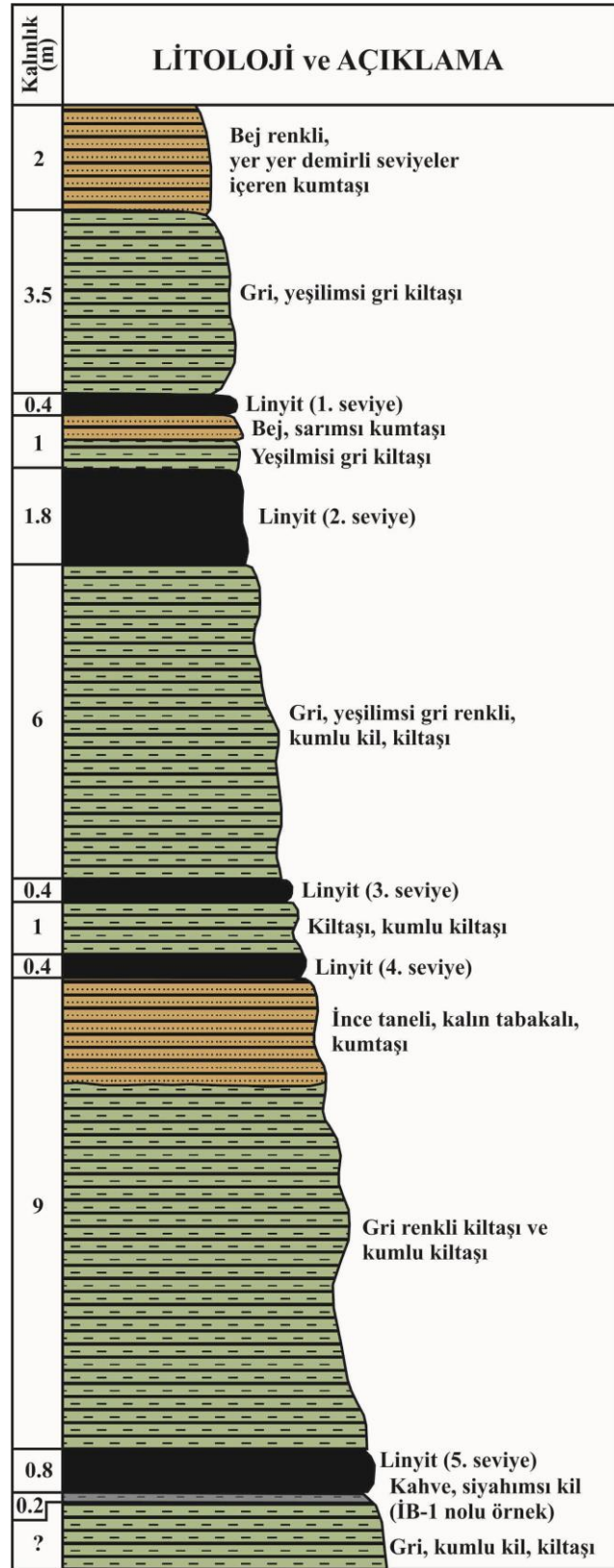
İbrice köyündeki kömüraltı kili örnekleri Pullukçu Maden İşletmeleri bünyesinde işletilmekte olan ocağın 5. linyit seviyesinin hemen altından alınmıştır. Bu linyit seviyesi 80 cm. kalınlığa sahiptir. Sahanın genelinde Danişmen Formasyonu'nu karakterize eden kumtaşı, kıltaşı ve linyit oluşumları net bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.4). Kömüraltı killeri 5. linyit seviyesinin hemen altında ince bant şeklinde görülmekte ve yumuşak dokulu, grimsi siyah renklidir. Kömüraltı killerin kalınlığı ise 20 cm. civarındadır.



Şekil 4.4: İbrice köyündeki linyit ocağından bir görünüm (UTM: 0490172/4533292).

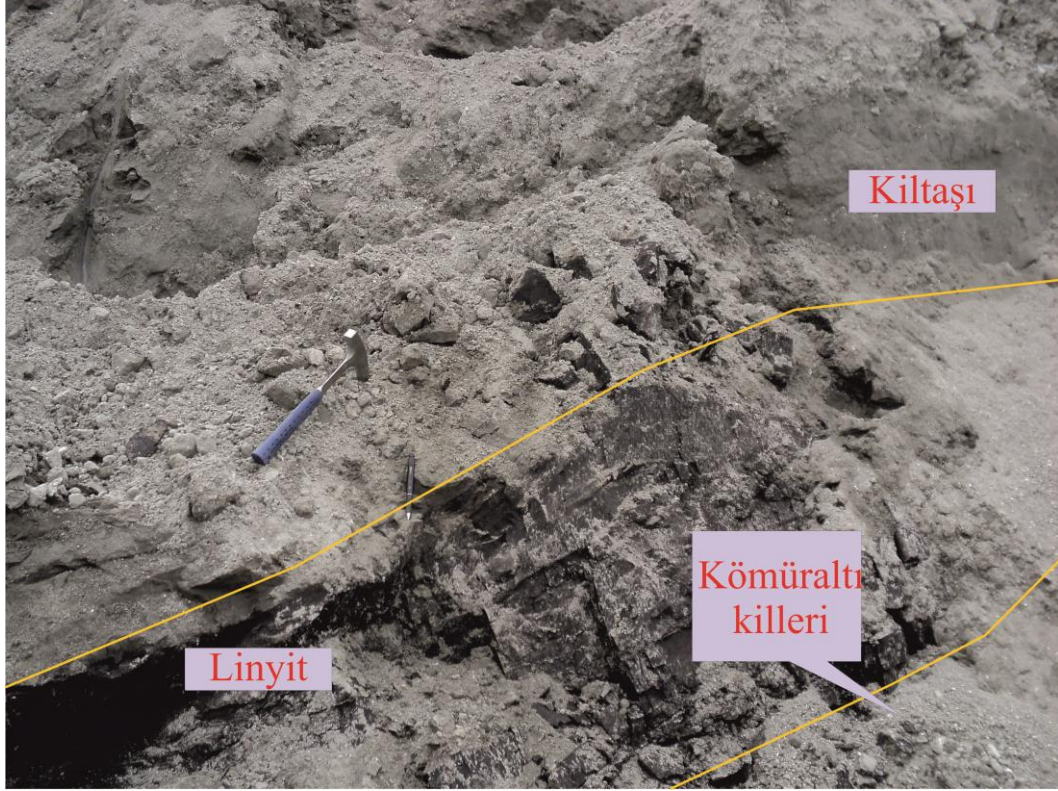
İbrice bölgesindeki Tersiyer yaşlı kumtaşı ve kıltaşları kalın tabakalı bir istif sunmaktadır. Kumtaşları sarımsı bej renklere ve yer yer demirli sıvamalı görülmektedir. Kıltaşları genel olarak gri, yeşilimsi gri renklere sahiptir. Bu bölgede linyitler 5 farklı seviye haline bulunmaktadır.

Ocağın genel görünümünü şematize etmek ölçülmüş bir stratigrafik kesit derlenmiştir (Şekil 4.5).



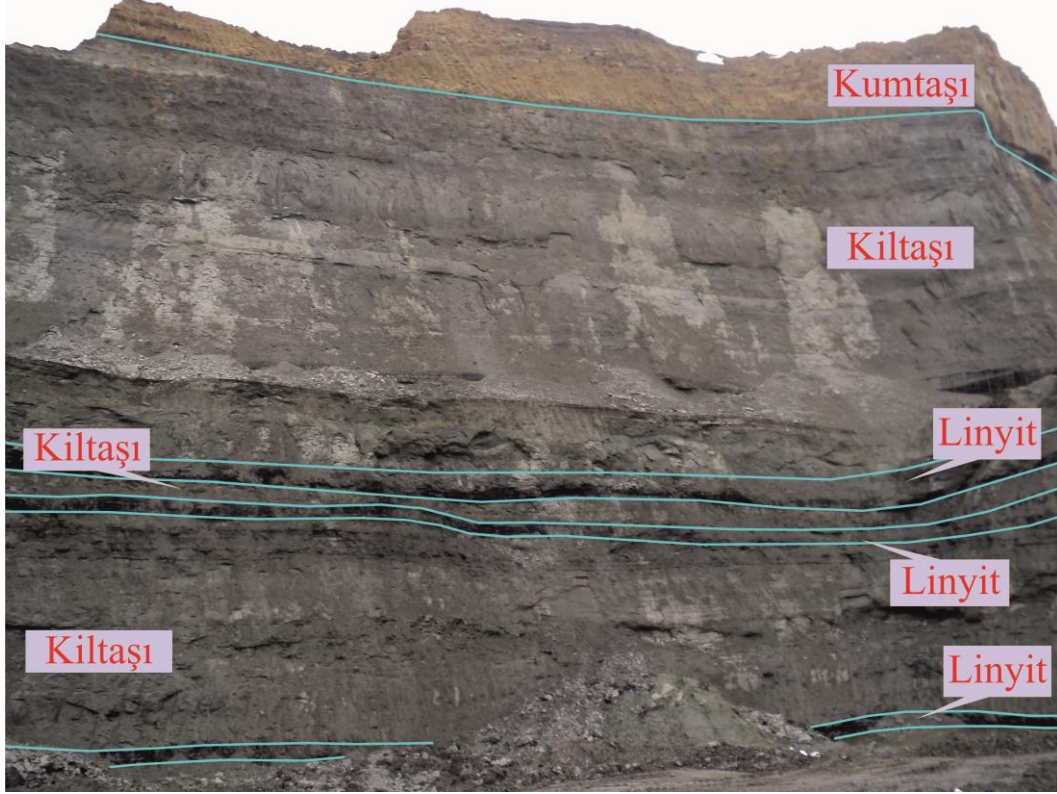
Şekil 4.5: İbrice ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit.

Bu bölgede incelenen kömüraltı killeri ocağın 5. linyit seviyesinin hemen altındadır. Kömüraltı kili örneğinin alındığı mostranın görünümü Şekil 4.6'te verilmiştir.



Şekil 4.6: İbrice bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü.

Havza genelinde kalın tabakalı kumtaşları ve kilttaşları bulunmaktadır (Şekil 4.7). İnce taneli kumtaşları yer yer 2 metre kalınlıklara ulaşmakta iken, kilttaşları linyit seviyelerinin alt ve üst kesimlerde 3.5 metreden 9 metreye kadar çıkan kalınlıklarda görülmektedir. Kilttaşlarının bir bölümü kumlu kilttaş olarak tarif edilmiştir.

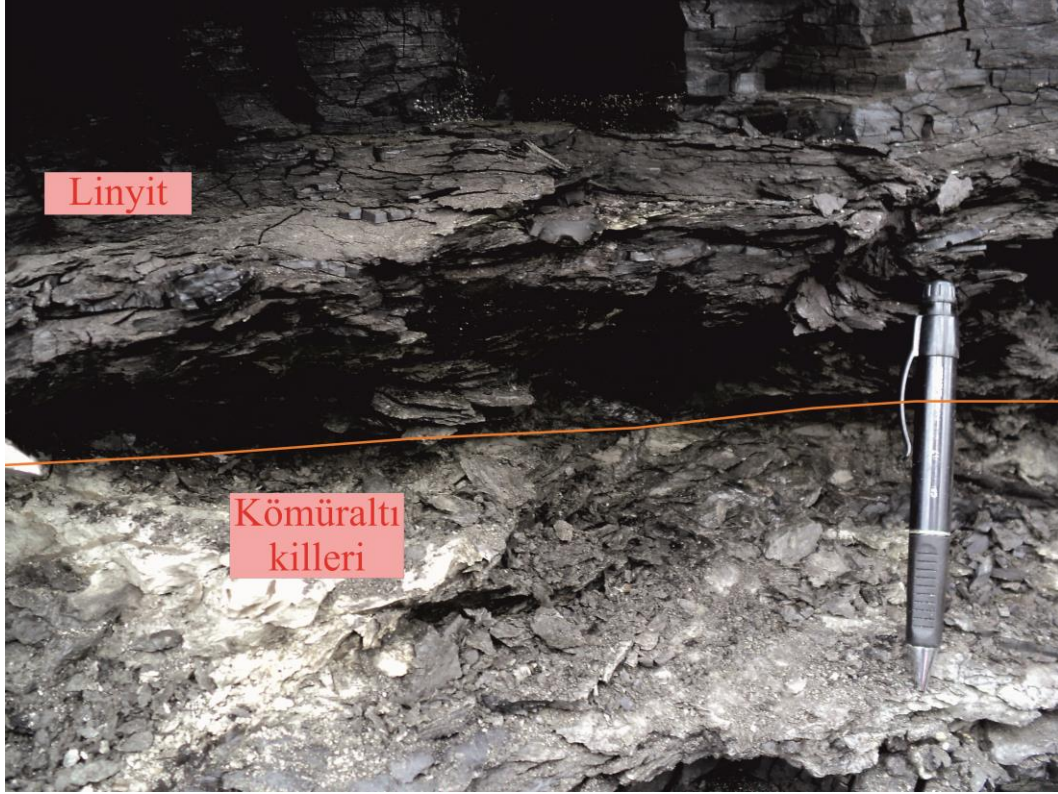


Şekil 4.7: İbrice bölgesindeki kalın kumtaşı ve kiltaşı tabakalarının görünümü.

#### 4.2 Pirinççeşme Bölgesi

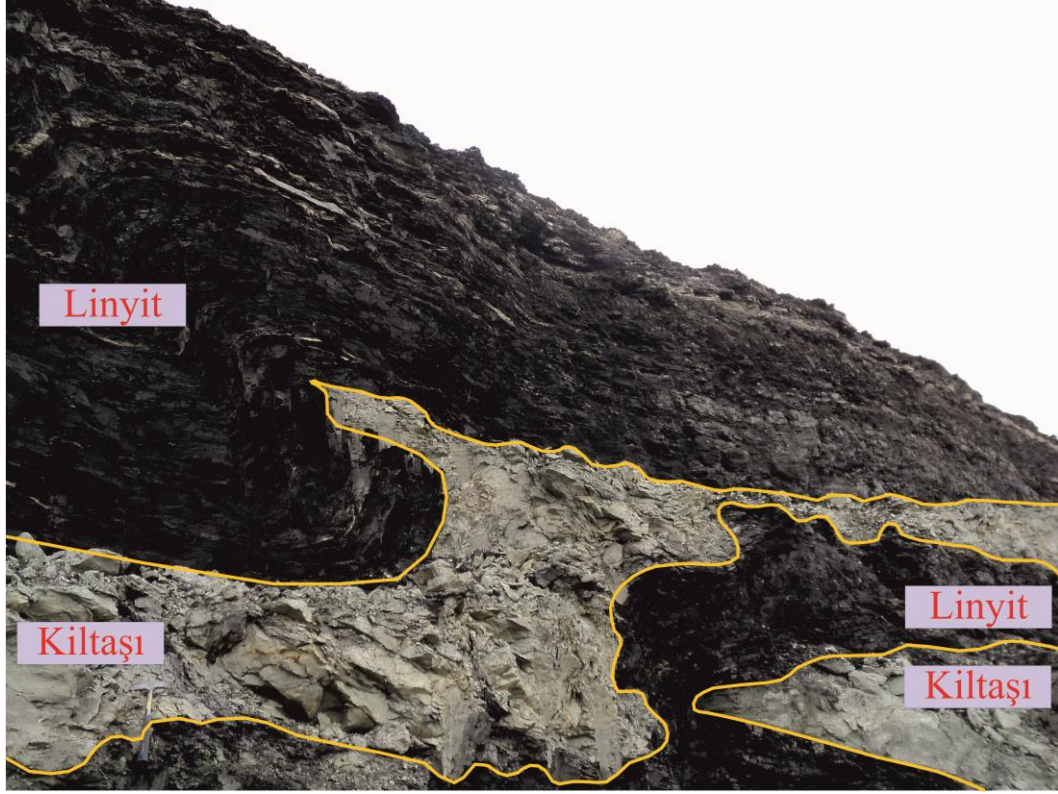
Pirinççeşme köyündeki kömüraltı killeri Uysal Madencilik'e ait açılmış bir ocaktan 3. linyit seviyesinin hemen altından alınmıştır. 3. linyit seviyesinin kalınlığı yaklaşık 2 metredir. Buradaki kömüraltı kili seviyesi yaklaşık 15-20 cm. kalınlığındadır ve grimsi siyah renkte görülmektedir. Şekil 4.8'te kömüraltı kili seviyesi görülmektedir.

Pirinççeşme bölgesinde, çalışma alanının genelinde karakteristik olan kalın kumtaşı ve kiltaşı tabakaları ocakta işletme amacıyla açılmış olan derin yarmalarda çok net bir şekilde görülmektedir. İbrice bölgesine benzer şekilde burada da kumtaşları sarımsı bej renklerde görülmektedir. Kilttaşları ise gri, yeşilimsi gri renklerde. Yine bu kilttaşları linyit seviyelerinin altında ve üstünde 1 metreden 2 metreye ulaşan kalınlıklarda görülmektedir.



**Şekil 4.8:** Pirinççeşme bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü (UTM: 0488307/4538122).

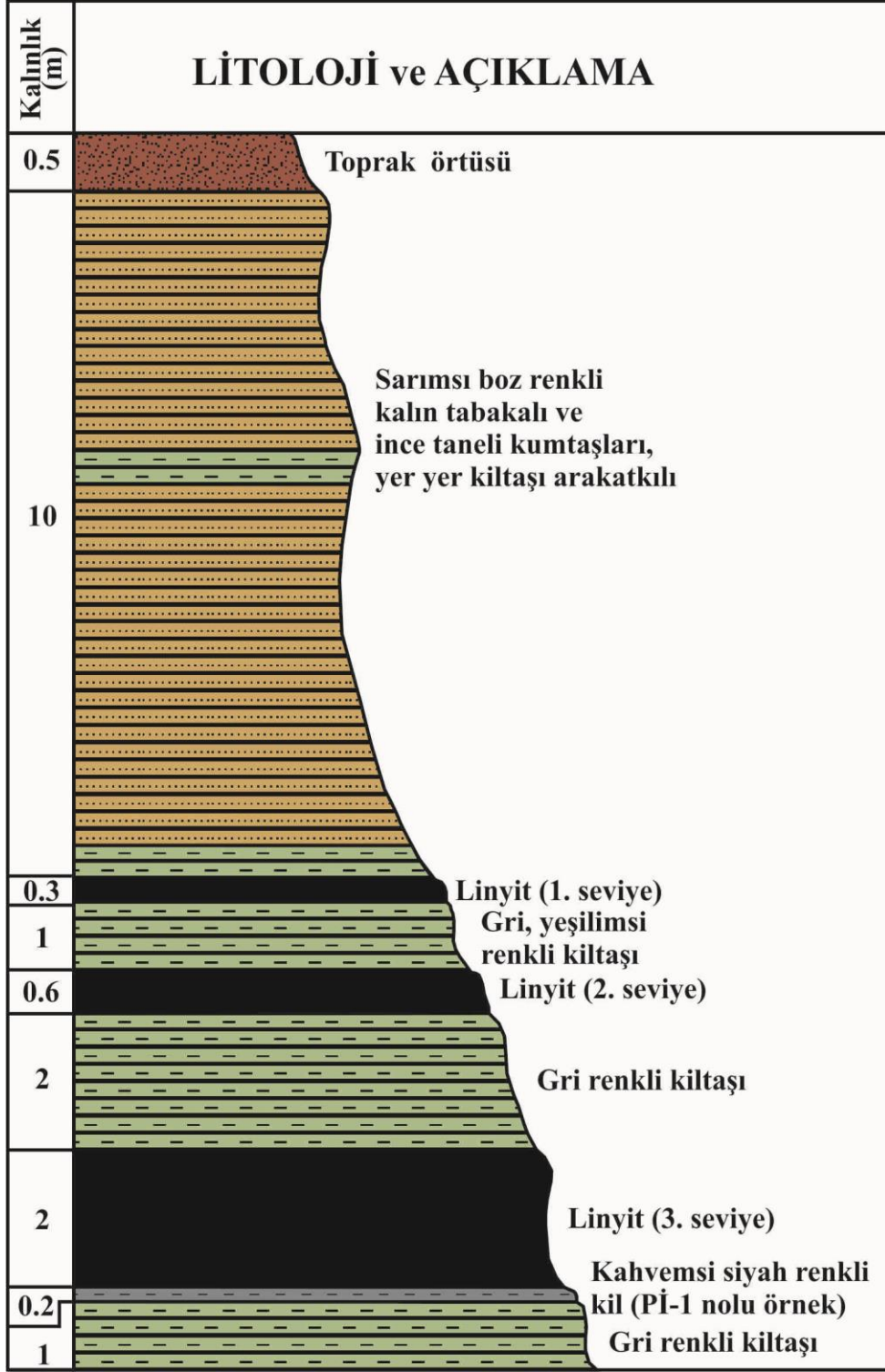
Ocak incelemelerinde, tektonik etkilere bağlı olarak oluşmuş monoklinal kıvrım gözlenmiştir (Şekil 4.9). Şekil 4.9’da linyit seviyeleri ile kıltaşı seviyeleri görülmektedir. Linyitleri ve kıltaşlarını etkileyen bu monoklinal kıvrımın sahanın güneyinde kalan ve Danişmen Formasyonu içerisinde gözlenen yaklaşık doğu-batı gidişli senklinalin oluşumunu da tetikleyen deformasyon unsuruyla (Oligosen döneminde) ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu tip bir deformasyon etkisi, o dönemde gerçekleşen sıkışma rejiminin bir ürünü olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.9: Pirinççeşme bölgesindeki linyit ocağında görülen monoklinal kıvrım.

Bölgede istifin en üst kesiminde toprak (alüvyon) gözlenirken, hemen altında yaklaşık 10 metre kalınlığında tipik sarımsı bej renklere görülen kumtaşları bulunmaktadır. Kumtaşlarının bazı kesimlerinde kıltaşı seviyeleri mevcuttur. Hemen altta ise 1. linyit seviyesi gelmektedir. Bu linyit seviyesi yaklaşık 30 cm. kalınlıktadır. İstifin alt kesimlerine doğru ise farklı kalınlıklarda linyit-kıltaşı ardalanması gelmektedir.

Pirinççeşme bölgesindeki linyit ocağından alınan ölçülmüş bir stratigrafik kesit Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: Pirinççesme ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit.

### 4.3 Şahin Bölgesi

Şahin köyündeki kömüraltı kili örnekleri Akçelik Madencilik'e ait ve işletilmekte olan ocağın 3. linyit seviyesinin hemen altından alınmıştır. Bu linyit seviyesi yaklaşık 1.5 m. kalınlığa sahiptir. Kömüraltı killeri 3. linyit seviyesinin hemen altında ince bant şeklinde görülmekte olup, grimsi siyah renklidir. Kömüraltı killerin kalınlığı ise 15-25 cm. civarındadır (Şekil 4.11).



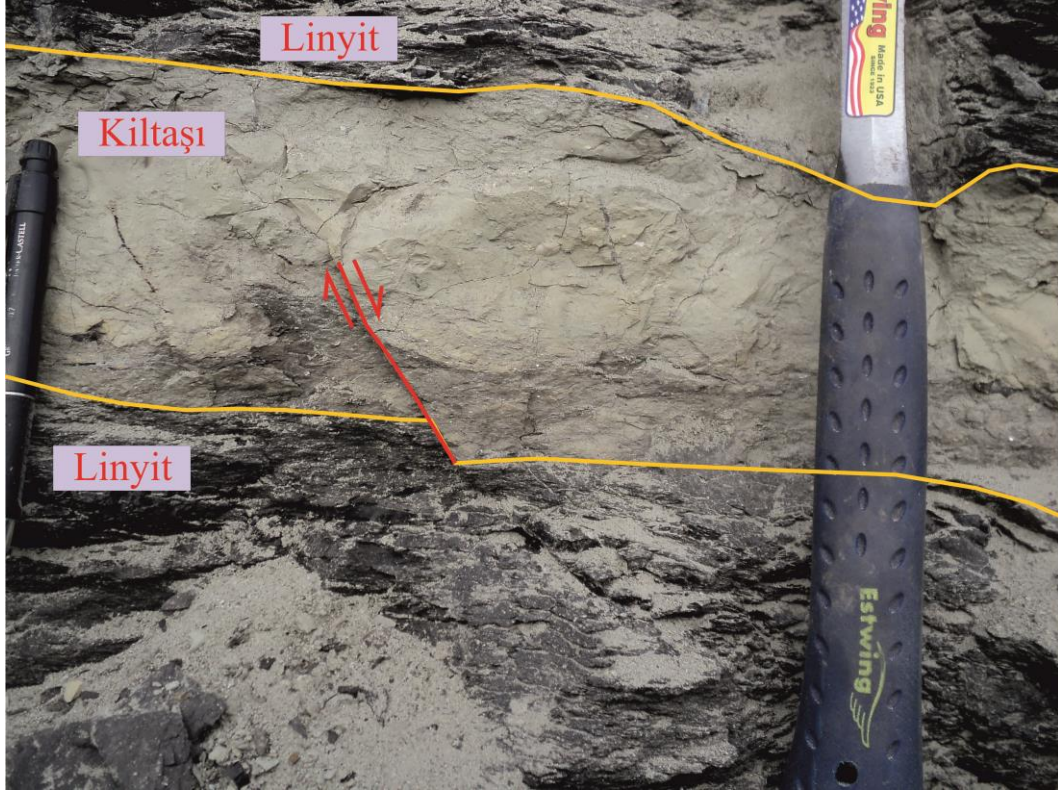
Şekil 4.11: Şahin bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü (UTM: 048787774541707).

Diğer bölgelerdeki gibi Şahin bölgesinde de Danişmen Formasyonu'nun tipik kumtaşı ve kıltaşı istifi net bir şekilde görülmektedir.

Kumtaşları yine diğer bölgelerdekine benzer şekilde sarımsı bej renklindedir ve ince tanelidir. Kıltaşları ise grimsi yeşil, gri renklere görülmektedir.

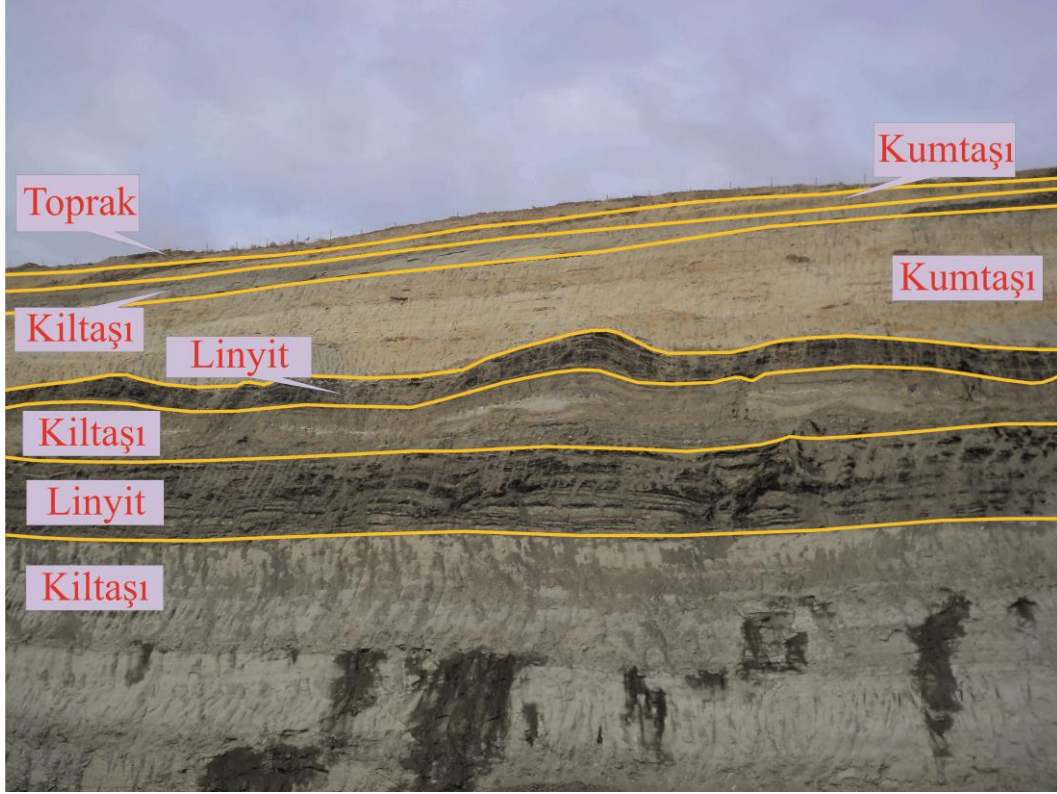
Şahin ocağı linyitlerinin içinde mikrofaylanmalar gözlenmiştir (Şekil 4.12).





Şekil 4.12: Şahin bölgesindeki linyitler içerisinde görülen mikrofaylanma.

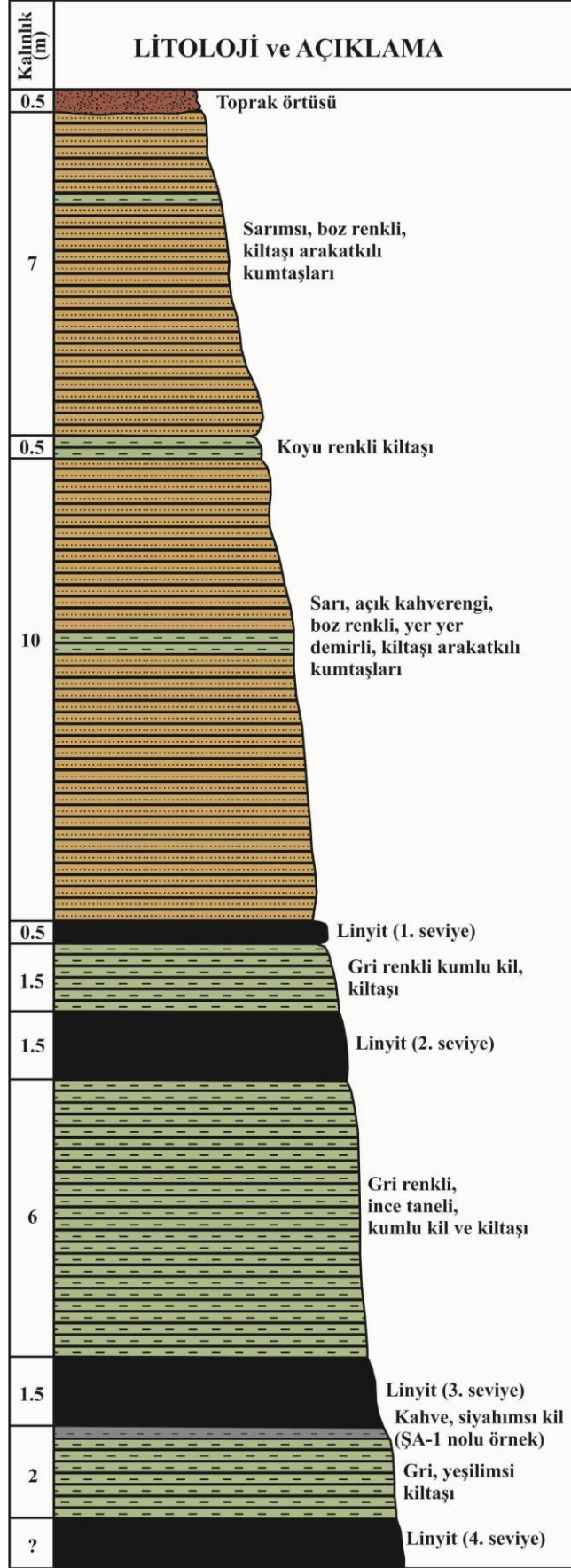
Şahin bölgesinde linyit ocağında mostra veren kalın kumtaşı ve kiltaşı tabakaları Şekil 4.13’de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.13: Şahin bölgesindeki kalın kumtaşı ve kiltaşı tabakalarının görünümü.

Şahin bölgesinde istifin en üst kesiminde toprak (alüvyon) gözlenmektedir. Hemen altında yaklaşık 17 metreyi bulan kalın bir kumtaşı tabakası görülmektedir. Bu kumtaşlarının bazı seviyelerinde kiltaşı oluşumları bulunmaktadır. Hemen altta yaklaşık 50 cm. kalınlığında linyit seviyesi bulunmaktadır. İstifin daha aşağı kesimlerinde linyitler kiltaşları ile ardışıklı biçimde gözlenmektedir. 2. linyit seviyesinin kalınlığı 1.5 metreyi bulmaktadır. Bu seviyenin hemen altında 6 metrelik gri renkli, ince taneli, kumlu kil ve kiltaşları yer almaktadır. Kömüraltı kili örneğinin alındığı seviye ise 3. Linyit seviyesinin hemen altındadır. Kömüraltı kili seviyesi yaklaşık 20 cm. kalınlığa sahiptir. Kömüraltı killeri kahverengi, siyahımsı renklerde görülmektedir.

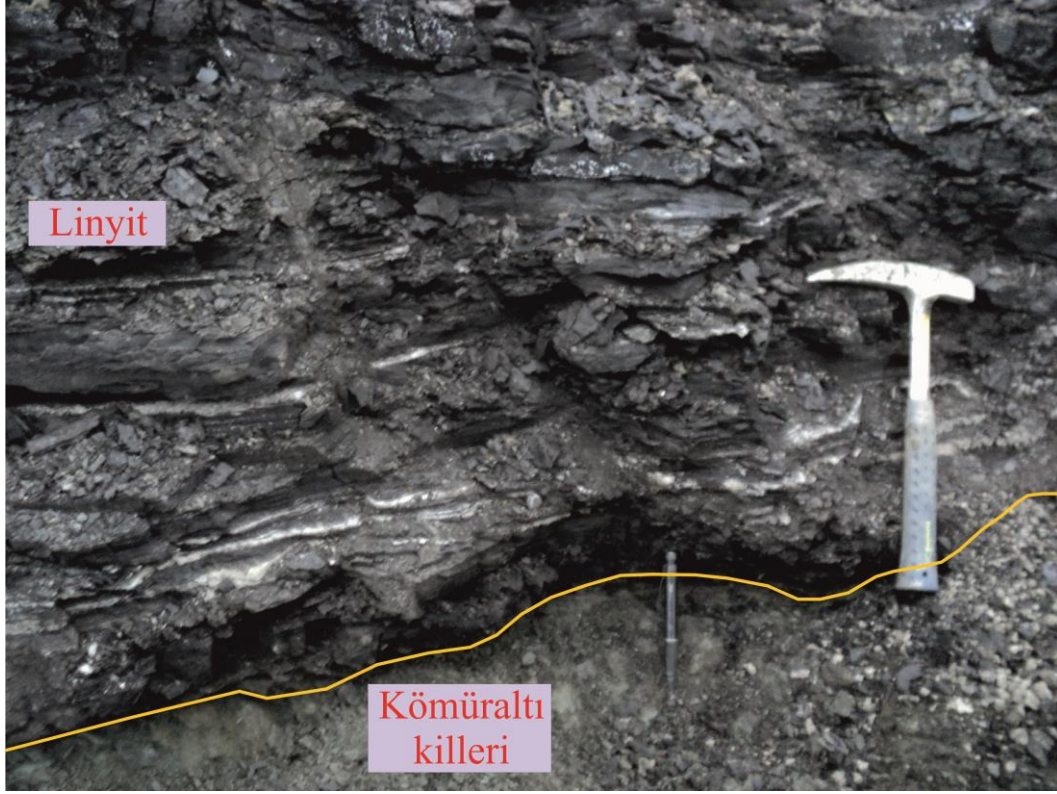
Şahin bölgesine ait stamp ölçüsü Şekil 4.14’da verilmiştir.



Şekil 4.14: Şahin ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit.

#### 4.4 Hasköy Bölgesi

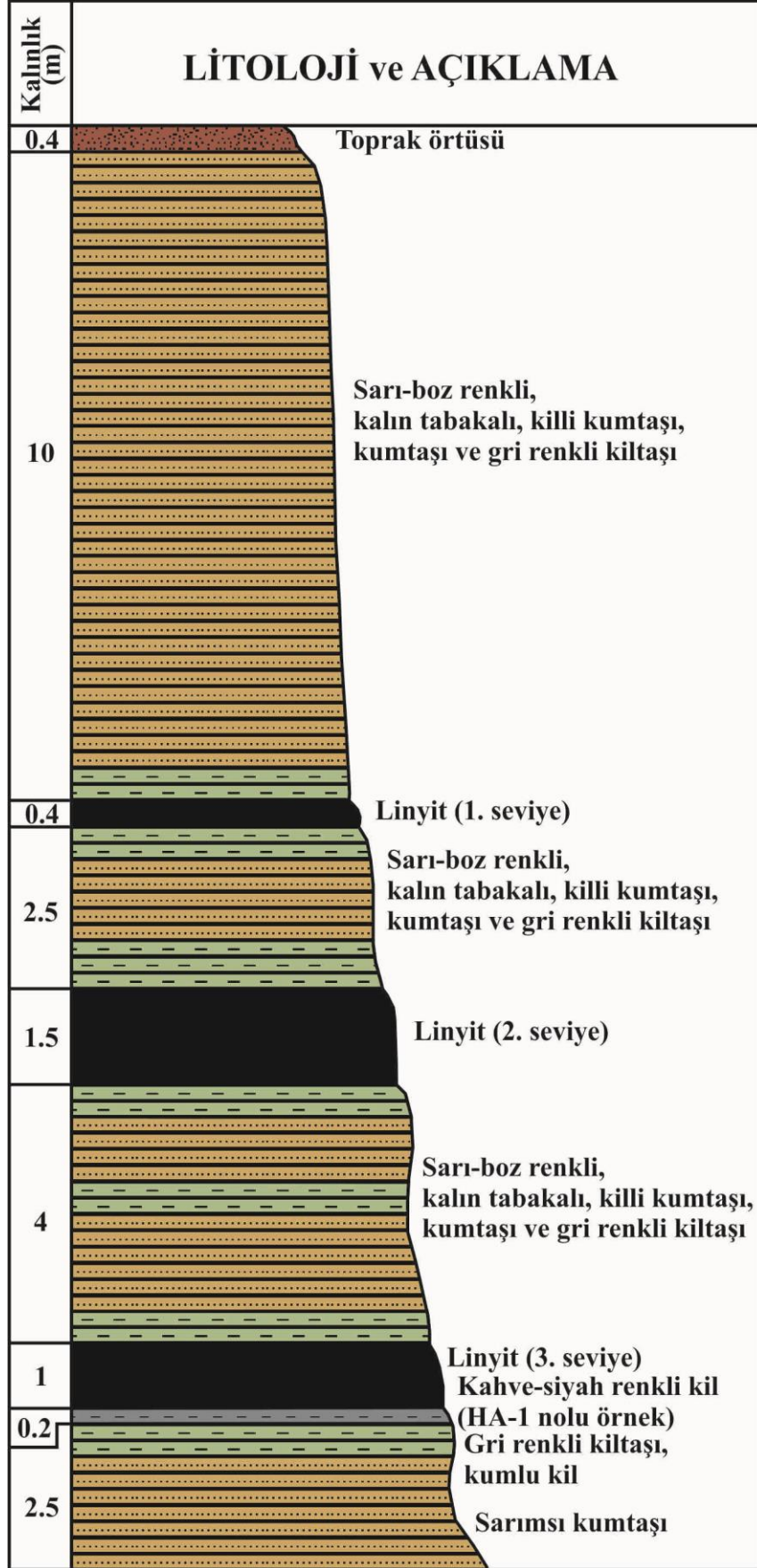
Hasköy bölgesinden alınan kömüraltı kili örneği Karma Madencilik'e ait olan linyit ocağının 3. seviyesidir. Kömüraltı kili seviyesi Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15: Hasköy bölgesindeki kömüraltı killerin görünümü (UTM: 0484424/4532092).

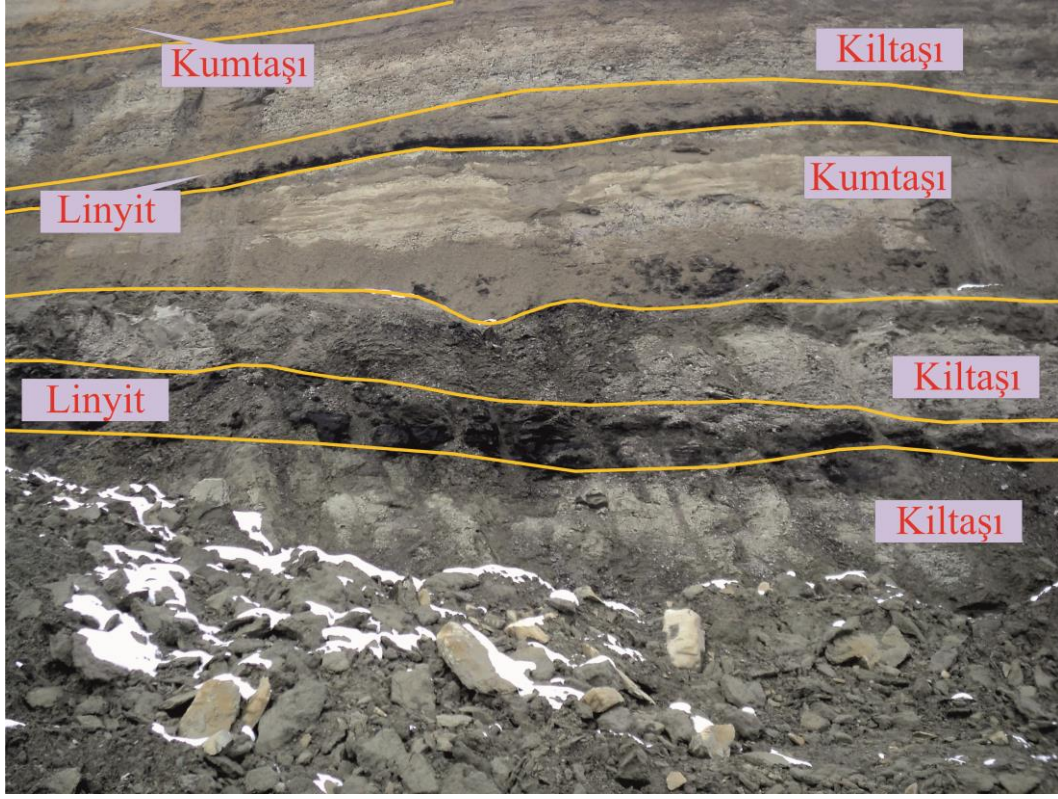
Hasköy bölgesinde istif en üstte yaklaşık 40 cm. kalınlığında toprak (alüvyon), hemen altında yaklaşık 10 metre kalınlığında sarımsı boz renkli kalın kumtaşı tabakalarından oluşmaktadır. Hemen altında ince bir kiltası seviyesi ve bu seviyenin altında 40 cm. kalınlığında 1. linyit seviyesi gelmektedir. 1. linyit seviyesinin hemen altında kiltası-kumtaşı aralanmalı 2.5 metreyi bulan bir seviye gelmektedir. Bu seviyenin altında ise yaklaşık 1.5 metre kalınlığında 2. linyit seviyesi gelmektedir. Hemen altta 4 metrelik bir kumtaşı kiltası aralanması görülmektedir. Bu seviyenin altında 1 metre kalınlıkta 3. linyit seviyesi bulunmaktadır. Kömüraltı kili örneği bu seviyenin altından alınmıştır ve yaklaşık 20 cm. kalınlığındadır. İstifin en altında kiltası ve kumtaşı seviyesi görülmektedir.

Hasköy ocağına ait stamp ölçüsü Şekil 4.16'te verilmiştir.



Şekil 4.16: Hasköy ocağına ait ölçülmüş stratigrafik kesit.

Hasköy linyit ocağında mostra veren kalın kumtaşı ve kilitaşı tabakaları Şekil 4.17’de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.17: Hasköy bölgesindeki kalın kumtaşı ve kilitaşı tabakalarının görünümü.

## 5. KÖMÜRALTI KİLLERİ

### 5.1 Kil Mineralleri

Kil kavramı, sedimantolojik olarak ana kayacın aşınması ve ayrışması sonucunda yerinde veya çökelme havzalarında birikerek oluşan, belirli bir kristal yapısı olan, 2 µm'dan daha küçük tane boyuna sahip, plastik özellik gösteren, sulu alümina-silikat bileşiminde olan, fillosilikat (tabakalı silikat) grubunda bulunan mineral olarak ifade edilir. Killer, tek cins kil mineralinden oluştuğu gibi birden fazla kil mineralinden oluşmuş olabilir.

Killer ve kil mineralleri üzerine yapılan çalışmalar 18. yüzyıla kadar dayanmaktadır. Geçen süre içerisinde kil mineralleri birçok araştırmacının ilgi alanı olmuştur. Killerin kristal yapılarının, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin özellikleri birçok araştırmaya konu olmuştur. İlk kez Pauling (1930) tarafından başlatılan çalışmalarla kil minerallerinin X-ışınları difraksiyonu, elektron difraksiyonu ve kimyasal analiz teknikleri birleştirilip sürdürülerek kil minerallerinin yapısı açıklığa kavuşturulmuştur (Brindley ve Brown, 1980). İkinci bir husus ise kil minerallerinin sınıflamasıdır. Bu konuda birçok araştırmacının (Grim, 1953; Deer ve diğ., 1962; Brindley ve Brown, 1980; Bailey, 1980b; Stumm ve Morgan, 1981) ortaya koyduğu sınıflamalar mevcuttur ve bu sınıflamalardan temel alınan bir sınıflama Bailey (1980b) Tablo 5.1' de verilmiştir. Bu sınıflama ölçüt silisyum tetraedral yaprağının alüminyum oktaedral yaprağına oranıdır. Yani mikalar ve simektitler 2:1 tabakalı silikatları, kaolinit ve serpantinler 1:1 tabaka silikatlarını oluştururlar. Sınıflandırmanın bir diğer ölçütü ise oktaedral bölgelerin doldurulmasıdır. Oktaedral üç bölgenin üçü de doldurulursa trioktaedral, 2/3'ü doldurulursa dioktaedral adını alır.

Kömüraltı killlerinde esas bileşen kaolinittir, bunun yanı sıra montmorillonit, illit ve klorit mineralleri de bulunmaktadır. Bu denli farklı bir parajenezin ortaya çıkması gerek ortam koşulları ile ilişkili olmakta, gerekse kömür oluşumuna eşlik eden volkanizma ürünlerinin türü ile de ilişkilidir. Ayrıca kömüraltı killeri sedimanter killer olduklarından çökelme havzasına taşınan malzemelerin köken kayaları mineral bileşimini önemli oranda etkilemektedir.

**Tablo 5.1:** Kil minerallerinin sınıflandırılması, Bailey (1980b).

Tabaka Türü	Grup (x) (x:formül başına düşen yük)	Alt Grup	Mineral Türleri
1:1	Kaolinit-Serpantin	Kaolinit	Kaolinit, dikit, halloysit
	$\underline{x} \sim 0$	Serpantin	Krizotil, lizardit, amesit
2:1	Pirofillit-Talk	Pirofillit	Pirofillit
	$\underline{x} \sim 0$	Talk	Talk
	Simektit	Dioktaedral simektit	Montmorillonit, baydellit
	$\underline{x} \sim 0.2-0.6$	Trioktaedral simektit	Saponit, hektorit, saukonit
	Vermikülit	Dioktedral vermikülit	Dioktaedral vermikülit
	$\underline{x} \sim 0.6-0.9$	Trioktedral vermikülit	Trioktaedral vermikülit
	Mika	Dioktaedral mika	Muskovit, paragonit
	$\underline{x} \sim 1$	Trioktaedral mika	Filogopit, biyotit, lepidolit
	Kırılğan mika	Dioktaedral kırılğan mika	Margarit
	$\underline{x} \sim 2$	Trioktaedral kırılğan mika	Klintonit, anandit
	Klorit	Dioktaedral klorit	Donbasit
	$\underline{x} \sim$ değişken	Di,trioktaedral klorit	Kokeit, sudoit
		Trioktaedral klorit	Klinoklor, şamozit, nimit



## 5.2 Kömüraltı Killeri

Kömüraltı kili terimi genel olarak kömür tabakalarının altında ve üstünde bulunan ince taneli ve genellikle kaolinit, illit, simektit, illit/simektit, mika mineralleri ieren killi okeller iin kullanılmaktadır. Bu okellerin kalınlıkları birkaç santimetre ile birkaç metreye kadar değişebilir.

Huddle ve Patterson (1961)'e göre, kömüraltı kili, kömür katmanlarının altında yer alan ve tamamen kaolinit [ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ] veya kaolinit, illit ve karışık tabakalı killerden veya ince taneli diğer kırıntılardan oluşan bir kömüraltı okelidir.

Kömüraltı killeri yumuşak, dağılgan ve genellikle katmansızdır (O'Brien, 1964). Karbonifer yaşlı kömürlerle ilişkili kömüraltı killerinde bol miktarda stigmaria fosilleri gözlenir. Değişik doğrultulu kayma yüzeyleri kapsar (Schultz, 1958). Kömüraltı killerinin, üstteki kömür katmanı ile olan dokanağı keskin, alttaki katmanlı diğer sedimanter kayalarla olan dokanağı geişlidir. Kil seviyesinin taban kesimi karbonatlı olabilmektedir (Rimmer, 1982; Alonso ve Brime, 1990).

Kömüraltı kili denilen bu okeller kömür seviyelerinin yalnızca altında değil, gerek iinde ve üstünde de yer alabilir. Ayrıca her kömür katmanının altında bu okellerin bulunması zorunluluğu yoktur.  nk  kömür katmanlarının tabanında magmatik veya metamorfik kayalara da rastlanabilir. Diğer yandan, her zaman kömüraltı killerinin üstünde kömür katmanı olması gibi bir koşul da yoktur.  nk  daha sonra kömüre d n yecek olan turba bu alanda okelmemiş ya da okelmişse sonradan aşınmiş olabilir ( nalın, 2010).

Kömüraltı killeri ikincil killerdir, yani sedimanter kil grubuna dahildir. Bu killer, başlıca detritik malzemenin taşınması ve g l ortamında okelmesiyle oluşmaktadırlar.

Kömüraltı kili deyimini genel bir kavramdır. Özel bir kili ifade etmemekle beraber bu killer oğunlukla ateş killerinden oluşur ( nalın, 2010).

Aşağıda verilen tanımlar kömüraltı killeriyle eşdeğer olup, bazı özelliklerinden dolayı farklı isimler almaktadırlar:

**Ateş Killeri:** Çoğunlukla kömür katmanlarının altında kömüraltı kili şeklinde bulunan, kaolinit oranı yüksek, ergime sıcaklığı veya ergime noktası 1600 °C'den fazla, yani yüksek sıcaklıklara dayanıklı (refrakter) kil veya çamurtaşdır. Bunlara şamot kili de denilmektedir. Bir kilin ateş kili olarak nitelendirilmesinde yalnızca refrakter olup olmadığına bakılmakta, 1600 °C'ye kadar dayanıklı olan her kil ateş kili olarak nitelendirilmektedir (Ünalın, 2010). Ateş killeri çoğunlukla kömür katmanlarının altında, kömüraltı kili şeklinde bulunur. Ancak her kömüraltı kili ateş kili değildir, her ateş kili de kömüraltı kili değildir. Ateş kilinden başka, diğer refrakter kil örnekleri olarak kaolin, şiferton ve bağlama kili gösterilebilir (DPT, 1995). Ateş killeri laminasızdır. Ateş killeri sedimanter kökenli killerdir, fakat az da olsa birincil ateş kili örneklerinin varlığı bilinmektedir (Cuff, 1996). Ateş killeri içinde Fe, Ca, Mg ve alkali (K, Na) elementlerinin oranları çok düşüktür (Hodson, 1927; Reeves ve diğ., 2006). Ateş killeri bileşimindeki organik madde oranı arttıkça rengi koyulaşmaktadır (Keller, 1961).

Ateş killeri, plastik olup olmadıkları dikkate alınarak,

- Plastik olmayan ateş killeri (flint kili, tonştayn, şiferton)
- Plastik ateş killeri

olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

**Flint Kili:** Flint kili sedimanter bir kil olup, akarsu ve göl ortamlarında depolanır (Keller, 1981). Büyük oranda kaolinitten oluşan flint killeri, çok ince taneli ve refrakter özelliği olan fakat plastik olmayan, bej, gri, kahverengi, siyah ve kırmızı renkli, çok sert, su içinde dağılmayan, midye kabuğu şeklinde ve çok belirgin kırıklanması olan, laminasız ateş kili çeşididir (Keller, 1961, 1968; Reeves ve diğ., 2006; Fahrenholtz, 2008). Flint killerinin alümina ( $Al_2O_3$ ) oranı, kaoline, plastik ateş kiline ve bağlama kiline göre daha yüksektir (Fahrenholtz, 2008). Ateş killeri % 93-95 kaolinit, % 5 kuvars, illit, zirkon, rutil, siderit,

hematit, ve organik madde kapsar. Hematitin fazlası kayaya kırmızı-kahve rengi verir (Loughnan, 1978).

**Tonştayn:** Tonştayn ilk olarak Bischof (1863) tarafından Karbonifer yaşlı kömür damarlarında görülen killi kayaç tabakalarını ifade etmek amacıyla “Tonstein” olarak adlandırılmıştır. Daha sonraları aynı kayaçları Hoehne (1954) “Kohlentonstein”, Burger, Eckhard ve Stadler (1962) “Kaolin-Kohlentonstein” diye adlandırmıştır. Tonştayn sert ve laminalanması olmayan kaolinitik bir kiltaşdır. Turba çökeliimi sırasında bataklık üzerine çöken volkanik küllerin, bataklığın asit ortamında ayrışması sonucu oluşan ve kaolinit içeren bir kiltaşdır (Barrabé ve Feys, 1965; Jung, 1969; Price ve Duff, 1969; Spears, 1970; Burger, 1990; Bohor ve Triplehorn, 1993; Liu ve diğ., 2001; Burger ve diğ., 2002; Siddaiah ve Kumar, 2007). Mineral bileşimi kaolinit, illit, kuvars, volkanik cam ve sanidin kalıntıları şeklinde olup zirkon, biyotit ve organik madde içerebilirler.

**Şiferton:** Genellikle Karbonifer yaşlı kömür katmanlarının altında ve üstünde rastlanan bir ateş kili çeşidi olan şifertonlar gösel çökeller olarak nitelendirilir. Kaolinit, illit, feldspat, kuvars, mika, siderit ve pirit kapsayabilirler. (Ünalın, 2010). Zonguldak havzasında birçok bölümde Vestfaliyen B-C yaşlı Karadon Formasyonu’na ait katmanlar arasında şifertona rastlanmaktadır (Üzer ve Türk, 1988).

**Plastik Ateş Killeri:** Plastik ateş killerinin, flint killerine göre silika oranı yüksek, alümina oranı düşüktür (Fahrenholtz, 2008). Gri, siyah, kırmızı renklere olan bu killer değışik doğrultulu ve parlak yüzeyli olmaları ile tanınırlar (Keller, 1961).

**Bağlama kili:** Sedimanter kökenli olan bu killer, koyu gri, gri renkli, ince taneli, plastik ve refrakter özellikteki kaolinitik killerdir (Cuff, 1996; Bell, 2004; Reeves ve diğ., 2006). Mineralojik açıdan ateş killerine benzerlik gösteren bağlama killeri genellikle Tersiyer yaşlı havzalarda görülürken, ateş killeri genelde Karbonifer yaşlı sahalarda gözlenmektedir (Ünalın, 2010). Bu tür killerde organik madde miktarı arttıkça renk de koyulaşmaktadır (Worrall, 1986).

Aşağıda kömüraltı killeri ve kömür havzalarının kil mineralojisi ile ilgili gerek ülkemizden gerek ise yabancı ülkelerde yapılan bazı çalışmalara yer verilmiştir:

Türkmenoğlu ve Işık (2008), Tavşanlı ile Seyitömer (Kütahya) arasındaki bölgede yer alan ekonomik linyit yataklarının üstünde ve altında bulunan killerin simektit, kaolinit, klorit, illit ve illit/simektit türlerinde, kil dışı bileşenlerin ise kuvars, feldspat, dolomit, kalsit ve siderit olduğunu belirlemiştir. Tavşanlı havzasındaki killerin kaolinitçe zengin iken, Seyitömer havzasındaki killerin simektit ve illitçe zengin olduğu vurgulanmıştır.

Yalçın ve diğerleri (2005), Kangal (Sivas) kömür yatağının kil mineralojisi ile ilgili çalışmasında, Erken Pliyosen yaşlı linyit içeren Kangal Formasyonu'nda kil mineral parajenezini simektit, illit, klorit, kaolinit, paligorskit, karışık tabakalı illit/simektit (I/S), ve klorit/simektit (C/S) minerallerinden meydana geldiğini belirtmiştir.

Çoban ve diğerleri (2002), Şile bölgesindeki Geç Miyosen yaşlı 3 adet kömür (liniyit) seviyesinin altında bulunan kömüraltı killerini incelemiştir. Bu killerin Geç Kretase yaşlı kalk-alkalin volkanik kayalardan (andezit) türediğini vurgulamıştır. Kömüraltı killerinin, bu volkanik kayaların birincil ayrışma süreçleriyle Miyosen havzasına taşındıkları; taşınma ve depolanma sonrasında bataklık ortamında (organik sistem) ikinci bir alterasyona uğradığı belirlenmiştir. Kömüraltı killerinin düzensiz kaolinit, illit, karışık tabakalı illit/simektit, simektit, gibsit, kuvars ve organik maddeden oluştuğu belirtilmiştir.

Çoban ve diğerleri (1999), Avcıkoru-Domalı-Sofular (Şile, İstanbul) bölgesinde Geç Miyosen yaşlı gölsel serinin üst kesimlerinde yer alan kömüraltı kili zonunu incelemiştir. Bu çalışmada kömüraltı kili zonunun kil mineral bileşiminin kaolinit, illit, karışık tabakalı illit/simektit, ve az miktarda montmorillonit; kil dışı minerallerin ise kuvars, feldspatlar (Na-plajyoklas ve K-feldspat), mika, hematit ve gibsit olduğu belirlenmiştir.

Yalçın ve Karşlı (1998), Dodurga (Çorum) kömür havzasında Dodurga formasyonunun esas litolojisini oluşturan killi kayaçlarda yaptığı incelemelerde simektit (montmorillonit ve baydellit), kaolinit, illit, klorit, kalsit, opal-CT, feldspat, kuvars, siderit, pirit, jips, analsim, jarosit, markazit, huntit, götit, manyezit minerallerinin bulunduğunu, kömürün hemen altındaki kilitaş seviyelerinde ise simektit, illit, kaolinit ve/veya kloritin egemen olduğunu belirtmiştir.

Wilson (1998), İngiltere'nin güneybatısında bulunan Kuzey Devon'da Petrockstow, Güney Devon'da Bovey havzalarında Eosen-Oligosen yaşlı ve Dorset'teki Wareham havzasında ise Eosen yaşlı bağlama kili yatakları linyitlerle arılanmalı olarak bulunan killerin mineralojisini incelemiştir. Petrockstow Havzası'nda kaolinit % 33-68, kuvars % 15-48, mika % 0-22, organik madde % 0-3 oranlarında; Bovey Havzası'nda kaolinit % 20-90, kuvars % 0-60, mika % 0-40, organik madde % 0-16 oranlarında; Wareham Havzası'nda kaolinit % 20-83, kuvars % 5-60, mika % 0-30, organik madde % 0-8 oranlarında olduğunu belirtmiştir.

Yanık (1997), Seyitömer (Kütahya) kömür havzasındaki Geç Miyosen kömürleri ile arılanmalı oluşan killerin ağırlıklı olarak illit ve kloritten oluştuğunu ve kaolinit içermeyen bu mineralojik bileşime göre bu killerin benzerlerinden farklı olarak taban kili olmadığını belirtmiştir.

Gücüm ve Işık (1997), Akpınar (Eyüp, İstanbul) yöresindeki Neojen'in alt seviyelerini oluşturan kil yatakları ve linyitlerin bulunduğu bölgede üst kömüraltı sideritli killerde mineral bileşimini kaolinit+kuvars+siderit+montmorillonit+illit olarak belirlemiştir.

Özdamar (1998), Avcıkoru-Domalı-Sofular köyleri arasındaki kömüraltı killerinin mineralojisini incelemiştir ve bu killerin esas olarak kaolinit, montmorillonit ve illit minerallerinden meydana geldiğini, ayrıca kuvars ve mika impüriteleri içerdiğini belirtmiştir.

Karakaya (1991), Ilgın (Konya) bölgesindeki Miyosen yaşlı linyitlerin tabanında gözlenen beyazımsı-bej renkli, kalınlığı 10-100 cm. arasında değişen kömüraltı killlerinde yaptığı çalışmada kil mineral parajenezlerini illit+kaolinit+simektit+talk ve illit+kaolinit+talk+klorit+klorit/simektit şeklinde belirlemiştir. Simektit, klorit/simektit, kaolinit ve talk minerallerinin Neojen yaşlı ortaç-asidik volkanik küllerden türediği belirlenmiştir. Kaolinitin asidik ortam koşullarında; simektit, klorit/simektit, talkın ise bazik ortam koşullarında; illitin ise muskovitlerin K<sup>+</sup> kaybetmesi sonucu oluştuğu belirtilmiştir.

Çoban (1990), Zonguldak taşkömür havzasındaki kil boyutu mineral parajenezlerini belirleyerek, kil minerallerinin alltan üste doğru illit, klorit, kötü kristalli illit/simektit, simektit, ve kaolinit şeklinde bir dikey dağılım gösterdiklerini saptamıştır.

İspanya'nın kuzeyinde Karbonifer yaşlı Asturias taşkömürü sahasında, Maria Luisa kömür damarı altındaki killerin illit (% 46), kuvars, kaolinit, pirofillit, paragonit, illit/simektit, muskovit/paragonit bileşimli oldukları, ayrıca çok az miktarda siderit, kalsit, anhidrit ve pirit kapsadıkları belirlenmiştir (Alonso ve Brime, 1990).

Ece (1987), Desmonesiyen (Pensilvaniyen-Karbonifer) yaşlı Excello Şeyli'nde (Oklahoma Kd'su ve Kansas GD'su, A.B.D.) yaptığı çalışmada Cabaniss grubu içerisinde yer alan Mulky Coal seviyesinin altında yer alan kömüraltı killerinin kaolinit, klorit, illit ve karışık tabakalı illit/simektit minerallerinden oluştuğunu tespit etmiştir.

### **5.3 Kömüraltı Killerinin Oluşumu**

Kömüraltı killerinin oluşumda geçmişten günümüze kadar birçok fikir ortaya konulmuştur. Kömüraltı killerinin oluşumu hakkındaki bu fikirlere aşağıda kısaca değinilmiştir.

Eski bir düşünceye göre, bu killer kömürü meydana getiren ormanlarda çıkan yangınların küllerinin çökmesiyle ortaya çıkan tabakalardır. Fakat bu görüş kömüraltı killerin çok geniş bir yatay yayılıma sahip olmalarını açıklayamamaktadır.

Diğer bir görüşe göre, kaolinitik materyal granitik kayaların şiddetli alterasyonlara uğramasıyla meydana gelir ve geniş alanları kaplar. Bu materyal kömürleşmenin gerçekleştiği havzadaki göle çöker. Bu görüş kömüraltı killerin geniş yatay yayılımlarını, ince taneli olmalarını, meydana geldikleri tabakaların düzgünlüğünü ve daima kömür damarlarıyla bulduklarını izah edebilmektedir (Nakoman, 1971).

Erhart (1956), bataklıklarda asitli suların etkisiyle kaolinitik toprak oluşumlarının, karalarda oluşana göre daha kolay meydana geldiğini ileri sürmektedir. Bu görüşe dayanarak, kömüraltı killerin zaman zaman sular altında kalan bataklık kıyılarında meydana gelen kaolinitik kayaların, basenin hareketleriyle tamamen su yüzüne çıkmak suretiyle kuruması, bitki örtüsünün yok olmasından sonra uzaklara taşınarak çökmesiyle meydana gelirler.

Hoehne (1954)'e göre, kömüraltı kili tabakaları birikinti halindeki kayaların alterasyonundan ortaya çıkan jöle kıvamındaki killerin transformasyonu ile oluşurlar.

Birçok araştırmacının üzerinde durduğu görüş ise kömüraltı killerin volkanik bir oluşuma sahip olmasıdır. Bu düşünceye göre, volkanik faaliyetler sonucu meydana gelen kayalar alterasyona uğrarlar ve durgun sularda çökerek kömüraltı killeri oluşturmaktadır.

Lombard (1956), kömüraltı killerin gölsel bir ortamda, derin olmayan bir su tabakası altında in-situ (yerinde) oluşuma sahip olduğu, önemsiz derecede bir taşınmaya maruz kaldıktan sonra çökeldiğini, ihtiva ettiği piroklastik materyalin nadir olmasına rağmen, volkanik bir kökeni olduğunu belirtmektedir.

Francis (1961), İskoçya Karbonifer'inde volkanik tüflerin yatay olarak kaolinizasyona uğrayıp, kömüraltı killere geçtiğini gözlemlemiştir.

Nakoman (1971)'e göre, linyit damarlarının hemen altında görülen tabaka, kömür damarını meydana getiren ormanların ortaya çıkardığı bitkisel bir topraktır.

Bataklık ortamı ürünü olan kömüraltı killerinin oluşumları hakkında çeşitli görüşler vardır. İleri sürülen ilk fikirlere göre bunlar fosil yapraklardır. Kömürleri meydana getiren bitkilerin üzerinde yetiştiği bu topraklar çürüyen bitkilerin oluşturduğu turba ile örtülmüştür. Bunların da tavan çökelleri ile örtülmesi, diyajenezi ve kömürleşmesi sırasında kısmen değişmesi ile taban killeri oluşur (Gök, 1985).

Diğer bir görüşe göre çevrede ayrışan ve aşınan malzeme seller ile kapalı bataklık havzalara taşınır. Çok yavaş bir hızla taşındıklarından iri taneli malzeme havza çevresinde kalır. Bataklığa ulaşan malzemenin de nispeten kaba tanelileri bataklık bitkileri tarafından kenarlarda tutulur ve havza içine ancak kolloid malzemeler ulaşır. Havza içine ulaşan bu malzemeler CO<sub>2</sub>'li veya organik asitli sularla çökme esnasında veya kısmen de çökmeden sonra suların sirkülasyonu ile alterasyona uğrar. Bataklık bitkilerinin oluşturduğu turba tabakası ile örtülür ve bunlar da örten diğer çökeller ile sıkışarak turba tabakası kömürünü ve çökeller de killeri oluşturur. Bunlara her ne kadar taban killeri denmişse de benzer özellikteki killer kömür tabakalarının tavanında da bulunur (Gök, 1985).



## 6. MİNERALOGİK İNCELEMELER

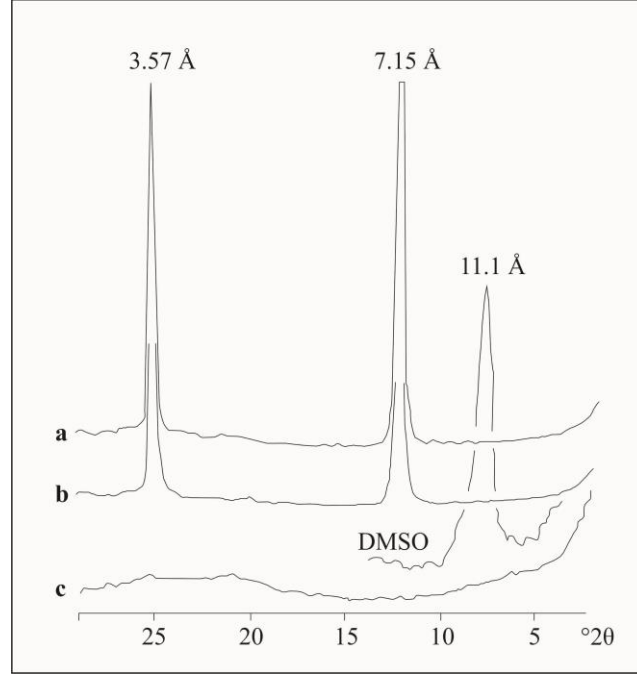
İnceleme alanındaki kömüraltı killерinin mineralojik incelemesi amacıyla; X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve buna bağlı yarı kantitatif analiz için enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX) ve infrared spektroskopisi (IR) yöntemleri kullanılmıştır.

### 6.1 X-ışını Kırınımı (XRD) İncelemeleri

Çalışma alanından derlenen toplam 4 örnek üzerinde toplam kayadan ve kil boyutundaki örneklerden tüm kaya, havada kurutulmuş (AD), etilen glikollü (EG) ve 550 °C’de ısıtılmış durumlarda XRD çekimleri gerçekleştirilmiştir.

Kömüraltı killерinin içeriği genellikle kaolinit, simektit ve illitten oluşmaktadır. Bu sebeple, belirtilen minerallerin XRD grafiklerindeki görünümünden ve bu minerallerin saptanması için kullanılan XRD verilerinden bahsedilecektir.

Kaolinitin glikolle muamele edilmiş örneklerin  $d_{(001)}$  yansıması 7 Å civarında olurken, havada kurutulmuş örneklerin yansımasında ise değişiklik gözlenmez. Bununla birlikte kaolinit yapısı 550 °C’de yıkılmaya başlar. Kaolinit minerallerinde dehidratasyon nedeni ile 550-600 °C’de %14 kayıp gerçekleşir. Eğer kil numunesi 550 °C’de hidroksillerini tümüyle kaybederse yapı bozulur ve ana yansımaları kaybolur. Bu durum kaolinitler için çok tipiktir (Karakaya, 2006). Havada kurutulmuş, etilen glikolle muamele edilmiş ve 550 °C’de ısıtılmış olan kaolinit mineraline ait difraktogramlar Şekil 6.1’de verilmiştir.



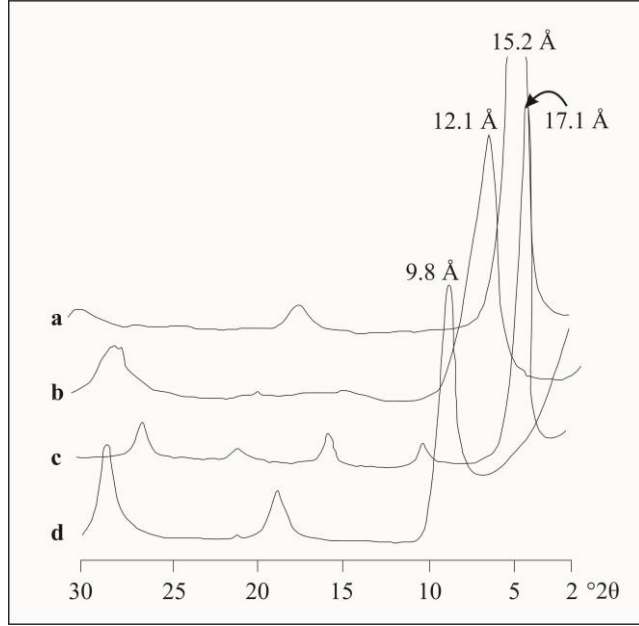
**Şekil 6.1:** Kaolinit mineraline ait, a) havada kurutulmuş, b) etilen glikollü, c) ısıtılmış (550 °C) difraktogramları, (DMSO: dimetil sülfoksit) (Wilson, 1987).

Kaolinitin politipleri olan dikit ve nakrit minerallerini ayırmakta kullanılan pikler Tablo 6.1’de verilmiştir.

**Tablo 6.1:** Kaolinit grubu minerallerin  $d$  (Å) değerleri (Bailey, 1980a).

Kaolinit		Dikit		Nakrit	
$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$
3.84	45	3.26	10	3.44	40
3.12	55	3.10	10	3.09	30
2.75	35	2.94	10	2.93	10
2.34	90	2.80	10	2.41	100
2.29	80	2.32	95	2.26	10
2.18	30	2.21	15	2.09	20
1.99	50	1.97	40	1.92	45
1.84	40				

Simektit mineralleri 2:1 grubu kil mineralleri arasında yer almaktadır. Simektitler oktahedral tabakada yer alan katyonun cinsine göre ikiye ayrılırlar: Saponitler (trioktaedral) ve montmorillonitler (dioktaedral). Havada kurutulmuş, etilen glikolle muamele edilmiş ve 550 °C’de ısıtılmış olan simektit mineraline ait difraktogramlar Şekil 6.2’de verildiği gibidir.



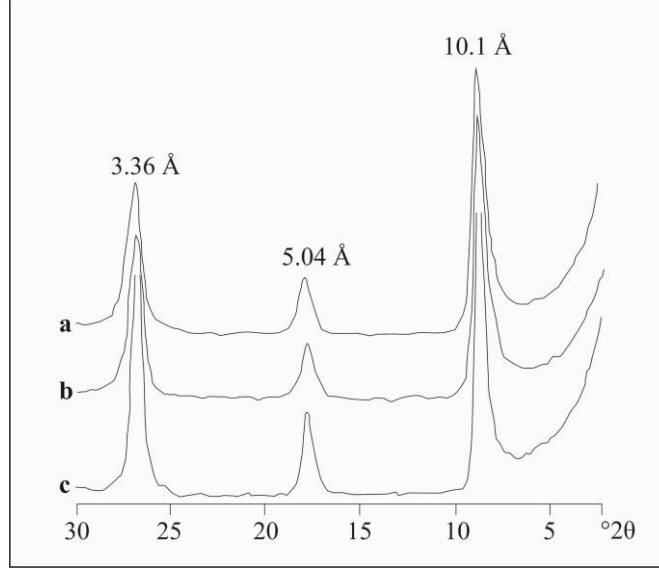
**Şekil 6.2:** Simektit mineraline ait, a) normal ( $Mg^{+2}$  ile doyurulmuş), b) normal ( $K^+$  ile doyurulmuş), c) etilen glikollü, d) ısıtılmış (550 °C) difraktogramları, (Eslinger ve Pevear, 1988).

Simektit içeren örneklerde 1.47-1.54 Å arasındaki değerler ölçülerek (yani  $d_{(060)}$ ) dioktaedral-trioktaedral ayrımı yapılmaktadır. Buna ilişkin olarak bazı simektitlerin  $d_{(060)}$  ve  $2\theta$  değerlerini gösteren veriler Tablo 6.2’de verildiği gibidir.

**Tablo 6.2:** Bazı simektit minerallerine ait  $d_{(060)}$  ve  $2\theta$  değerleri (Brindley, 1980).

Mineral	$d_{(060)}$	$2\theta$
Montmorillonit (dioktaedral)	1.492-1.504	62.22-61.67
Saponit (trioktaedral)	1.520	60.95
Nontronit	1.521	60.91
Hektorit	1.530	60.51

İllit  $d_{(001)}$ ,  $d_{(002)}$ ,  $d_{(003)}$  yansımalarının sırasıyla 10 Å, 5 Å, 3.34 Å'de şiddetli olmasıyla tanınırlar. Etilen glikolle muamele edilmiş ve ısıtılmış örneklerin yansımalarında herhangi bir değişiklik görülmez. İllit mineraline ilişkin XRD değerleri ve piklerin durumu Şekil 6.3'te verilmiştir.



**Şekil 6.3:** İllit mineraline ait, a) havada kurutulmuş, b) etilen glikollü, c) ısıtılmış (550 °C) difraktogramları (Moore ve Reynolds, 1997).

XRD incelemeleri sonucunda belirlenen kil mineralleri kaolinit, illit, simektit, klorit olmakla birlikte, kil dışı mineraller ise kuvars, feldspat, grafit, kalsit ve siderit şeklindedir. Bu mineraller 4 tip parajenez oluşturur. Bu mineral parajenezleri aşağıda verilmiştir:

- Montmorillonit + İllit + Kaolinit + Kuvars + Feldspat + Kalsit + Klorit + Siderit + Grafit
- Montmorillonit + İllit + Kuvars + Kaolinit + Feldspat + Klorit
- İllit + Montmorillonit + Kuvars + Kaolinit + Klorit + Grafit
- İllit + Kuvars + Montmorillonit + Kaolinit + Kalsit + Feldpat + Klorit + Siderit

XRD incelemelerinde kaolinit için (001) ve (002) yüzeylerine ait bazal yansımalar 7.14 Å ve 3.57 Å ( $2\theta$ -CuK $\alpha$ ) civarında verilmektedir. Diğer önemli yansımalar ise sırasıyla 4.36, 4.17, 2.56, 2.48, 2.33, 2.29, 1.66 ve 1.49 şeklindedir (Brown ve Brindley, 1980).

İncelenen örneklerde kaolinitin tüm kaya XRD çekimlerinde (001) yüzeylerine ait yansıma değerleri sırasıyla 7.01-7.16 Å arasında değişim göstermektedir (Şekil 6.6,7,9,11,13). Gerek bazal yansımalar ve gerekse diğer yansımalar tipik bir kaolinit kristaline aittir.

Diğer taraftan, kil boyutu örnekler için havada kurutulmuş (AD), etilen glikol ile doyurulmuş (EG) ve 550 °C fırınlanmış çekimlerde de tipik kaolinit özellikleri elde edilmiş olup, havada kurutulmuş çekimlerde tipik yansımalarda fazla değişiklik gözlenmezken (7.11-7.16 Å arası), etilen glikollü çekimlerde  $d_{(001)}$  yansımasının 7.09 Å ile 7.17 Å arasında yoğunlaştığı, 550 °C ısıtılmış çekimlerde ise kaolinit yapısının giderek bozulduğu gözlenmiştir (Şekil 6.8,10,12,14).

XRD incelemelerinde motmorillonitler için (001) yüzeyine ait bazal yansımalar 12-18 Å ( $2\theta$ -CuK $\alpha$ ) arasında verilmektedir ve bu değerler çok fazla değişiklik gösterir. Diğer önemli yansımalar ise sırasıyla 4.50, 2.57, 2.24, 1.69, ve 1.50 şeklindedir (Brown ve Brindley, 1980).

İncelenen örneklerde montmorillonitlerin tüm kaya XRD çekimlerinde (001) yüzeylerine ait yansıma değerleri sırasıyla 13.94-16.28 Å arasında değişim göstermektedir (Şekil 6.6,7,9,11,13). Gerek bazal yansımalar ve gerekse diğer yansımalar tipik bir montmorillonit kristaline aittir.

Diğer taraftan, kil boyutu örnekler için havada kurutulmuş (AD), etilen glikol ile doyurulmuş (EG) ve 550 °C fırınlanmış çekimlerde de tipik montmorillonit özellikleri elde edilmiş olup, havada kurutulmuş çekimlerdeki yansımalarda fazla değişiklik gözlenmezken, etilen glikollü çekimlerde  $d_{(001)}$  yansımasının 17.40 Å ile 17.96 Å arasında yoğunlaştığı, 550 °C ısıtılmış çekimlerde ise sadece ŞA-1 örneğinde montmorillonit piki gözlenmiştir ve 16.48 Å değerindedir (Şekil 6.8,10,12,14).

Ayrıca simektit içeren örneklerde 1.47-1.54 Å arasındaki değerler ölçülerek (yani  $d_{(060)}$ ) dioktaedral-trioktaedral ayrımı yapılmıştır (bkz. Tablo 6.2). İB-1, Pİ-1, ŞA-1, HA-1 nolu örneklerde tespit edilen simektitlerin tümünün 1.50 Å değerinde ve dioktaedral türde olduğu belirlenmiştir.

Simektit içeren örneklerin kil boyutu havada kurutulmuş (AD) çekimlerindeki  $d_{(001)}$  pikleri ile etilen glikollü çekimlerdeki  $d_{(001)}$  pikleri arasındaki fark simektitlerdeki şişme miktarını (Å) belirtir. Buna göre inceleme alanındaki tüm örneklerdeki şişme değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.3’de verilmiştir.

**Tablo 6.3:** İncelenen örneklerdeki simektitlerin şişme değerleri.

Örnek No	Şişme (Å)
İB-1	3.21
Pİ-1	3.23
ŞA-1	3.62
HA-1	4.99

XRD incelemelerinde illitler için (001), (002) ve (003) yüzeylerine ait bazal yansımalar 10 Å, 5 Å ve 3.34 Å ( $2\theta$ -CuK $\alpha$ ) arasında verilmektedir. Diğer önemli yansımalar ise sırasıyla 4.50, 4.35, 4.10, 3.85, 3.62, 3.08, 2.57, 2.47, 2.14, 1.99 ve 1.50 şeklindedir (Brown ve Brindley, 1980).

İncelenen örneklerde illitin tüm kaya XRD çekimlerinde (001), (002) ve (003) yüzeylerine ait yansıma değerleri sırasıyla 9.96-10.04 Å arasında, 4.99-5.00 Å arasında ve 3.33-3.35 Å arasında değişim göstermektedir (Şekil 6.6,7,9,11,13). Gerek bazal yansımalar ve gerekse diğer yansımalar tipik bir illit kristaline aittir.

Diğer taraftan, kil boyutu örnekler için havada kurutulmuş (AD), etilen glikol ile doyurulmuş (EG) ve 550 °C fırınlanmış çekimlerde de tipik illit özellikleri elde edilmiş olup, havada kurutulmuş çekimlerdeki yansımalarda fazla değişiklik gözlenmezken, etilen glikollü çekimlerde  $d_{(001)}$  yansımasının 9.98 Å ile 10.07 Å arasında yoğunlaştığı, 550 °C ısıtılmış çekimlerde ise 9.96 Å ile 10.91 Å değerleri arasında olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.8,10,12,14).

Kömüraltı killlerinde kil dışı mineraller genellikle kuvars, feldspat, pirit, jips, kalsit, dolomit, siderit gibi mineraller olabilmektedir. İnceleme alanındaki XRD verilerine dayanarak burada kuvars, feldspat, kalsit, siderit minerallerinin ilişkili yansımalarından bahsedilmiştir.

Kuars 3.34 Å'deki şiddetli yansıması ve 4.27, 1.818 Å'deki zayıf yansımaları ile; feldspatlar 3.19 Å'deki şiddetli yansıması ve 4.02, 3.76, 2.99, 2.79 Å'deki zayıf yansımaları ile; kalsit 3.04 Å'deki şiddetli yansıması ve 3.86, 2.50, 2.29, 2.10 Å'deki zayıf yansımaları ile; siderit 2.80 Å'deki şiddetli yansıması ve 3.59, 2.35, 2.13, 1.96 Å'deki zayıf yansımaları ile tanınır.

Yukarıda anlatılmaya çalışılan durumlardan dolayı, bazı kil mineralleri değişik işlem ve sıcaklıklarda farklı yansımalar sunmaktadır. Bazı kil minerallerinin bu durumları Tablo 6.4'de verildiği gibidir.

**Tablo 6.4:** Bazı kil minerallerinin bazı tanımlayıcı işlemler sonrası birinci merteye yansımalarının (Å) konumu ve davranışları (Brown ve Brindley, 1980).

Mineral	Normal (%50 nm)	EG/GL	350 °C	550 °C	CsCl-Hidrazin DMSO	Yansıma kaybı (°C)	Özellikler
Kaolinit	7	7	7	7/pk	11	500-550	İkinci pik 3.57 Å'da
İllit	10	10	10	10	10	800-1000	
Simektit (Mg,Ca)	15	17	10	10	18		
Simektit (K)	12	12-17	10	10	18		
Klorit (Mg)	14	14	14	14	14	800	500-600°C'de 14 Å piki kuvvetli, diğer pikler zayıf, (001)/(002) oranı Mg'luda Fe'liden daha büyüktür
Klorit (Fe)	14	14	14	14	14	650	

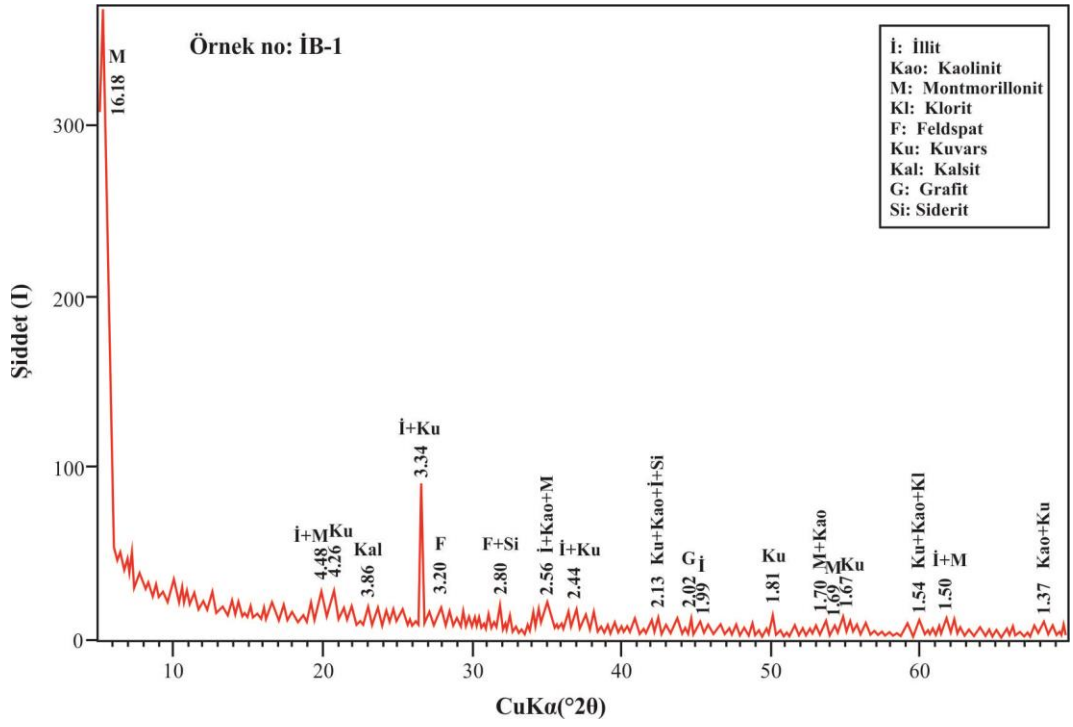
Kil minerallerinin 2 µm'den küçük yönlü örneklerinin karakteristikleri ise Tablo 6.5'de verilmiştir.

**Tablo 6.5:** < 2 µm boyutundaki yönlü kil örneklerinin x-ışını difraksiyonu karakteristikleri (Carroll, 1970).

<b>Mineral</b>	<b>Bazal <math>d_{hkl}</math> düzlemleri (001)</b>	<b>Glikol etkisi 1 saat, 60 °C</b>	<b>Isıtma etkisi 1 saat</b>
Kaolinit	7.15 Å (001); 3.75 Å (002)	Değişme yok	550-600°C'de amorf olur.
Kaolinit (düzensiz)	7.15 Å (001) geniş; 3.75 Å (002) geniş	Değişme yok	Kaolinitten daha düşük sıcaklıklarda amorf olur.
Montmorillonit	15 Å (001) ve bazal düzlemlerin birleşik serisi	(001) 17 Å'a genişler.	(001) düzlemi 300°C'de 9 Å olur.
İllit	10 Å (002) geniş, diğer bazal düzlemler de var, fakat küçük	Değişme yok	Mikada olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda, su tabakaları ayrılırken (001) düzleminin şiddeti önemli ölçüde artar.
Klorit (Mg)	14 Å (001) ve bazal düzlemlerin birleşik serisi	Değişme yok	(001) düzleminin şiddeti artar; <800°C'de ağırlık kayı olur fakat yapı değişmez.
Klorit (Fe)	Klorit, Mg formundan daha düşük şiddette 14 Å (001) ve bazal düzlemlerin birleşik serisi	Değişme yok	(001) düzleminin şiddeti nadiren artar; 800°C'nin altında yapı çöker.

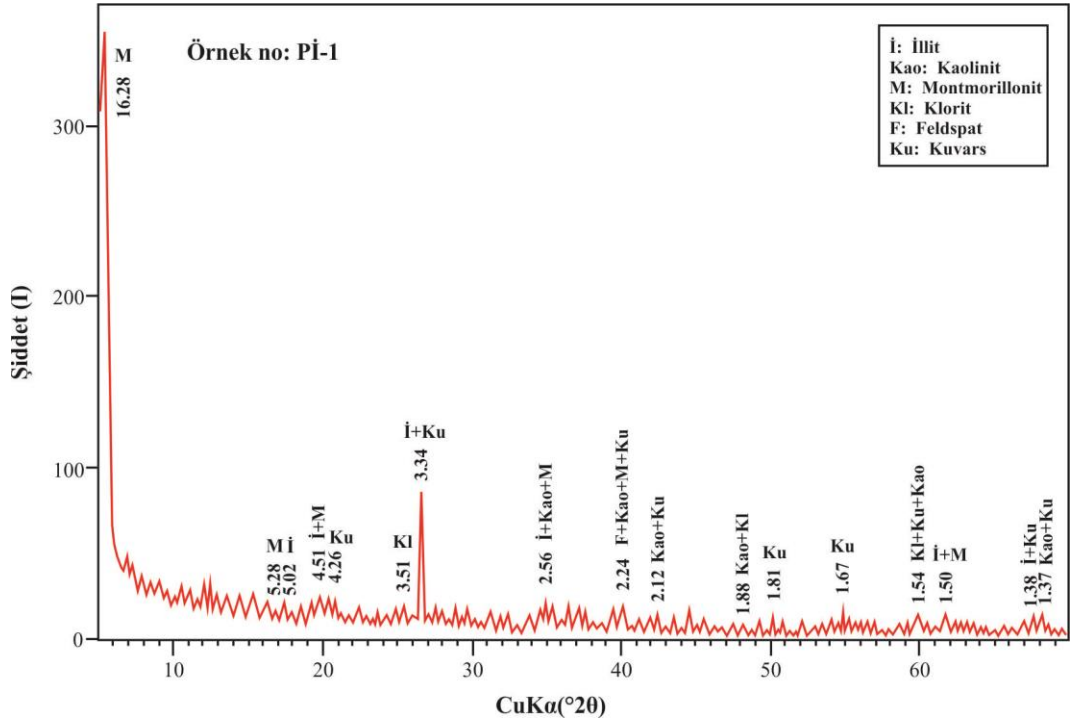
Bu kısımdan itibaren incelemenin konusunu oluşturan kömüraltı killlerinden yapılan tüm kaya ve kil boyutu çekimlerin XRD diyagramları verilecektir. XRD incelemelerine göre, kömüraltı killerinin kil bileşenlerini illit, montmorillonit, kaolinit, klorit mineralleri oluşturmaktadır. Kömüraltı killerinin kil dışı bileşenlerinin ise kuvars, feldspat, kalsit, siderit, grafit oldukları belirlenmiştir.





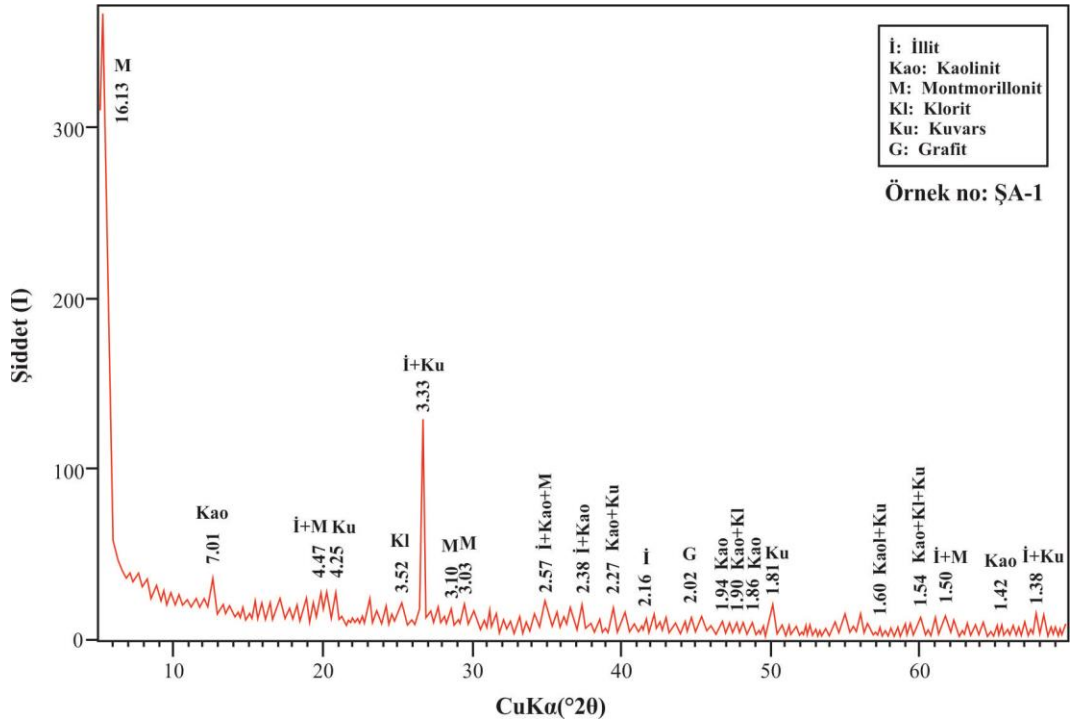
Şekil 6.4: İB-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).

İB-1 örneğinin kil bileşenleri illit, montmorillonit, kaolinit, klorittir.



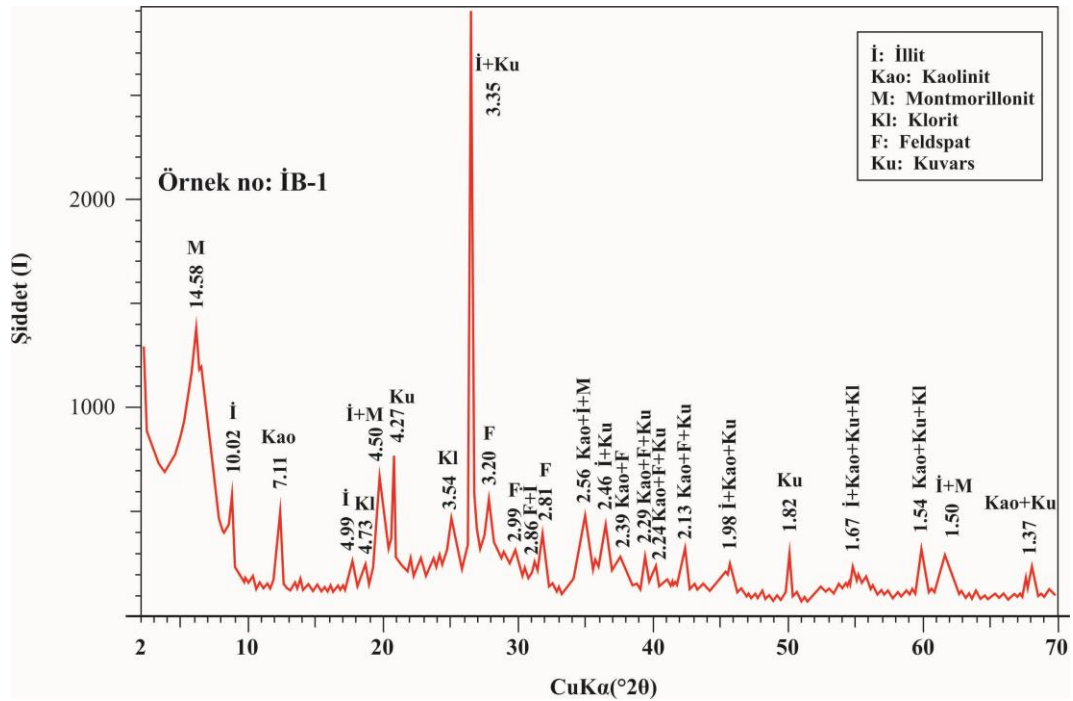
Şekil 6.5: Pİ-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).

Pİ-1 örneğinde kil bileşenleri illit, montmorillonit, kaolinit ve klorittir.



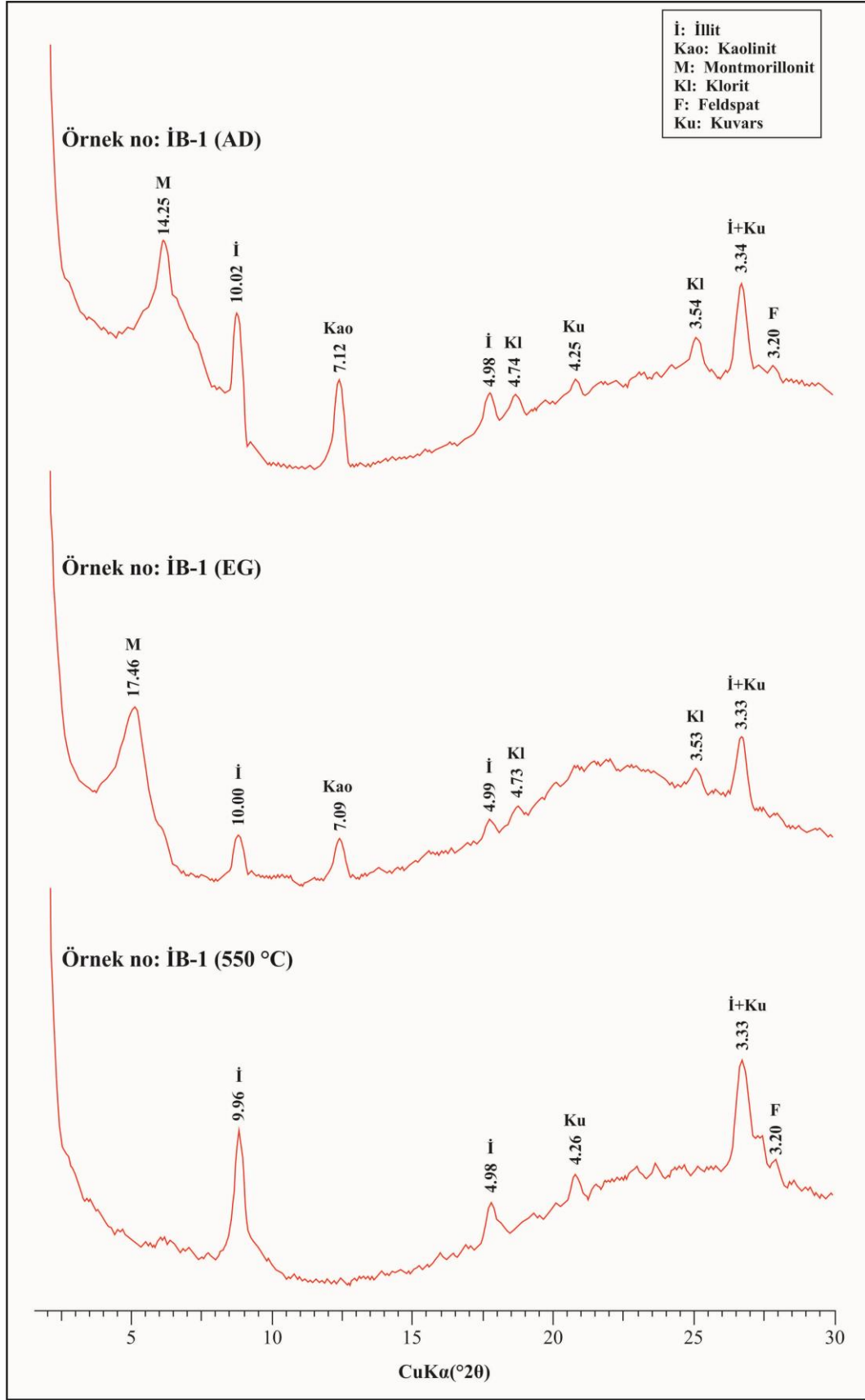
Şekil 6.6: ŞA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).

ŞA-1 örneğinin kil bileşenleri illit, montmorillonit, kaolinit ve klorittir.



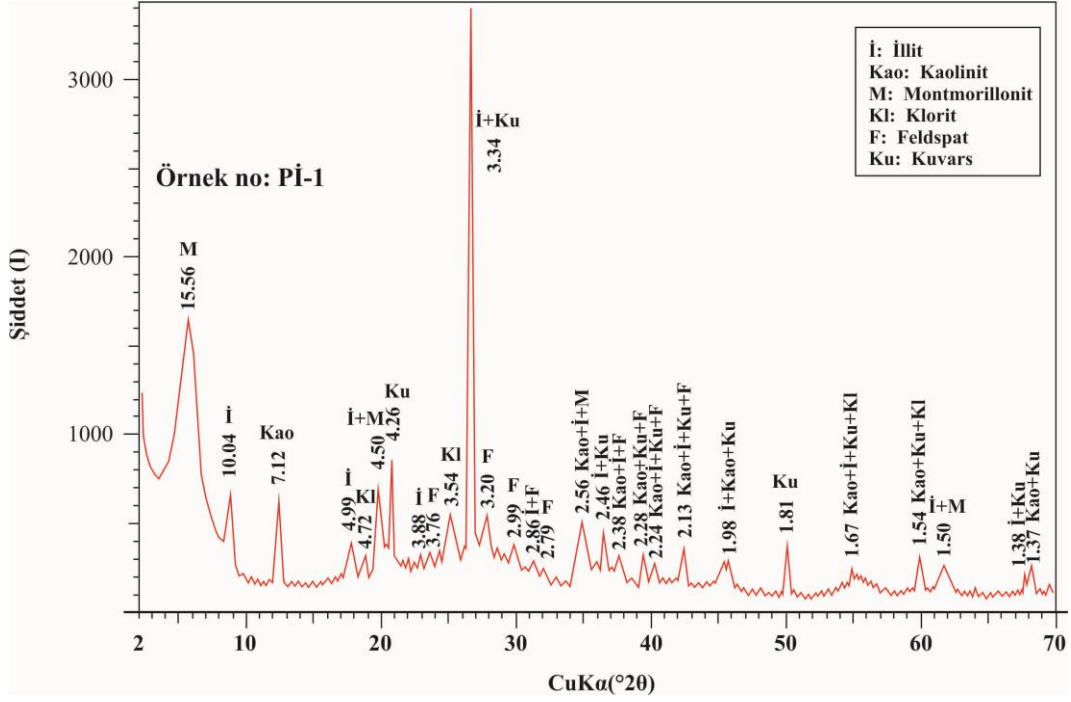
Şekil 6.7: İB-1 nolu örneğe ait XRD difraktogramı (normal çekim).

İB-1 örneğinde (Şekil 6.7) illit ve montmorillonit mineralleri hakimdir.



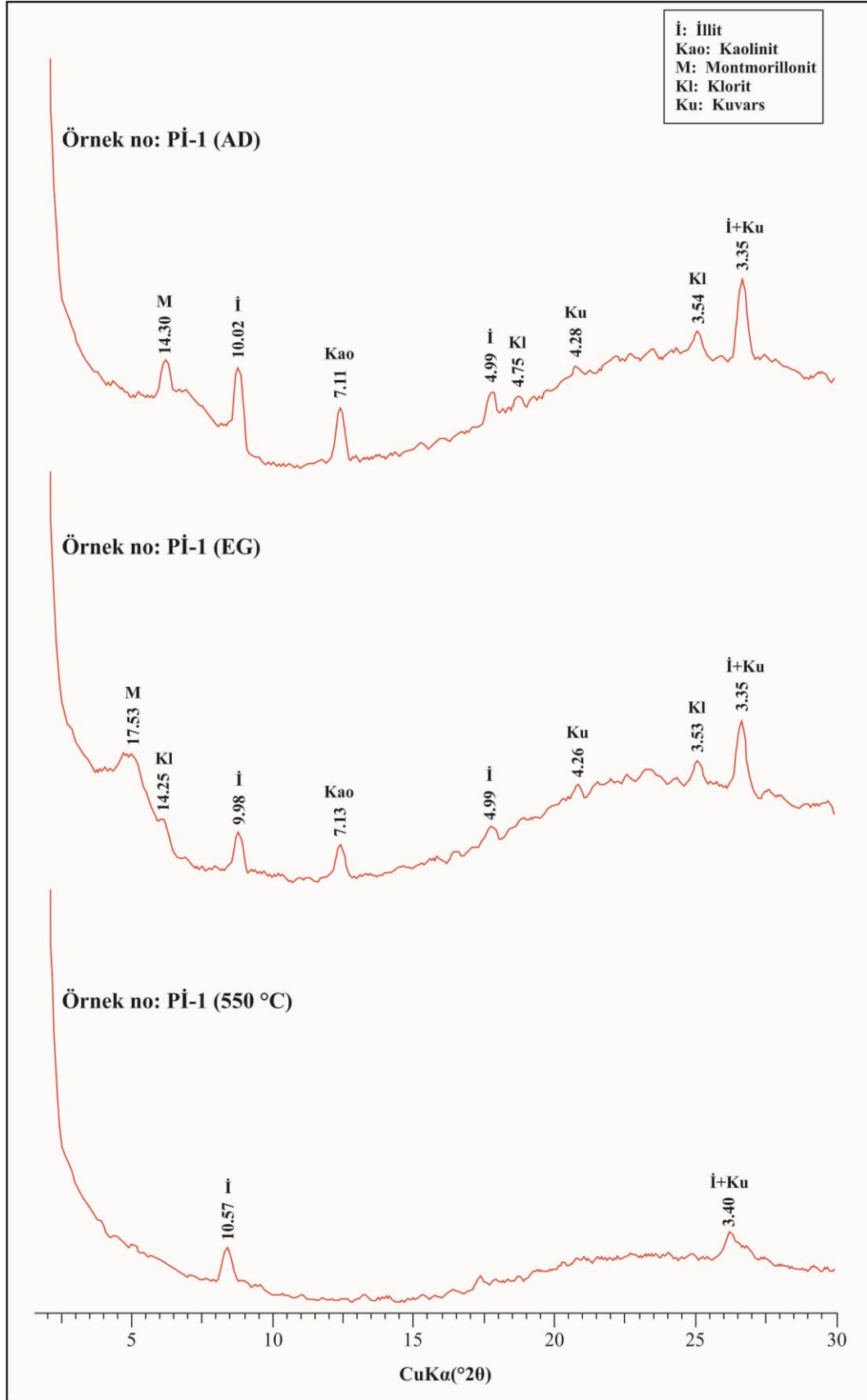
**Şekil 6.8:** İB-1 nolu örneğe ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).

Şekil 6.8’de verilen İB-1 örneğine ait detay çekim XRD difraktogramları incelendiğinde havada kurutulmuş çekimde illit, montmorillonit ve kaolinit mineralleri belirlenmiştir. Etilen glikollü çekimde yine illit, montmorillonit ve kaolinit mineralleri tespit edilmiştir. 550 °C’de ısıtılmış çekimde ise kaolinit yapısı tamamen bozulmuş ve kaolinit piki kaybolmuştur. İllit, kuvars ve feldspat mineralleri belirlenebilmiştir.



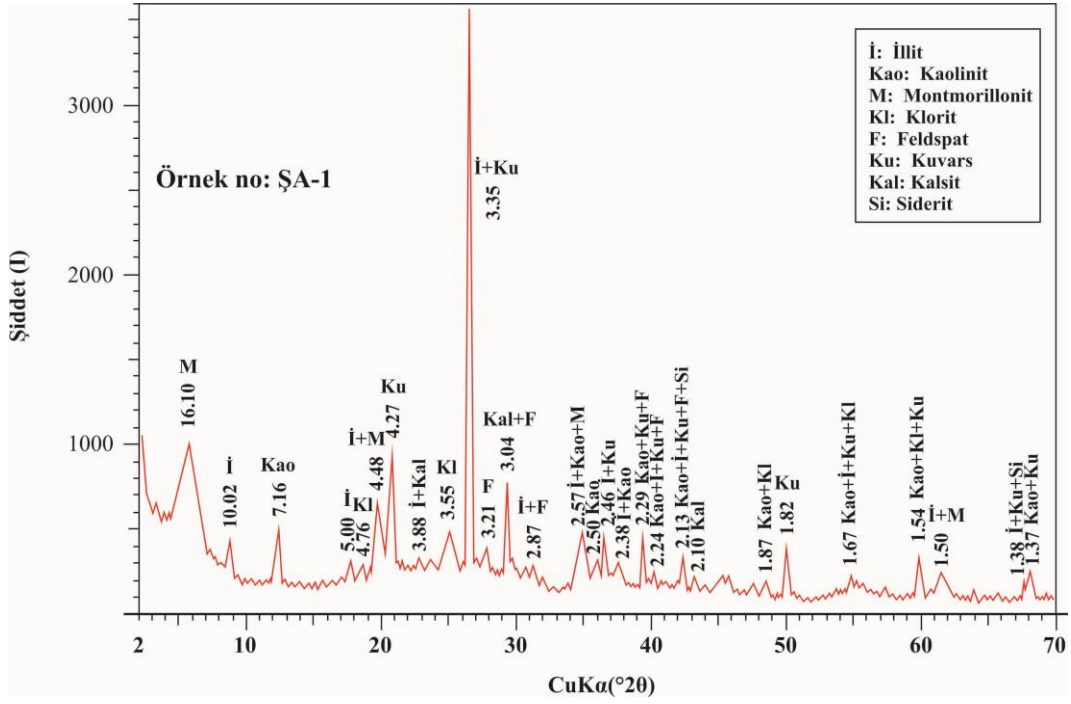
Şekil 6.9: Pİ-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).

Şekil 6.9’da verilen Pİ-1 örneğine ait XRD difraktogramı incelendiğinde illit, montmorillonit, kaolinit, klorit, feldspat ve kuvars mineralleri belirlenmiştir.



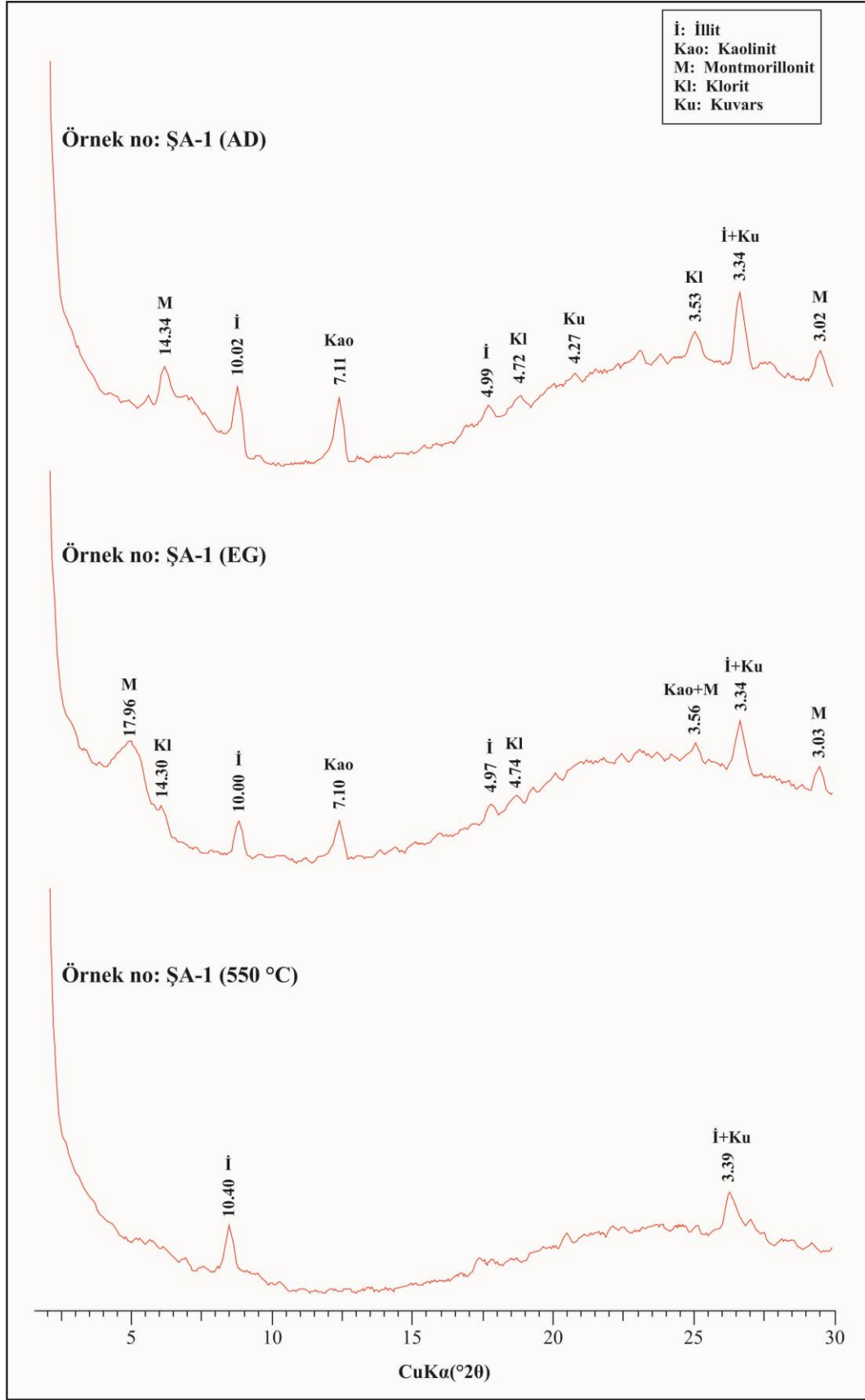
Şekil 6.10: Pİ-1 örneğine ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).

Şekil 6.10'da verilen Pİ-1 örneğine ait detay çekim XRD difraktogramları incelendiğinde havada kurutulmuş çekimde illit, montmorillonit, kaolinit, klorit ve kuvars mineralleri belirlenmiştir. Etilen glikollü çekimde yine illit, montmorillonit, kaolinit, klorit ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir. 550 °C'de ısıtılmış çekimde ise kaolinit yapısı tamamen bozularak, kaolinit piki kaybolmuştur. Sadece illit ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir.



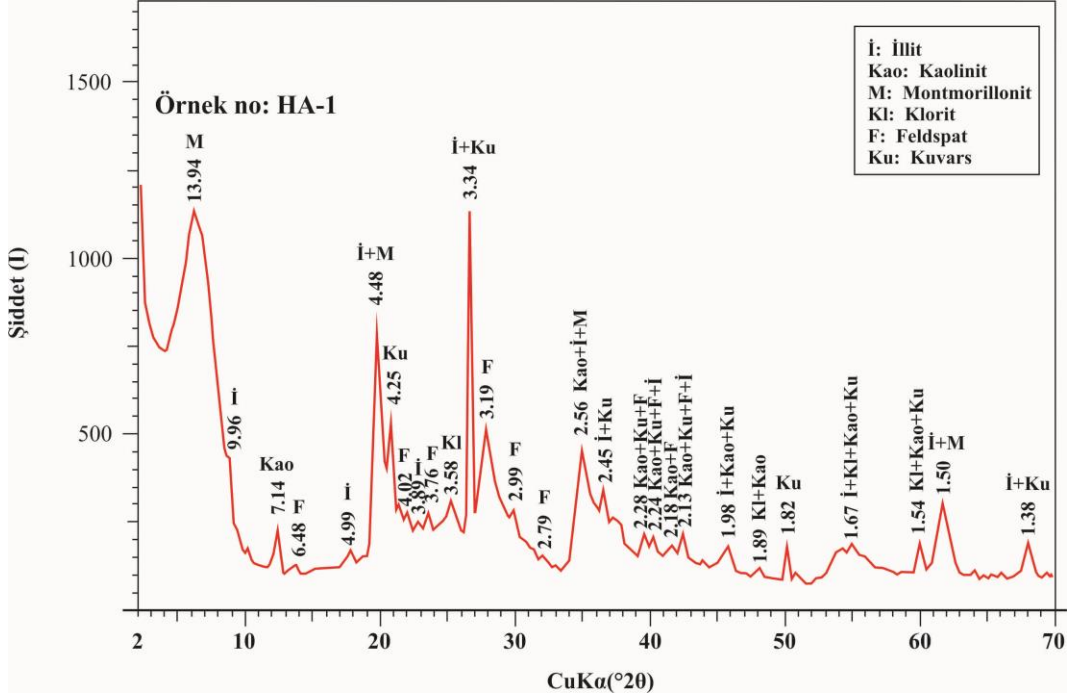
Şekil 6.11: ŞA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).

Şekil 6.11'de verilen ŞA-1 örneğine ait normal çekim XRD difraktogramı incelendiğinde montmorillonit, illit, kaolinit, klorit, kuvars, feldspat, kalsit ve siderit mineralleri tespit edilmiştir.



**Şekil 6.12:** ŞA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).

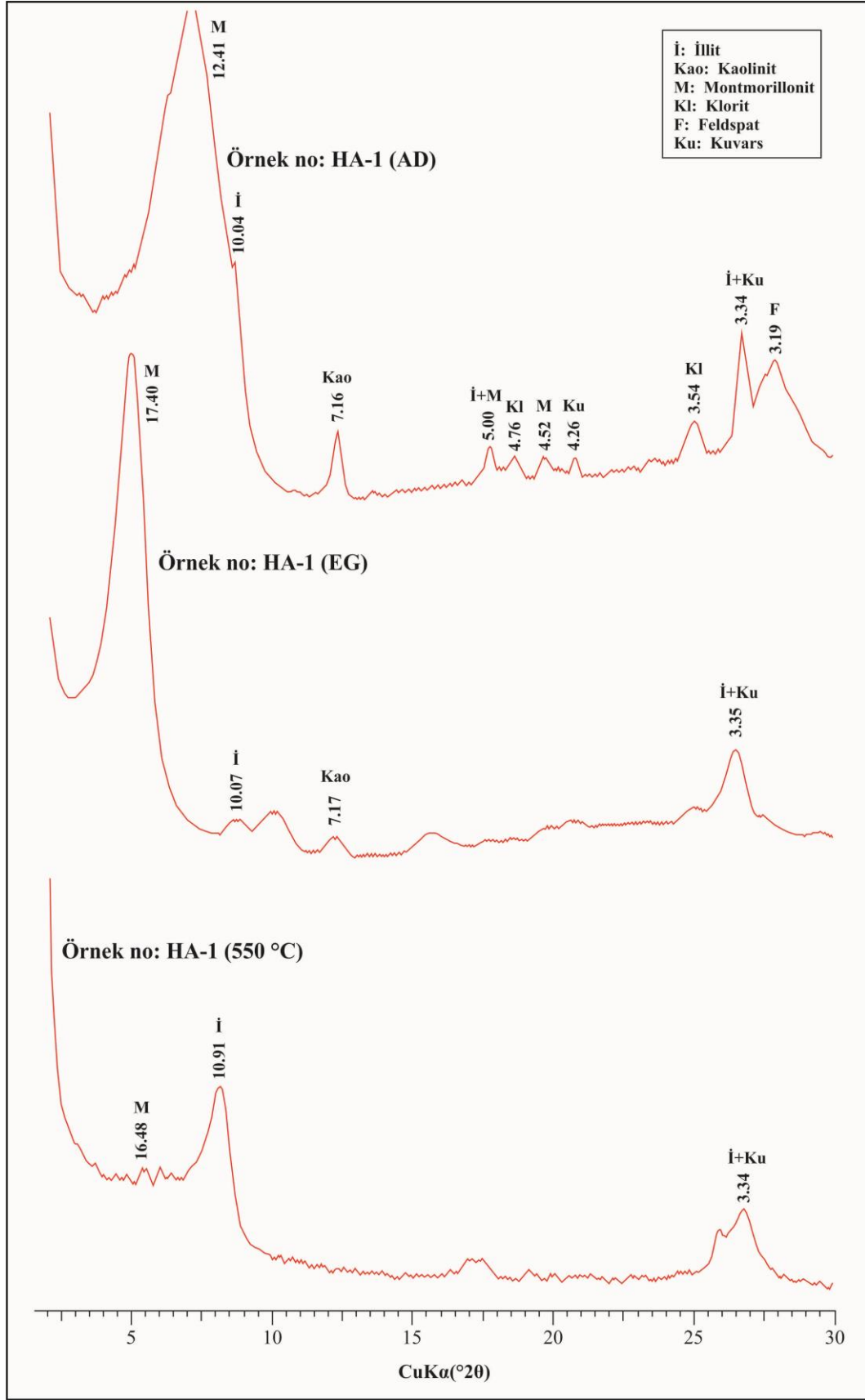
Şekil 6.12’de verilen ŞA-1 örneğine ait detay çekim XRD difraktogramları incelendiğinde havada kurutulmuş çekimde illit, montmorillonit, kaolinit, klorit ve kuvars mineralleri belirlenmiştir. Etilen glikollü çekimde illit, montmorillonit, kaolinit, klorit ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir. 550 °C’de ısıtılmış çekimde ise kaolinit piki kaybolurken, illit ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir.



Şekil 6.13: HA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (normal çekim).

Şekil 6.13’te verilen HA-1 örneğine ait normal çekim XRD difraktogramı incelendiğinde illit, kaolinit, montmorillonit, klorit, feldspat ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir.





**Şekil 6.14:** HA-1 örneğine ait XRD difraktogramı (detay çekim; AD: havada kurutulmuş, EG: etilen glikollü, 550 °C: ısıtılmış çekim).

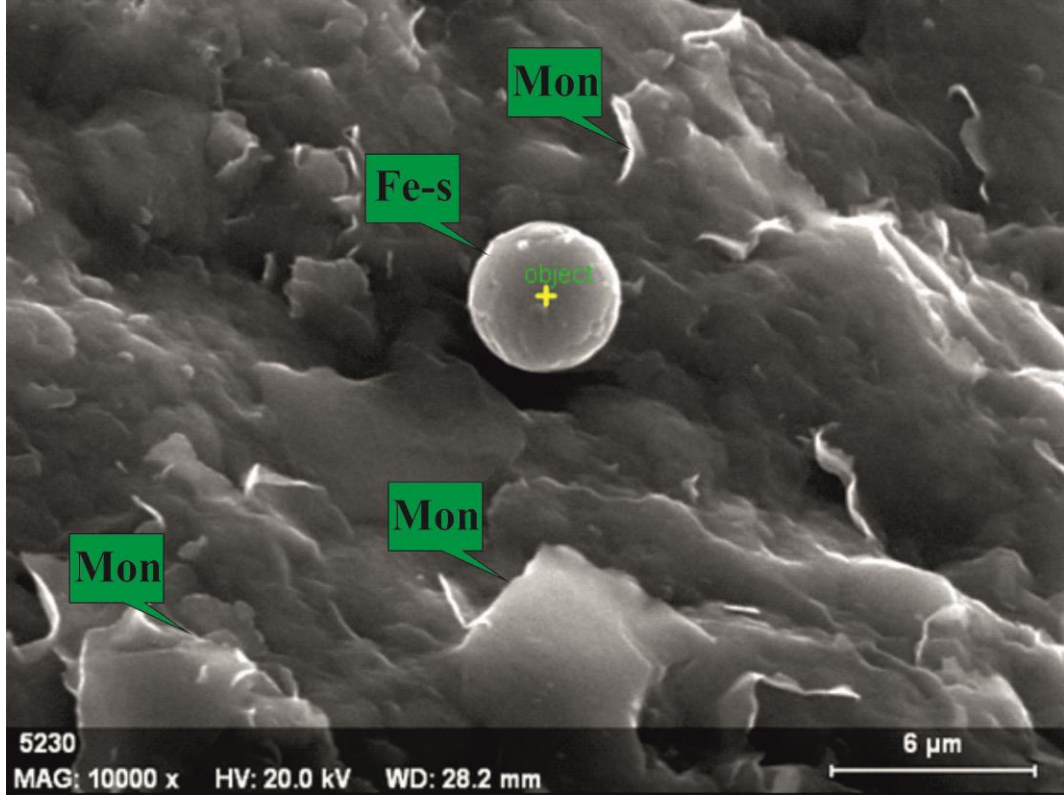
Şekil 6.14'da verilen HA-1 örneğine ait detay çekim XRD difraktogramları incelendiğinde havada kurutulmuş çekimde illit, montmorillonit, kaolinit, klorit, kuvars ve feldspat mineralleri belirlenmiştir. Etilen glikollü çekimde illit, montmorillonit, kaolinit ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir. 550 °C'de ısıtılmış çekim incelendiğinde ise illit, montmorillonit ve kuvars mineralleri belirlenmiştir.

## 6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) İncelemeleri

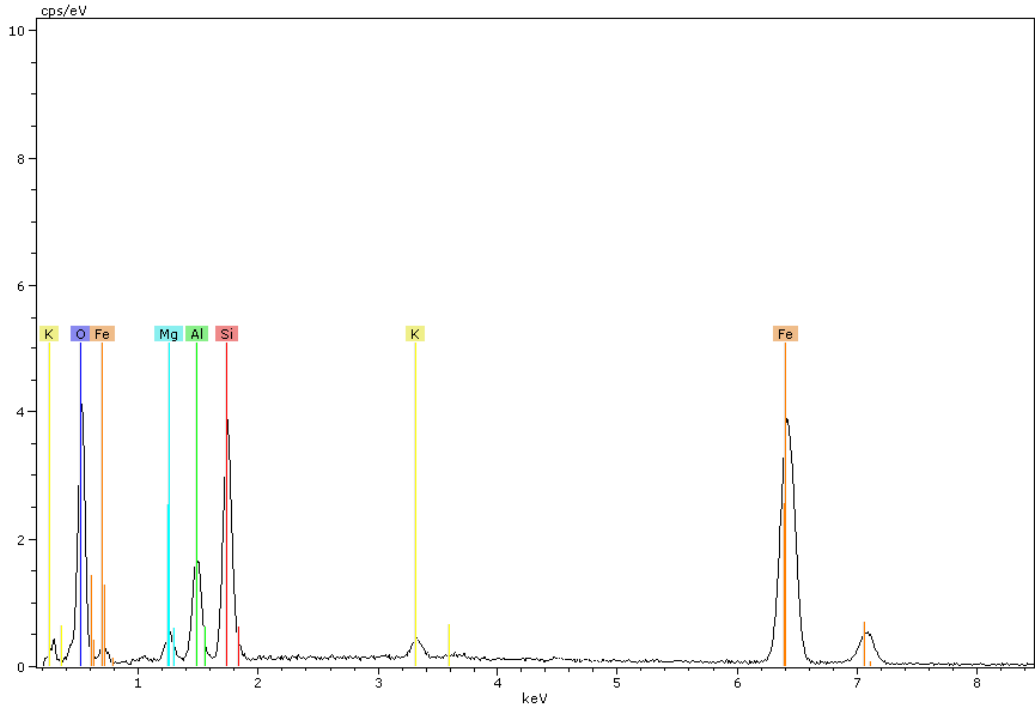
Malkara bölgesindeki 4 adet kömüraltı kilinin, bileşimindeki minerallerin morfolojik özellikleri, kristal yapıları ve birbirleri ile olan ilişkilerini araştırmak amacıyla Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) incelemeleri yapılmıştır. Kömüraltı killlerinden derlenen toplam 4 adet örnek üzerinde yapılmış olan taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemelerinde; simektit, illit, kaolinit, kuvars, kalsit, mika mineralleri belirlenmiş olup, bu minerallerin tipik morfolojilerini yansıtan, aralarındaki ilişkileri gösteren dokusal özellikleri açıklayıcı resimler ile ilgili bilgi verebilecek kesimlerin resimleri çekilmiş ve uygun kesimlerden (SEM resimlerinde (+) işaretli yerlerden) ED (Enerji Dağılım) spektrumları elde edilerek kalitatif mikro analizler yapılmıştır.

EDX spektrumları ile minerallerin bileşimindeki elementler kalitatif olarak analiz edilirler. Bu spektrumlardaki elementlerin konumlarına göre ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ) ve şiddetine göre elementlerin sayısal oranları hesaplanabilir.

İB-1 örneğine ait SEM görüntüsünde montmorillonit oluşumları gözlenmektedir. Montmorillonitlerde karakteristik kıvrımlı, kenarları bükülmüş, dalgalı, yapraksal (subhedral lamella) morfoloji belirlenmiştir (Şekil 6.15). İbrice bölgesindeki örneğe ait bu görüntüde montmorillonit gelişimi ile birlikte küresel bir Fe-silikat (demir silikat) mineralinin oluşumu gözlenmiş ve bu noktadan enerji dağılım spektrumu alınmıştır (Şekil 6.16).



Şekil 6.15: İB-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5230 nolu), (Mon: montmorillonit, Fe-s: Fe-silikat minerali).



**Şekil 6.16:** İB-1 örneğindeki (5230 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu.

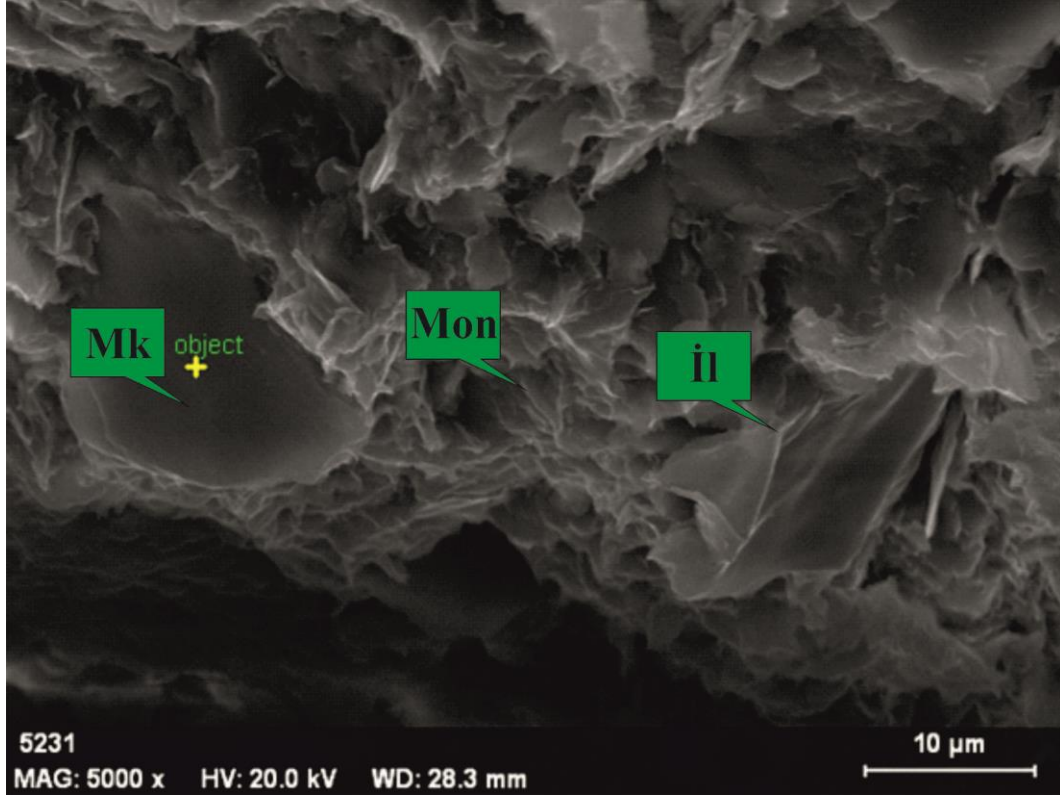
Şekil 6.16’da görülen EDX spektrumuna ait element değerleri Tablo 6.6’da verildiği gibidir.

**Tablo 6.6:** İB-1 örneğinin (5230 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.

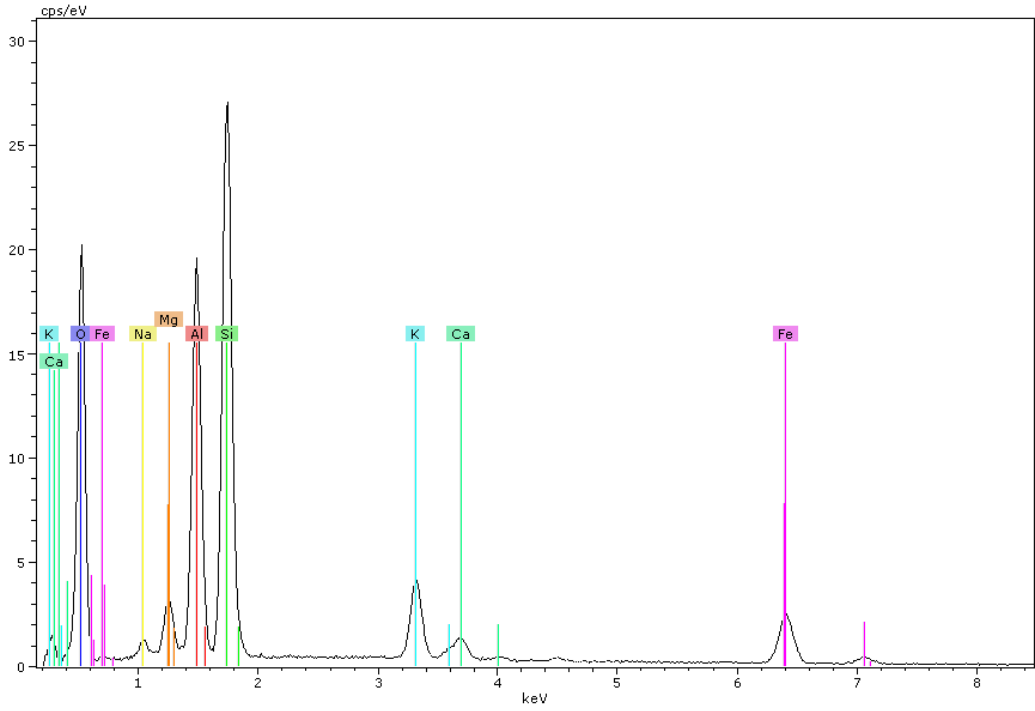
Element	Oksit	Oksit (%)
Magnezyum	Mg	1.77
Alüminyum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.27
Silisyum	SiO <sub>2</sub>	26.16
Potasyum	K <sub>2</sub> O	1.35
Demir	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.46
Oksijen		-23.50

EDX spektrumuna ait element değerleri incelendiğinde mineralin bileşiminin Mg : 3Al : 6Si : K : 6Fe : 6O oransal bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir.

İB-1 örneğine ait SEM görüntüsünde (Şekil 6.17) mika (solda), montmorillonit (ortada) ve illit (sağda) oluşumları görülmektedir. Montmorillonitlerde karakteristik kıvrımlı, dalgalı, yapraksal morfoloji gözlenmektedir. İllitler ise tipik plakamsı (lata) morfoloji sunmaktadır. Görüntünün sol kesiminde ise bir mika minerali belirlenmiş ve bu noktadan enerji dağılım spektrumu alınmıştır (Şekil 6.18).



**Şekil 6.17:** İB-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5231 nolu), (Mon: montmorillonit, İl: illit, Mk: mika minerali).



**Şekil 6.18:** İB-1 örneğindeki (5231 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu.

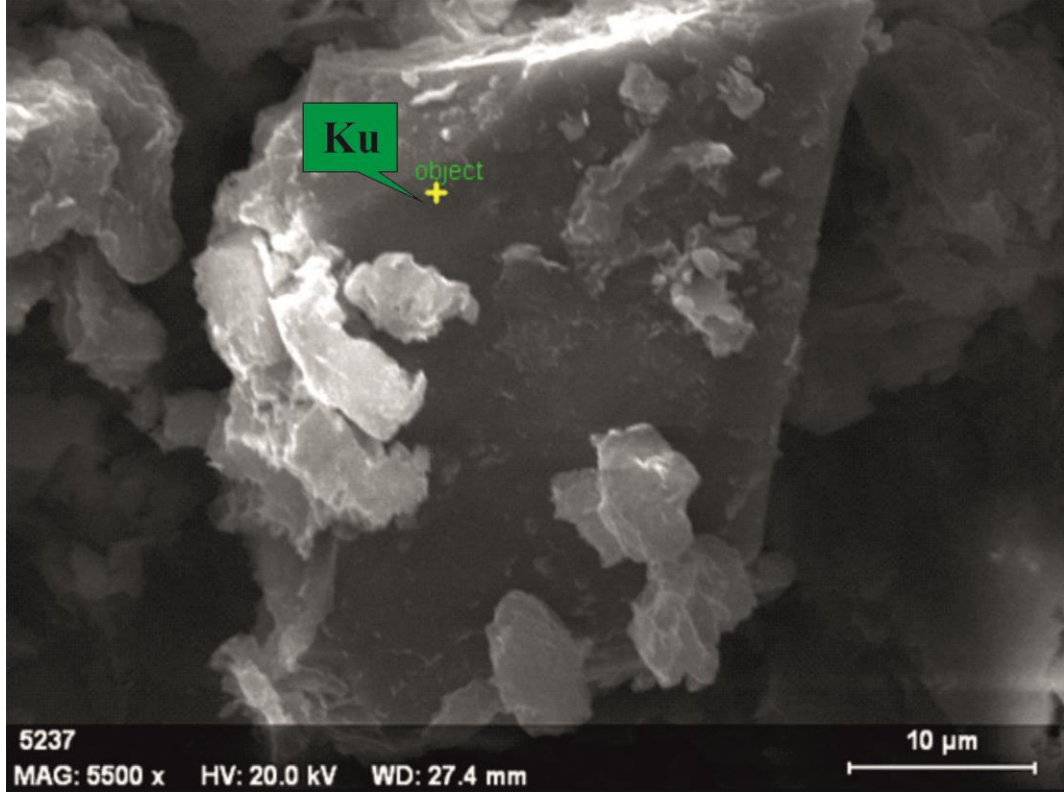
Şekil 6.18’de görülen EDX spektrumuna ait element değerleri Tablo 6.7’de verildiği gibidir.

**Tablo 6.7:** İB-1 örneğinin (5231 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.

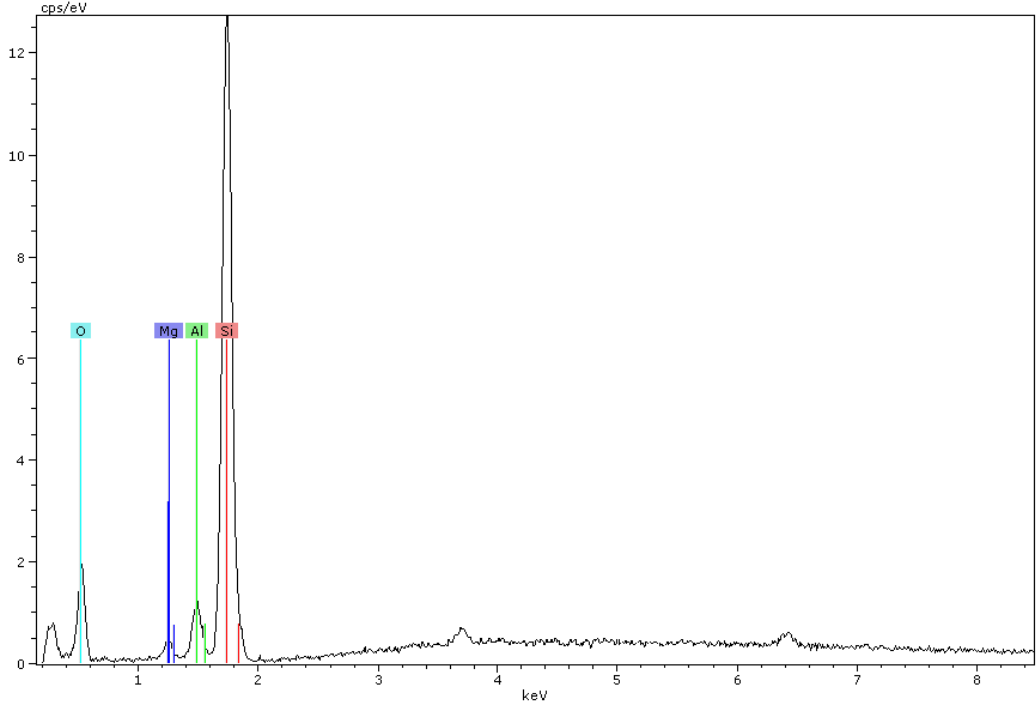
Element	Oksit	Oksit (%)
Sodyum	Na <sub>2</sub> O	1.84
Magnezyum	Mg	2.74
Alüminyum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.99
Silisyum	SiO <sub>2</sub>	49.34
Potasyum	K <sub>2</sub> O	5.09
Kalsiyum	CaO	1.80
Demir	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.20
Oksijen		16.65

EDX spektrumuna ait element değerleri incelendiğinde mineralin bileşiminin Na : 3Mg : 24Al : 33Si : 4K : Ca : 2Fe : 24O oransal bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Pİ-1 örneğine ait SEM görüntüsünde (Şekil 6.19) tipik hekzagonal kristal halinde kuvars minerali görülmektedir. Mineralin kuvars olduğu nokta enerji dağılım spektrumu ile belirlenmiştir (Şekil 6.20).



Şekil 6.19: Pİ-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5237-1 nolu), (Ku: kuvars).



**Şekil 6.20:** Pİ-1 örneğindeki (5237-1 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu.

Şekil 6.20’de görülen EDX spektrumuna ait element değerleri Tablo 6.8’de verildiği gibidir.

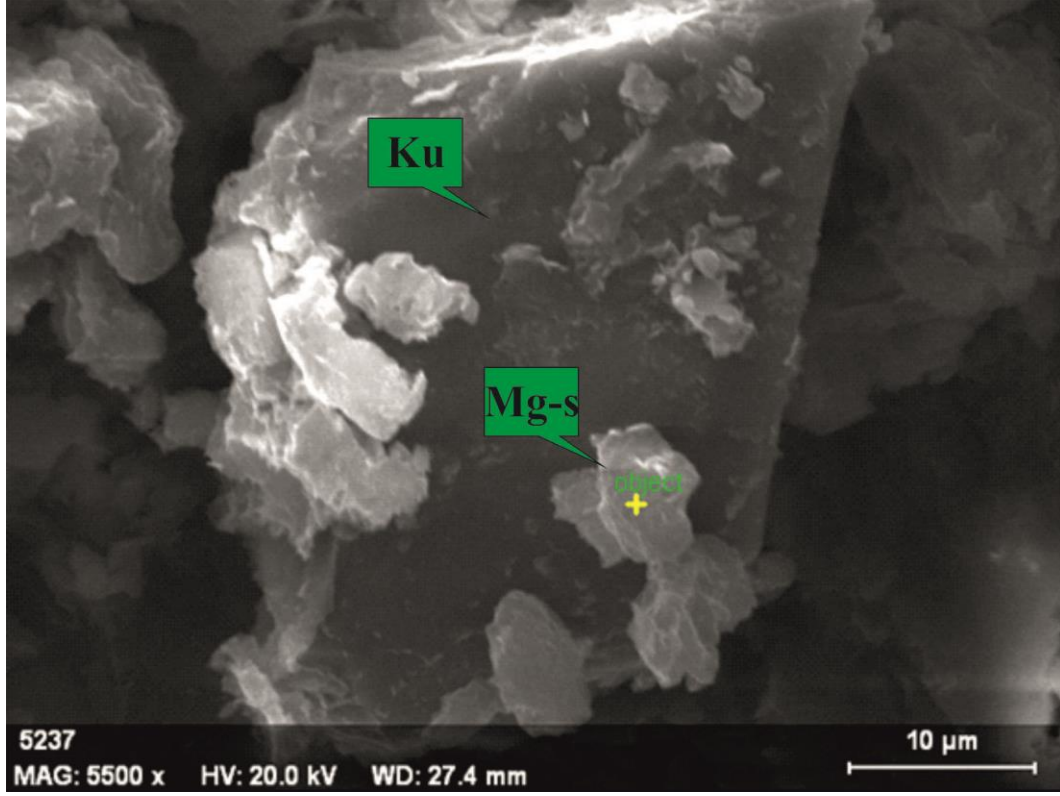
**Tablo 6.8:** Pİ-1 örneğinin (5237-1 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.

Element	Oksit	Oksit (%)
Magnezyum	Mg	2.74
Alüminyum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.99
Silisyum	SiO <sub>2</sub>	49.34
Oksijen		16.65

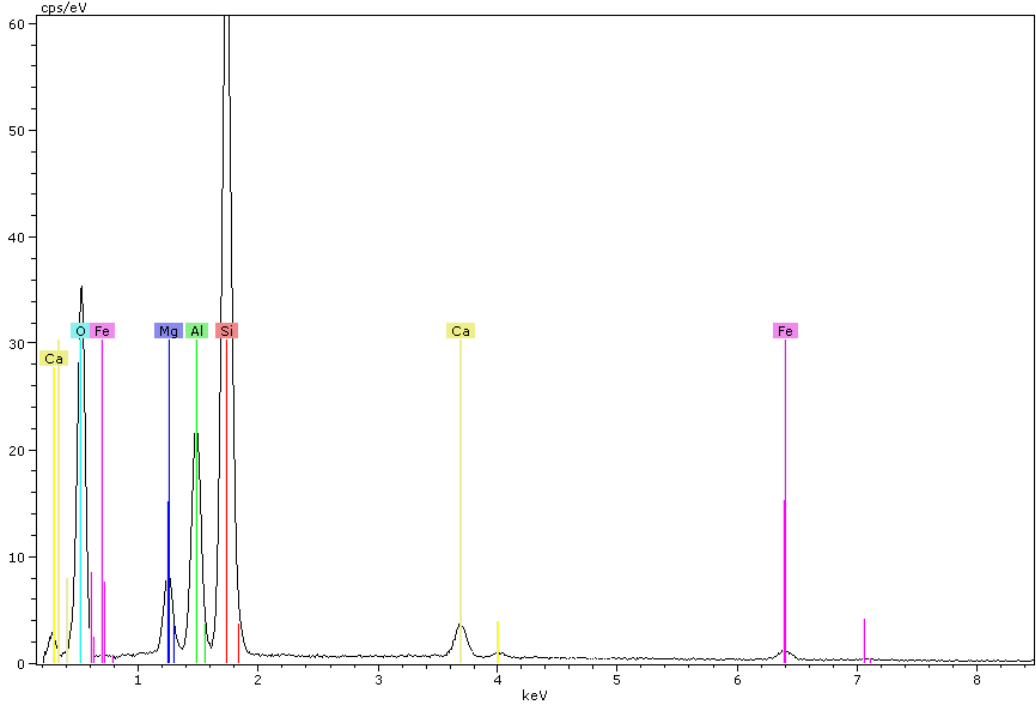
EDX spektrumuna ait element değerleri incelendiğinde mineralin bileşiminin Mg : 3Al : 42Si : 6O oransal bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir.



Pİ-1 örneğine ait SEM görüntüsünde (Şekil 6.21) tipik hekzagonal kristal halinde kuvars mineralinin yanında Mg-silikat bileşimde olan bir mineral gözlenmiştir ve bu noktadan enerji dağılım spektrumu ile alınmıştır (Şekil 6.22).



Şekil 6.21: Pİ-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5237-2 nolu), (Ku: kuvars, Mg-s: Mg-silikat).



**Şekil 6.22:** Pİ-1 örneğindeki (5237-2 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu.

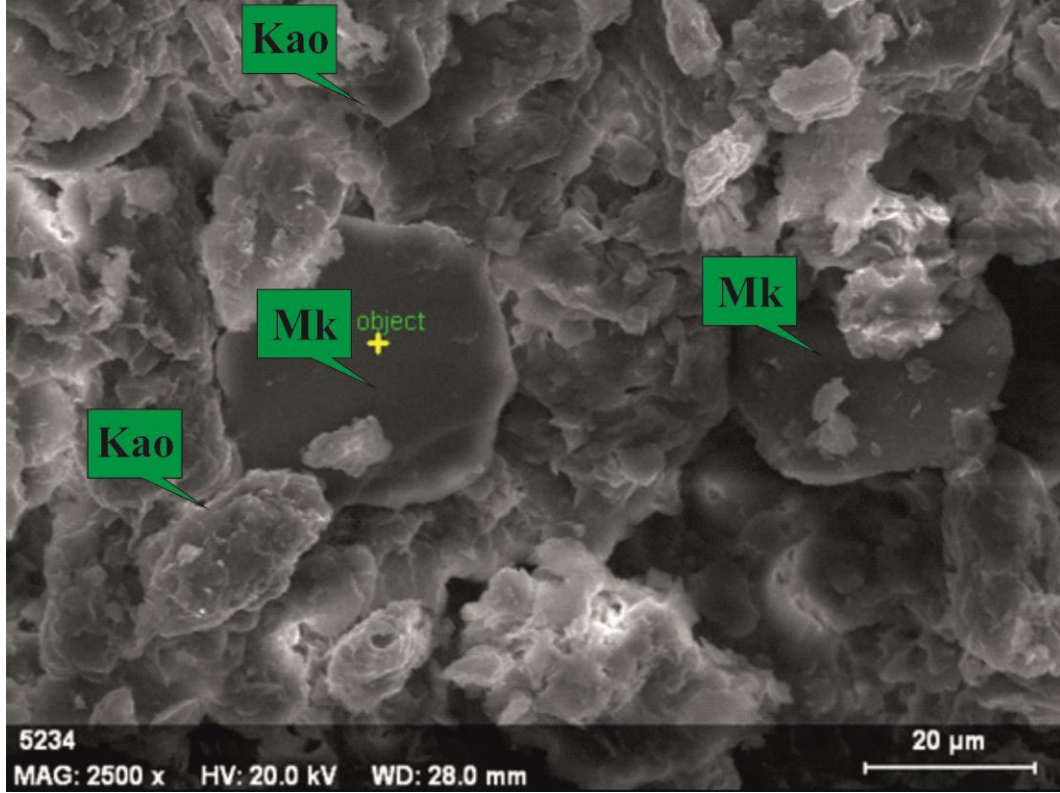
Şekil 6.22’de görülen EDX spektrumuna ait element değerleri Tablo 6.9’da verildiği gibidir.

**Tablo 6.9:** Pİ-1 örneğinin (5237-2 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.

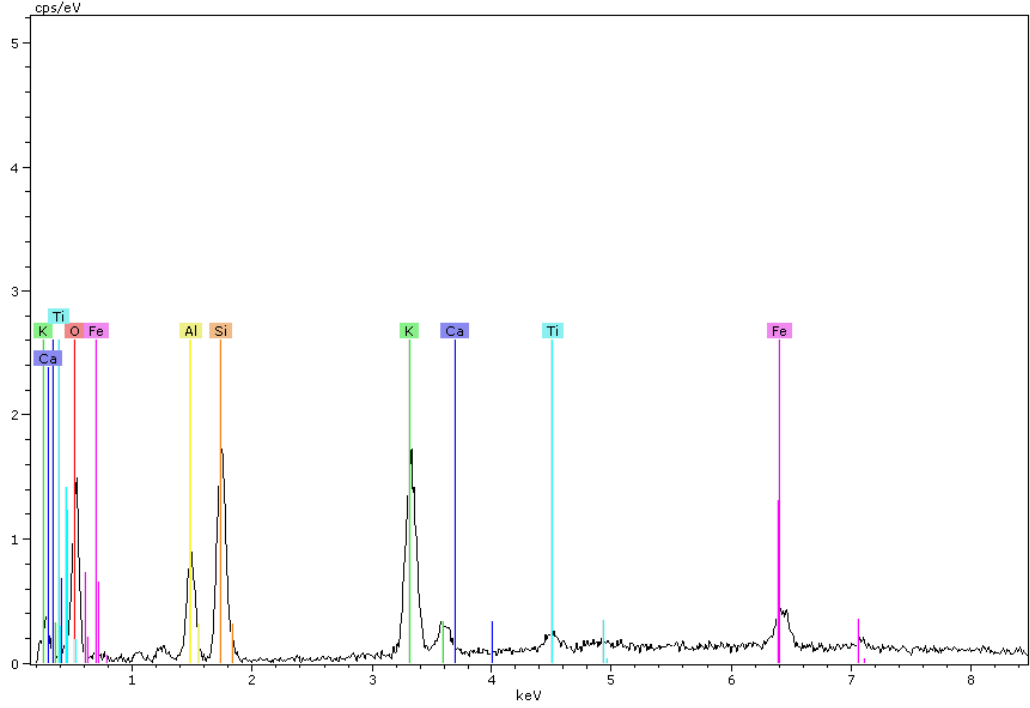
Element	Oksit	Oksit (%)
Magnezyum	Mg	4.24
Alüminyum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.80
Silisyum	SiO <sub>2</sub>	71.02
Kalsiyum	CaO	3.06
Demir	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.88
Oksijen		20.80

EDX spektrumuna ait element değerleri incelendiğinde mineralin bileşiminin 2Mg : 6Al : 20Si : Ca : Fe : 10O oransal bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir.

ŞA-1 örneğine ait SEM görüntüsünde kaolinit (solda) ve mika (ortada ve sağda) oluşumları görülmektedir (Şekil 6.23). Kaolinitler düzensiz şekillidirler ve tipik hekzagonal özşekil, kitabımsı morfoloji sunmamaktadırlar. Plakamsı şekilde gözlenen minerallerden nokta enerji dağılım spektrumu alınmıştır (Şekil 6.24) ve mika minerali olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.23: ŞA-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5234 nolu), (Kao: kaolinit, Mk: mika minerali).



**Şekil 6.24:** ŞA-1 örneğindeki (5234 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu.

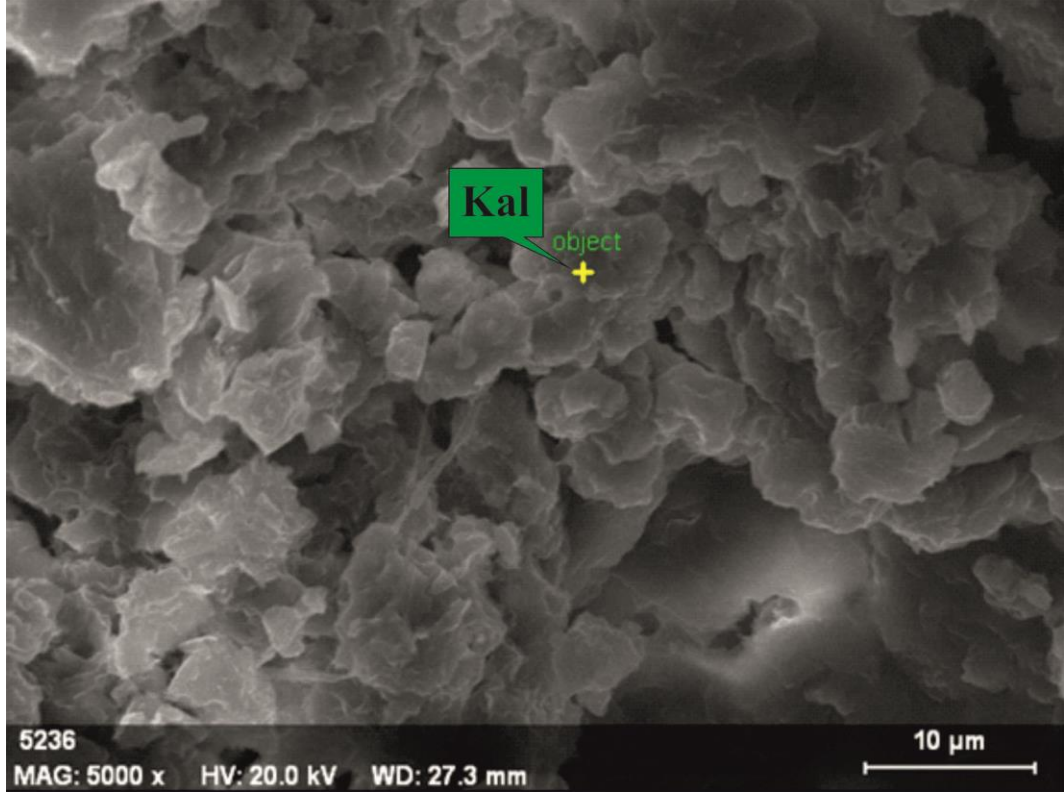
Şekil 6.24’de görülen EDX spektrumuna ait element değerleri Tablo 6.10’da verildiği gibidir.

**Tablo 6.10:** ŞA-1 örneğindeki (5234 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.

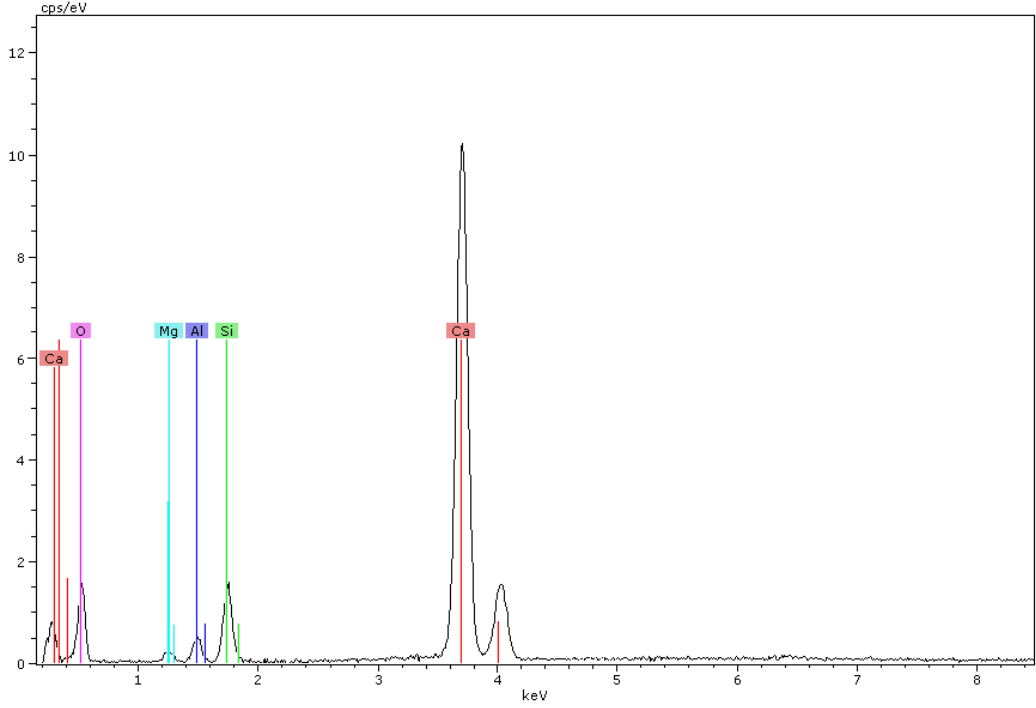
Element	Oksit	Oksit (%)
Alüminyum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.86
Silisyum	SiO <sub>2</sub>	59.67
Potasyum	K <sub>2</sub> O	11.98
Kalsiyum	CaO	0.00
Titanyum	TiO <sub>2</sub>	1.52
Demir	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.96
Oksijen		31.51

EDX spektrumuna ait element değerleri incelendiğinde mineralin bileşiminin 2Al : 4Si : 4K : Ca : Ti : Fe : 4O oransal bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir.

ŞA-1 örneğine ait diğer bir SEM görüntüsünde ise kalsit oluşumları gözlenmektedir. Kalsitler tipik trigonal morfoloji sunmamakla beraber bir yığılım halindedir. Belirtilen noktadan enerji dağılım spektrumu alınmıştır (Şekil 6.26) ve bu yığılımın karbonatlaşmaya bağlı olarak oluşan kalsit mineralleri oldukları belirlenmiştir.



Şekil 6.25: ŞA-1 örneğine ait SEM görüntüsü (5236 nolu), (Kal: kalsit).



**Şekil 6.26:** ŞA-1 örneğindeki (5236 nolu) (+) noktaya ait EDX spektrumu.

Şekil 6.26’da görülen EDX spektrumuna ait element değerleri Tablo 6.11’de verildiği gibidir.

**Tablo 6.11:** ŞA-1 örneğindeki (5236 nolu) EDX spektrumuna ait element değerleri.

Element	Oksit	Oksit (%)
Magnezyum	Mg	1.17
Alüminyum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.34
Silisyum	SiO <sub>2</sub>	28.51
Kalsiyum	CaO	63.99
Oksijen		3.81

EDX spektrumuna ait element değerleri incelendiğinde mineralin bileşiminin Mg : 2Al : 4Si : 24Ca : 4O oransal bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir.

### 6.3 İnfared Spektroskopisi (IR) İncelemeleri

Çalışma alanından derlenen 3 adet kömüraltı kilinin (İB-1, Pİ-1, ŞA-1), mineral bileşimleri ve bileşimdeki minerallerin kimyasal bileşimine ait önemli bilgiler verir.

İnfared Spektroskopisi incelemeleri kömüraltı killerin mineral bileşimleri ve bileşimdeki ana minerallerin kimyasal bileşimine ait bilgiler verir. Montmorillonitin tipik absorpsiyon bantları 3642, 3624, 3430, 1115-1090, 1038-1026, 915, 878, 845-835, 796-790, 623, 522 ve 467  $\text{cm}^{-1}$  olarak verilmektedir (Van Der Marel ve Beutelspacher, 1976). Buna göre; 3620  $\text{cm}^{-1}$  ve 3630  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki absorpsiyon bantları dioktahedral simektitlerdeki (montmorillonit) yapısal OH gruplarının (Al-OH-Al) gerilme titreşimlerini belirtir (Farmer ve Russell, 1967; Farmer, 1974).

Diğer taraftan, montmorillonitteki adsorpsiyon suyuna ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ait H-O-H bağının bükülme titreşimini ifade eden bantlar; 3440  $\text{cm}^{-1}$  ile 3425  $\text{cm}^{-1}$  arasında ve 1630  $\text{cm}^{-1}$  ile 1640  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki absorpsiyon bantları şeklinde verilmektedir. Montmorillonit mineralindeki Si-O gerilme titreşimini ifade eden geniş absorpsiyon bantları ise 1030  $\text{cm}^{-1}$ , 1040  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde bulunmaktadır (Madejová ve diğ., 2002; Ayari ve diğ., 2005).

Dioktaedral simektitlerde 920  $\text{cm}^{-1}$ , 880  $\text{cm}^{-1}$  ve 840  $\text{cm}^{-1}$  civarında bulunan absorpsiyon bantları sırasıyla Al-Al-OH,  $\text{Fe}^{+3}$ -Al-OH ve Al-Mg-OH bükülme titreşimlerini ifade eder (Farmer, 1974; Madejová ve diğ., 1992) ve oktaedral tabakaların kimyasal bileşimi hakkında ek bilgiler verir (Andrejkovicova ve diğ., 2008).

623  $\text{cm}^{-1}$  ve 697  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar sırasıyla Si-O-Al ve Si-O-Mg bağlarına aittir. 420  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bant ise Si-O-Fe bağının titreşimini belirtir. 529  $\text{cm}^{-1}$  ve 469  $\text{cm}^{-1}$  bantları sırasıyla Al-O-Si ve Si-O-Si bükülme titreşimlerine aittir (Farmer, 1974).

Kaolinit grubu oluşturan kaolinit, dikit ve nakrit birbirlerinden pozisyonlarındaki ve OH gerilim bantlarına ait bağıl yoğunluklardaki farklılıklar ile kolayca ayırt edilebilirler. Kaolinitte tipik absorpsiyon bantları 3620-3700 arasında değişmektedir.

Kaolinite ait tipik absorpsiyon bantları 3697, 3669, 3652, 3620, 1108, 1036, 1014, 938, 916, 795, 758, 701, 540, 474, 433, 370, 348, 280  $\text{cm}^{-1}$  olarak verilmektedir (Russell ve Fraser, 1994).

Düzenli kaolinite 3669, 3652  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant çifti düzensiz kaolinitlerde 3653  $\text{cm}^{-1}$  tek bir geniş bant ile yer değiştirmiştir. OH deformasyon bantları 938, 916  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. İki zayıf absorpsiyon bandı 795, 798  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunur. (Russell ve Fraser, 1994).

Kaolinite ait hidroksil gruplarına ait absorpsiyon bantları 3697, 3670, 3652 ve 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülür (Russell ve Fraser, 1994). Ledoux ve White (1964), 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı iç hidroksil gruplarından kaynaklanırken, diğer üç bant ise yüzey hidroksil grubu yapraklarından kaynakladığını belirtmiştir.

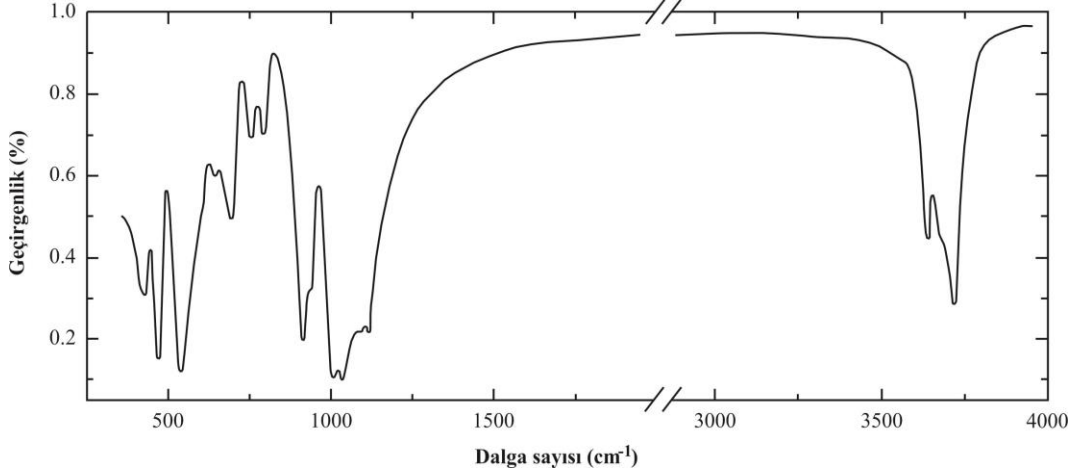
İllit mineraline ait tipik absorpsiyon bantları 3622, 1107, 1080, 1022, 534, 523 ve 475  $\text{cm}^{-1}$  olarak verilmektedir (Farmer, 1974). İllitin 825-750  $\text{cm}^{-1}$  arasında zayıf absorpsiyon bağları bulunabilir (Russell ve Fraser, 1994).

**Tablo 6.12:** Bazı kil ve kil dışı minerallerin IR absorpsiyon bantları (White, 1971).

Mineral	Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
Kaolinit	3695, 3670, 3650, 3620, 1108, 1038, 1012, 940, 915, 700, 540, 472
Montmorillonit	3620, 3400 <sup>#</sup> , 1640 <sup>*</sup> , 1100, 1040, 1020, 915, 520, 470
Klorit	3620, 3520, 3340, 1004, 940, 825, 692, 528, 475
Kuars	1172, 1084, 780, 697
Kalsit	1435, 769, 712
#: Su molekülleri için OH gerilim frekansı, *: Su molekülleri için OH eğilme frekansı	

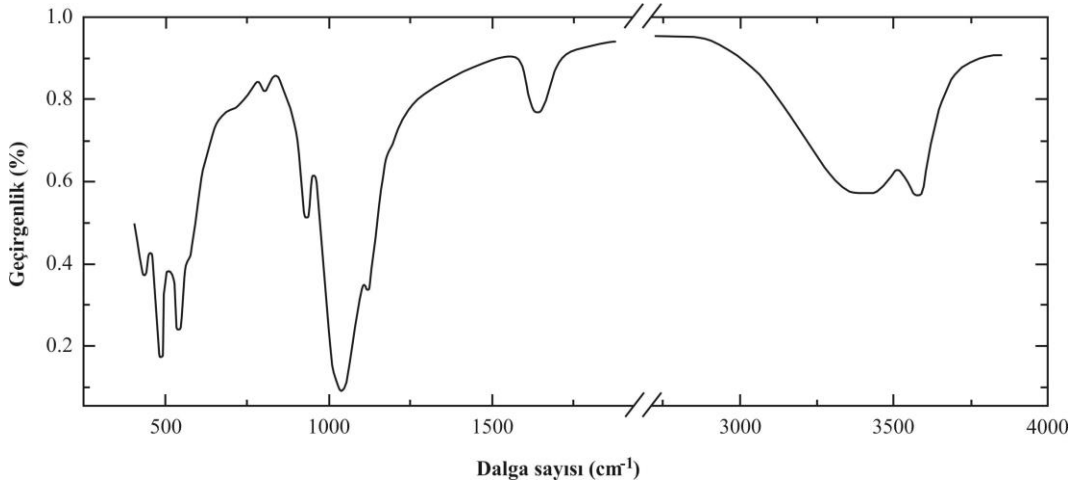


Kaolinite ait bir IR spektrumu örneği Şekil 6.27’de verilmiştir. Örneğin dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3693, 3655, 3620, 1115, 1090, 1032, 1006, 939, 914, 792, 753, 696, 642, 600, 536, 470, 429 değerlerindedir.



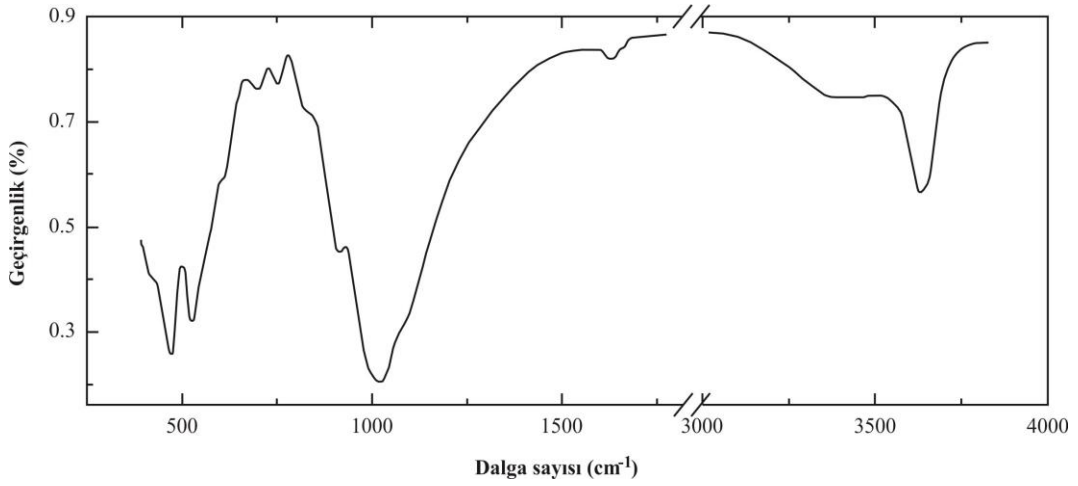
Şekil 6.27: Kaolinit mineraline ait IR spektrumu (Margaritas madeni, Meksika) (Chukanov, 2014).

Montmorillonite ait bir IR spektrumu Şekil 6.28’de verilmiştir. Örneğin dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3600, 3415, 1640, 1120, 1040, 927, 797, 695, 570, 533, 476, 426 değerlerindedir.



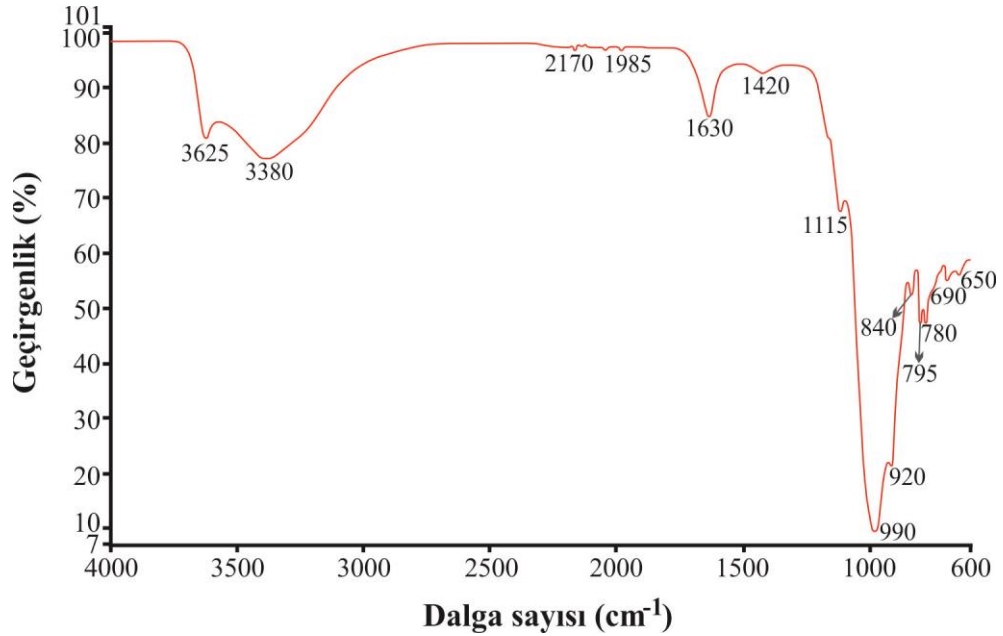
Şekil 6.28: Montmorillonit mineraline ait IR spektrumu (Akmaya, W yatağı, Kazakistan) (Chukanov, 2014).

İllite ait bir IR spektrumu Şekil 6.29’de verilmiştir. Örneğin dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ); 3620, 3420, 1665, 1635, 1080, 1023, 1000, 915, 825, 754, 700, 650, 525, 471, 425 değerlerindedir.



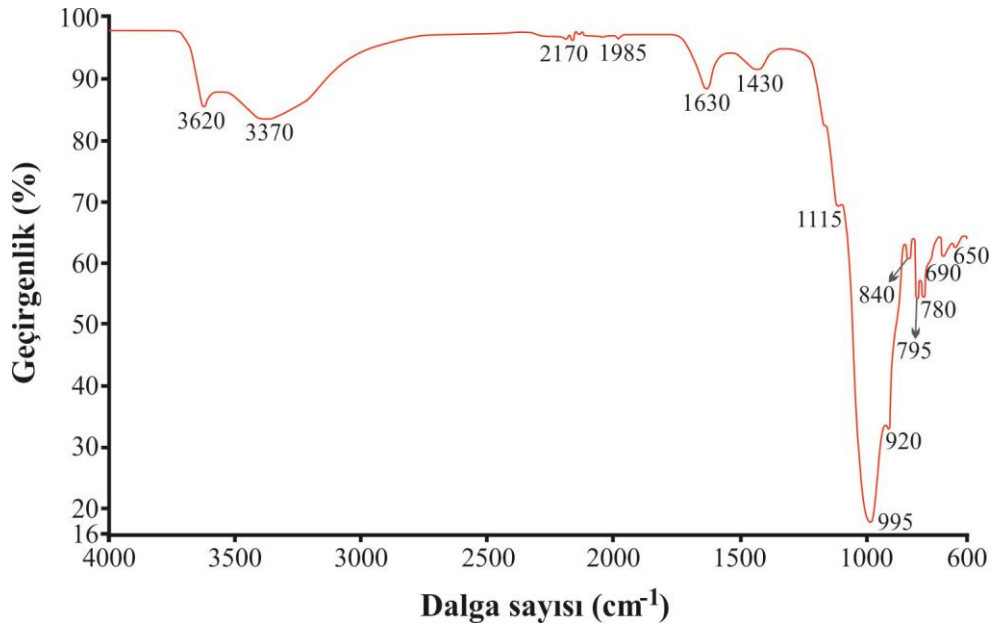
**Şekil 6.29:** İllit mineraline ait IR spektrumu (Bohlet, İsveç) (Chukanov, 2014).

İnceleme konusu kömüraltı killerin mineral bileşimi, kömüraltı killerindeki ana kil minerallerinin kristal kimyası ile ilgili özelliklerinin belirlenebilmesi için 3 adet kömüraltı kil örneğinin kil boyutu bileşimine ait İnfrared Spektroskopisi (IR) incelemesi yapılmıştır. İnceleme alanından derlenen İB-1, Pİ-1 ve ŞA-1 örneklerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 6.30, Şekil 6.31, Şekil 6.32’de verilmiştir.



**Şekil 6.30:** İB-1 örneğine ait IR spektrumu.

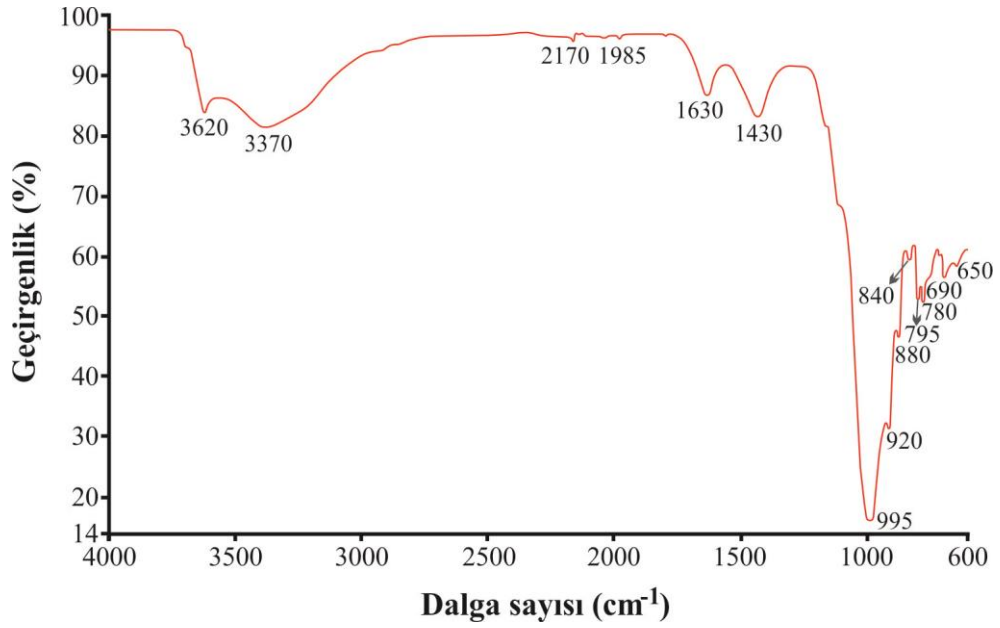
İB-1 örneğine ait IR spektrumu incelendiğinde 3625, 1630, 1115, 920, 840, 690, 650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları tipik bir montmorillonit mineralini belirtmektedir. 3625  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı Al-OH-Al gerilme titreşimini; 1630  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant H-O-H bağının bükülme titreşimini; 920 ve 840  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları sırasıyla Al-Al-OH ve Al-Mg-OH bükülme titreşimlerini göstermektedir ve bu bantlar tipik olarak dioktaedral simektitleri işaret etmektedir. 690 ve 650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise sırasıyla Si-O-Mg ve Si-O-Al bağlarına aittir. 795  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf absorpsiyon bandı aynı zamanda kaolinit mineralinin varlığını belirtmektedir. 3380  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yayvan absorpsiyon bandı klorit mineralindeki zayıf OH bandını işaret eder. 990  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf absorpsiyon bandı illit mineralini, 1420  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant kalsit mineralini, 780  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise kuvars mineralinin varlığını göstermektedir. 2170, 1985  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise çok zayıf olduğundan değerlendirilmemiştir.



Şekil 6.31: Pİ-1 örneğine ait IR spektrumu.

Pİ-1 örneğine ait IR spektrumu incelendiğinde 3620, 1630, 1115, 920, 840, 690, 650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları tipik bir montmorillonit mineralini belirtmektedir. 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı Al-OH-Al gerilme titreşimini; 1630  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant H-O-H bağının bükülme titreşimini; 920 ve 840  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları sırasıyla Al-Al-OH ve Al-Mg-OH bükülme titreşimlerini göstermektedir ve bu bantlar tipik olarak dioktaedral simektitleri işaret etmektedir.

690 ve 650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise sırasıyla Si-O-Mg ve Si-O-Al bağlarına aittir. 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant hidroksil gruplarına ait absorpsiyonu işaret ederken, 795  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf absorpsiyon bandı örneğin kaolinit minerali içerdiğini belirtmektedir. 3370  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yayvan absorpsiyon bandı klorit mineralindeki zayıf OH bandının varlığını göstermektedir. 995  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf absorpsiyon bandı illit mineralini, 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant kalsit mineralini, 780  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise kuvars mineralinin varlığını göstermektedir. 2170, 1985  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise çok zayıf olduğundan değerlendirilmemiştir.



Şekil 6.32: ŞA-1 örneğine ait IR spektrumu.

ŞA-1 örneğine ait IR spektrumu incelendiğinde 3620, 1630, 920, 880, 840, 690, 650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları tipik bir montmorillonit mineralini belirtmektedir. 3625  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı Al-OH-Al gerilme titreşimini; 1630  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant H-O-H bağının bükülme titreşimini; 920, 880 ve 840  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları sırasıyla Al-Al-OH,  $\text{Fe}^{+3}$ -Al-OH ve Al-Mg-OH bükülme titreşimlerini göstermektedir ve bu bantlar tipik olarak dioktaedral simektitleri işaret etmektedir. 690 ve 650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise sırasıyla Si-O-Mg ve Si-O-Al bağlarına aittir. 3620  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant hidroksil gruplarına ait absorpsiyonu işaret ederken, 795  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf absorpsiyon bandı aynı zamanda kaolinit mineralinin varlığını belirtmektedir. 3370  $\text{cm}^{-1}$ 'deki yayvan absorpsiyon bandı klorit mineralindeki zayıf OH bandını ifade etmektedir. 990  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf

absorbsiyon bandı illit mineralini, 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant kalsit mineralini, 780  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise kuvars mineralinin varlığını göstermektedir.

**Tablo 6.13:** Minerallerde ve diğer inorganik bileşiklerde bulunan karakteristik absorpsiyon bant grupları (Karakaya, 2006).

Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Anlamı
3700	O – H titreşimleri
3675 – 3540	O – H gerilimi yok
3390 – 2650	O – H gerilimi
1700 – 1610	O – H gerilim bantları
	H – O – H eğilmesi
950 – 915	O – H serbestliği (dioktaedral)
~ 890	$\text{Al}_2\text{OH}$
~ 840	$\text{Fe}^{3+}\text{AlOH}$
~ 800	$\text{MgAlOH}$
~ 800	$\text{MgFe}^{3+}\text{OH}$
~ 800	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{OH}$
1100 – 970	Si – O titreşimleri
800 – 600	Si – O – Si simetrik olmayan gerilim
540 – 400	Si – O – Si simetrik gerilim
	Si – O ve çeşitli titreşimler
3300 – 3030	$\text{NH}^{4+}$ titreşimleri
1485 – 1390	NH gerilimi
	NH deformasyonu
1490 – 1410	$\text{CO}_3^{2-}$ titreşimleri
1085 – 1050	Asimetrik gerilim
875 – 860	Simetrik gerilim
750 – 680	Düzlem dışı eğilme
	Düzlem içi eğilme
1180 – 1100	$\text{SO}_4^-$ titreşimleri
680 – 580	Gerilim
	Eğilme
1100 – 1000	$\text{PO}_4^{3-}$ titreşimleri
500 – 635	Asimetrik gerilim
	Eğilme

## 7. JEOKİMYASAL İNCELEMELER

### 7.1 Kimyasal Analizler

İnceleme alanına ait kömüraltı killere derlenen örneklerin ana, iz ve nadir elementler ile ilgili verileri aşağıdaki gibidir.

**Tablo 7.1:** İnceleme alanına ait örneklerin ana oksit element analiz sonuçları (% ağırlık).

	İB-1	İB-2	Pİ-1	ŞA-1	HA-1
SiO <sub>2</sub>	48.92	53.62	45.90	47.15	46.70
TiO <sub>2</sub>	0.64	0.79	0.62	0.68	0.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.43	15.66	14.98	14.74	16.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.08	8.67	5.28	5.22	5.88
MgO	4.13	3.11	3.58	3.63	2.37
MnO	0.05	0.01	0.03	0.04	0.01
CaO	0.69	0.59	0.67	2.29	0.91
Na <sub>2</sub> O	1.15	1.54	0.49	0.33	0.92
K <sub>2</sub> O	2.24	1.55	2.36	2.20	1.78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.03	0.06	0.07	0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.032	0.034	0.035	0.037	0.014
Ateş Zaiyatı	19.4	14.2	25.8	23.4	23.8
<b>Toplam</b>	<b>99.81</b>	<b>99.80</b>	<b>99.80</b>	<b>99.79</b>	<b>99.76</b>

Kömüraltı kili örneklerinde % SiO<sub>2</sub> oranı 45.90 ile 53.62 arasında, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı ise 14.74 ile 16.52 arasında değişmektedir. Ayrıca Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerleri de oldukça yüksektir. Na<sub>2</sub>O'nun düşük değerlerde olması, (XRD sonuçlarına göre belirlenen çok az miktardaki feldspatlar hariç) feldspatların tümüyle ayrılmış olabileceğine işaret etmektedir. CaO değerleri ise sadece ŞA-1 örneğinde yüksek olmakla beraber tüm örneklerde genel olarak düşük değerlerdedir. Bu durum kalsiyumlu minerallerin az bulunmasıyla/bulunmamasıyla desteklenmektedir. Ateşte kızdırma kaybı değerleri ise normal değerlerin çok üstündedir ve ortalama 21.32 değerindedir. Bu durum kömüraltı killerinin bünyesinde bulunan organik bileşikler ile kil minerallerinin adsorbe su miktarlarının yüksek değerlerde olmasından ileri gelmektedir.

Kömüraltı killlerine ait iz element (ppm) sonuçları Tablo 7.2’de verilmiştir. Örnekler iz element içerikleri yönünden değerlendirildiğinde Ni, Ba, Rb, Sr, V, Zn elementlerinin yüksek değerlerde olduğu görülmektedir.

**Tablo 7.2:** İnceleme alanine ait örneklerin iz element analiz sonuçları (ppm).

	<b>İB-1</b>	<b>İB-2</b>	<b>Pİ-1</b>	<b>ŞA-1</b>	<b>HA-1</b>
<b>Ni</b>	124.2	61.7	176.4	171.1	31.5
<b>Sc</b>	18	27	17	15	17
<b>Ba</b>	302	303	266	292	628
<b>Be</b>	4	3	< 1	1	< 1
<b>Co</b>	17.4	21.0	28.0	23.4	13.3
<b>Cs</b>	9.7	5.5	8.9	8.0	4.9
<b>Ga</b>	18.0	16.7	16.9	17.1	15.1
<b>Hf</b>	2.1	5.1	2.1	3.3	4.5
<b>Nb</b>	8.3	9.7	7.0	10.1	8.4
<b>Rb</b>	127.7	105.5	124.0	110.7	80.7
<b>Sn</b>	2	2	3	3	2
<b>Sr</b>	193.1	294.4	220.9	268.4	285.5
<b>Ta</b>	0.6	0.5	0.6	0.9	0.6
<b>Th</b>	10.1	10.1	9.8	9.5	12.7
<b>U</b>	3.1	2.1	2.5	2.1	3.0
<b>V</b>	155	148	131	142	107
<b>W</b>	2.4	0.9	1.0	1.4	0.9
<b>Zr</b>	72.1	179.2	70.7	117.3	176.2
<b>Y</b>	17.0	17.0	15.5	15.9	14.5
<b>Mo</b>	0.2	< 0.1	0.4	< 0.1	< 0.1
<b>Cu</b>	52.8	48.5	43.5	32.1	49.6
<b>Pb</b>	20.6	14.4	17.2	18.4	24.0
<b>Zn</b>	88	68	83	77	112
<b>As</b>	< 0.5	1.1	3.8	1.6	1.5
<b>Cd</b>	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3
<b>Sb</b>	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
<b>Bi</b>	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2
<b>Ag</b>	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
<b>Au</b>	1.2	1.3	0.9	0.6	0.6
<b>Hg</b>	0.08	0.07	0.06	0.05	0.05
<b>Tl</b>	0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
<b>Se</b>	1.0	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.5

Kömüraltı killere ait nadir toprak element (ppm) sonuçları Tablo 7.3'te verilmiştir.

**Tablo 7.3:** İnceleme alanına ait örneklerin nadir toprak element analiz sonuçları (ppm).

	<b>İB-1</b>	<b>İB-2</b>	<b>PI-1</b>	<b>ŞA-1</b>	<b>HA-1</b>
<b>La</b>	22.5	23.0	25.2	25.0	22.9
<b>Ce</b>	49.4	47.1	52.0	50.8	47.9
<b>Pr</b>	5.32	5.32	5.78	5.54	5.25
<b>Nd</b>	21.0	20.8	21.1	21.1	19.4
<b>Sm</b>	3.85	4.20	4.13	4.11	3.88
<b>Eu</b>	0.99	0.98	0.93	0.79	1.00
<b>Gd</b>	3.91	3.87	4.04	3.72	3.66
<b>Tb</b>	0.57	0.57	0.58	0.54	0.53
<b>Dy</b>	3.24	3.50	3.00	2.97	2.91
<b>Ho</b>	0.64	0.65	0.61	0.61	0.62
<b>Er</b>	1.95	1.96	1.71	1.75	1.56
<b>Tm</b>	0.31	0.29	0.26	0.27	0.27
<b>Yb</b>	1.99	1.90	1.66	1.65	1.66
<b>Lu</b>	0.26	0.28	0.23	0.24	0.25

Bu çalışmadaki kömüraltı killere ait kimyasal analiz sonuçları Türkiye ve Dünya'da yaklaşık aynı zamanda oluşmuş olan kömüraltı killeri, tonştayn ve bağlama killeri ile denştirilmiştir.

Şile (İstanbul) bölgesinde Geç Miyosen yaşlı bazı kömüraltı killerin kimyasal analizleri Tablo 7.4'de verilmiştir (Çoban ve diğ., 2002).

**Tablo 7.4:** Şile (İstanbul) bölgesindeki bazı kömüraltı killerin kimyasal analizleri (Çoban ve diğ., 2002).

	<b>MAT-1</b>	<b>MAT-2</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61.06	62.26
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21.43	21.91
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.99	2.59
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.23	1.44
<b>MgO</b>	0.6	0.6
<b>CaO</b>	0.1	0.15
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.04	0.12
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2.12	2.54
<b>A.Z.</b>	10.4	8.4



Akpınar (Eyüp, İstanbul) yöresindeki üst kömüraltı sideritli killere ait kimyasal analizi Tablo 7.5’de verilmiştir (Gücüm ve Işık, 1997).

**Tablo 7.5:** Akpınar (İstanbul) bölgesindeki üst kömüraltı sideritli killerin kimyasal analizi (Gücüm ve Işık, 1997).

	<b>Ham Kil</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48.56
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25.51
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.58
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.18
<b>MgO</b>	0.85
<b>CaO</b>	0.99
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.28
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2.77
<b>A.Z.</b>	12.13

Kentucky ve Tennessee (Amerika) eyaletlerinde Eosen yaşlı linyit seviyeleri ile ardalanmalı olarak bulunan bağlama killere ait kimyasal analizleri Tablo 7.6’da verilmiştir (Norton, 1970).

**Tablo 7.6:** Kentucky ve Tennessee (Amerika) bağlama killerin kimyasal analizleri (Norton, 1970).

	<b>Tennessee</b>	<b>Tennessee</b>	<b>Kentucky</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	57.6	51.7	57.7
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28.1	31.2	28.5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.1	1.2	1.2
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.4	1.7	1.5
<b>MgO</b>	eser	0.5	0.2
<b>CaO</b>	eser	0.2	0.2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.1	0.6	1.2
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.9	0.4	0.1
<b>H<sub>2</sub>O</b>	10.6	12.1	9.5

Doğu-Merkez Teksas (Amerika) bölgesinde Eosen yaşlı Yegua Formasyonu içerisinde yer alan tonştayn seviyelerine ait kimyasal analizlerin bir bölümü Tablo 7.7’de verilmiştir (Senkay ve diğ., 1984).

**Tablo 7.7:** Teksas (Amerika) bölgesindeki tonştaynların kimyasal analizleri (Senkayi ve diğ., 1984).

	<b>Tonştayn</b>	<b>Strato-Tonştayn</b>	<b>Orto-Tonştayn</b>	<b>Tonştayn</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48.67	56.59	52.22	50.02
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29.47	24.53	28.76	28.29
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.65	0.99	1.37	0.38
<b>MgO</b>	0.35	0.51	0.35	0.41
<b>CaO</b>	0.86	1.01	0.77	1.06
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.03	0.91	0.80	0.91
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.98	1.33	1.14	1.38
<b>A.Z.</b>	12.30	11.15	11.70	11.80

Geç Miyosen-Orta Miyosen yaşlı Tyonek Formasyonu (Susitna Lowland, Güney Alaska) içerisinde linyit seviyesinin altında bulunan tonştaynlara ait kimyasal analizler Tablo 7.8’de verilmiştir (Merritt, 1990).

**Tablo 7.8:** Susitna Lowland (Güney Alaska) bölgesindeki tonştaynların kimyasal analizleri (Merritt, 1990).

	<b>CnC7-12</b>	<b>CG4-6</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	26.37	40.63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	24.02	31.31
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.22	0.42
<b>MgO</b>	0.15	0.09
<b>CaO</b>	3.28	0.62
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.13
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.39	0.20
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.61	1.67
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	8.64	0.13
<b>A.Z.</b>	20.94	20.00

Devon Havzası’nda (İngiltere), Eosen-Oligosen yaşlı linyitler ile ilişkili bağlama kili oluşumları gözlenmektedir. Bu bağlama kilerine ait kimyasal analizler Tablo 7.9’da verilmiştir (Wilson, 1998).

**Tablo 7.9:** Devon Havzası (İngiltere) bağlama killерinin kimyasal analizleri (Wilson, 1998).

	Güney Devon				Kuzey Devon		
	Grup 1	Grup 2	Grup 3	Grup 4	Tip 1	Tip 2	Silisifiye
SiO <sub>2</sub>	48	50	55	67	59.5	58	75
TiO <sub>2</sub>	0.9	1.0	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	33	31	22	27	28	16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	0.8
CaO	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
MgO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3
K <sub>2</sub> O	1.6	2.2	2.5	2.2	2.4	2.5	1.6
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3
A.Z.	13.8	11.9	8.4	5.8	7.6	8.2	4.5

Provins ve Nançay Havzası'nda (Fransa), Eosen yaşlı bağlama kili oluşumları gözlenmektedir. Bu bağlama killерine ait kimyasal analizler Tablo 7.10'da verilmiştir (Dondi ve diğ., 2003).

**Tablo 7.10:** Provins ve Nançay (Fransa) bağlama killерinin kimyasal analizleri (Dondi ve diğ., 2003).

	Provins Havzası		Nançay Havzası	
	P1	P2	N1	N2
SiO <sub>2</sub>	61.02	67.07	61.75	67.46
TiO <sub>2</sub>	1.50	1.16	0.49	1.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.68	21.26	24.13	18.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.75	1.19	1.47	2.52
MnO	0.04	0.04	0.04	0.04
MgO	0.50	0.69	1.14	0.88
CaO	0.36	0.33	0.55	0.47
Na <sub>2</sub> O	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
K <sub>2</sub> O	0.34	0.18	0.62	0.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.06	0.03	0.05
A.Z.	9.74	8.03	9.79	8.93

Westerwald Havzası'nda (Almanya), Eosen-Oligosen yaşlı bağlama kili oluşumları bilinmektedir. Bu bağlama killерine ait kimyasal analizler Tablo 7.11'da verilmiştir (Dondi ve diğ., 2003).

**Tablo 7.11:** Westerwald Havzası (Almanya) bağlama killерinin kimyasal analizleri (Dondi ve diğ., 2003).

	<b>Westerwald Havzası</b>				
	<b>W1</b>	<b>W2</b>	<b>W3</b>	<b>W4</b>	<b>W5</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60.53	68.21	62.57	61.37	67.67
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.12	1.01	1.65	1.41	1.20
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	26.55	21.71	23.79	24.25	20.39
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.34	0.87	1.78	1.65	1.10
<b>MnO</b>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
<b>MgO</b>	0.57	0.51	0.69	0.51	0.92
<b>CaO</b>	0.27	0.25	0.25	0.25	0.26
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	< 0.10	< 0.10	0.18	0.10	0.10
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.57	1.61	1.78	2.20	1.65
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.04	0.04	0.07	0.05	0.05
<b>A.Z.</b>	7.97	5.73	7.20	8.16	6.60

Barracão Havzası'nda (Portekiz), Pliyosen-Pleyistosen yaşlı bağlama kili oluşumlarına ait kimyasal analizler Tablo 7.12'da verilmiştir (Dondi ve diğ., 2003).

**Tablo 7.12:** Barracão Havzası (Portekiz) bağlama killерinin kimyasal analizleri (Dondi ve diğ., 2003).

	<b>Barracão Havzası</b>	
	<b>B1</b>	<b>B2</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60.87	56.79
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.26	0.53
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	27.47	28.18
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.11	1.76
<b>MnO</b>	0.03	0.04
<b>MgO</b>	0.50	0.99
<b>CaO</b>	0.12	0.19
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	< 0.10	< 0.10
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.34	1.30
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.05	0.06
<b>A.Z.</b>	8.25	10.18

Donbas Havzası'nda (Ukrayna), Eosen yaşlı bağlama kili oluşumlarına ait kimyasal analizler Tablo 7.13'de verilmiştir (Dondi ve diğ., 2003).

**Tablo 7.13:** Donbas Havzası (Ukrayna) bağlama killерinin kimyasal analizleri (Dondi ve diğ., 2003).

	Donbas Havzası	
	U1	U2
SiO <sub>2</sub>	61.66	60.35
TiO <sub>2</sub>	1.32	1.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.40	26.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.89	0.99
MnO	0.04	0.04
MgO	0.86	1.03
CaO	0.36	0.37
Na <sub>2</sub> O	0.32	0.34
K <sub>2</sub> O	1.91	2.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.06
A.Z.	7.19	7.43

Türkiye ve Dünya'daki kömüraltı kili (tonştayn, bağlama kili) örneklerine göre, Malkara bölgesindeki kömüraltı killерinin SiO<sub>2</sub> oranları ortalama değerlerden biraz düşük, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları ise genel ortalamadan çok daha düşük değerlerdedir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları ise sadece Akpınar yöresindeki sideritli kömüraltı killерle benzerlik gösterirken, diğer bölgelerdeki (Türkiye ve Dünya'daki) tonştayn veya bağlama killерinin analiz değerlerine göre çok yüksektir.

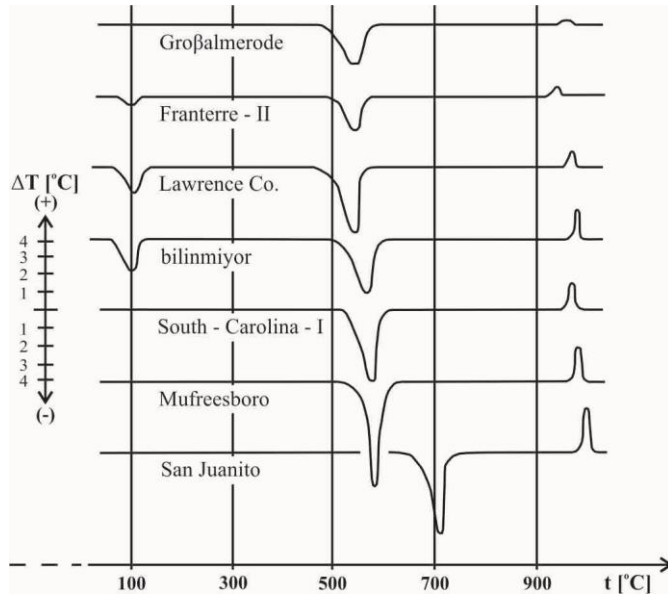
## 7.2 Termal Analiz İncelemeleri (DTA/TG)

Malkara bölgesi kömüraltı killlerinden derlenen 3 adet örneğim Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik (TG) incelemeleri yapılmıştır. İncelenen örneklere ait DTA-TG eğrileri Şekil x’de verilmiştir.

Isıtılmak suretiyle herhangi bir kildeki su kaydı iki değişik şekilde gerçekleşir.

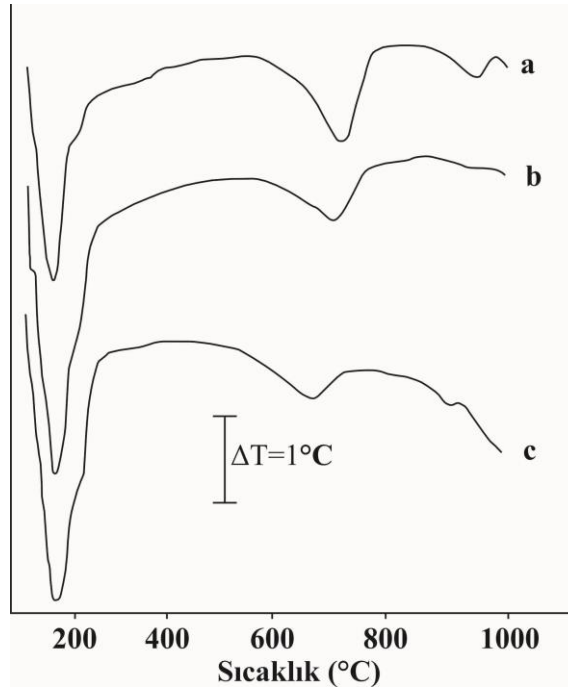
- 1) Dehidratasyon: H<sub>2</sub>O moleküllerinin mineralden ayrılması (hidratasyon suyu veya adsorbe su). Bu suyun çıkışı düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.
- 2) Dehidroksilasyon: Artan sıcaklıkla beraber OH<sup>-</sup> iyonlarının (kristal kafes suyu) kil mineralinden ayrılması (Karakaya, 2006).

Kaolinit grubu kil minerallerinde adsorbe su genellikle 100 °C civarında düşük sıcaklık piki gözlenebilir. Dehidratasyon nedeniyle oluşan ana endotermik tepkime sonucu % 5 civarında ağırlık kaybı gözlenir. İyi kristalin kaolinitin iki önemli piki bulunur. Bunlardan 500-600 °C arasında endotermik pik ve 900-1000 °C civarında ekzotermik pik gözlenir. Bu ekzotermik pik muhtemelen mullit ve/veya  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>’e kristalizasyon sebebi ile gerçekleşir (Karakaya, 2006). Bazı kaolinitlere ait DTA eğrileri Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1: Bazı kaolinitlere ait DTA eğrileri (Smykatz-Kloss, 1974).

Simektit grubu kil minerallerinde tabakalar arası suyun kaybı genellikle 100-250 °C arasında; buna karşın yapısal su kaybı ise 500-700 °C arasında gerçekleşir, 800, 900 °C'lerden sonra ise yapı bozulmaya başlar (Deer vd., 1962). Diğer taraftan; kaolinit grubu minerallerin sıcaklık karşısındaki incelemelerinde su kaybı konusunda kristalleşme derecesi ve tane boyu gibi özellikler nedeni ile çeşitli değişiklikler izlenir. Buna göre, kaolinit grubu minerallerde 100-200 °C aralığında adsorbe suyun (H<sub>2</sub>O) çıkışı izlenir. 500-700 °C arasında yapının bozulmasını (dehidrasyon (OH<sup>-</sup> çıkışı) ve yapının dekompozisyonu) yansıtan endotermik pikler ve 900-1000 °C aralığında da yeni kristal faz oluşumunu (mullit ve/veya  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) işaret eden ekzotermik pikler izlenir (Karakaya, 2006).



**Şekil 7.2:** Bazı montmorillonitlerin DTA eğrileri (%56 nemde), a) Wyoming, b) Teksas ve c) Arizona (Peterson ve Swaffield, 1987).

İllit grubundaki yapısal ve kimyasal özelliklerin değişimi, geniş bir aralıkta bunların termoanalitik davranışlarına yansır. DTA eğrilerinde önemli değişiklikler gözlenir. İllit, dehidroksilasyon pik sıcaklığı ile tanımlanabilir. Bazı durumlarda bu dehidroksilasyon tepkimesi geniş bir sıcaklık aralığında gözlenir. İllitlerin termal özelliklerinin oldukça değişken olması nedeniyle tanımlama amaçlı çalışmalarda termoanalitik yöntemlerin kullanımı sınırlıdır (Karakaya, 2006). Yine de illitin adsorbe su kaybı 100-200 °C civarında, dehidroksilasyon 600 °C civarında gerçekleşir.

**Tablo 7.14:** Ana kil minerallerinin ve bazı kil dışı minerallerinin DTA endotermik ve ekzotermik pik sıcaklıkları ve pikleri oluşturan tepkimeler (MacKenzie, 1970; MacKenzie ve Caillère, 1975; Tan ve Hajek, 1977).

Mineral	Endotermik pik sıcaklığı (°C)	Oluşan tepkime	Ekzotermik pik sıcaklığı (°C)	Oluşan tepkime
Kaolinit	500-600	Dehidroksilasyon	900-1000	$\gamma$ -alümina oluşumu
Dikit	500-700	Dehidroksilasyon	900-1000	$\gamma$ -alümina oluşumu
Nakrit	500-700	Dehidroksilasyon	900-1000	$\gamma$ -alümina oluşumu
Montmorillonit	100-250	Adsorbe su kaybı	900-1000	Rekristalizasyon
	600-750	Dehidroksilasyon		
Baydellit	100-250	Adsorbe su kaybı	900-1000	-
	500-600	Dehidroksilasyon		
Nontronit	100-200	Adsorbe su kaybı	900-1000	-
	500	Dehidroksilasyon		
Vermikülit	150	Adsorbe su kaybı	800-900	Rekristalizasyon
	850	Dehidroksilasyon		
İllit	100-200	Adsorbe su kaybı	920-950	Rekristalizasyon
	600	Dehidroksilasyon		
	900-920	Dehidroksilasyon		
Klorit	500-600	Dehidroksilasyon	800	-
Halloysit	100-200	Adsorbe su kaybı	900-1000	$\gamma$ -alümina oluşumu
Kuvars	573	$\alpha$ 'nın $\beta$ 'ya dönüşümü	-	-
Allofan	50-150	Adsorbe su kaybı	800-900	$\gamma$ -alümina oluşumu

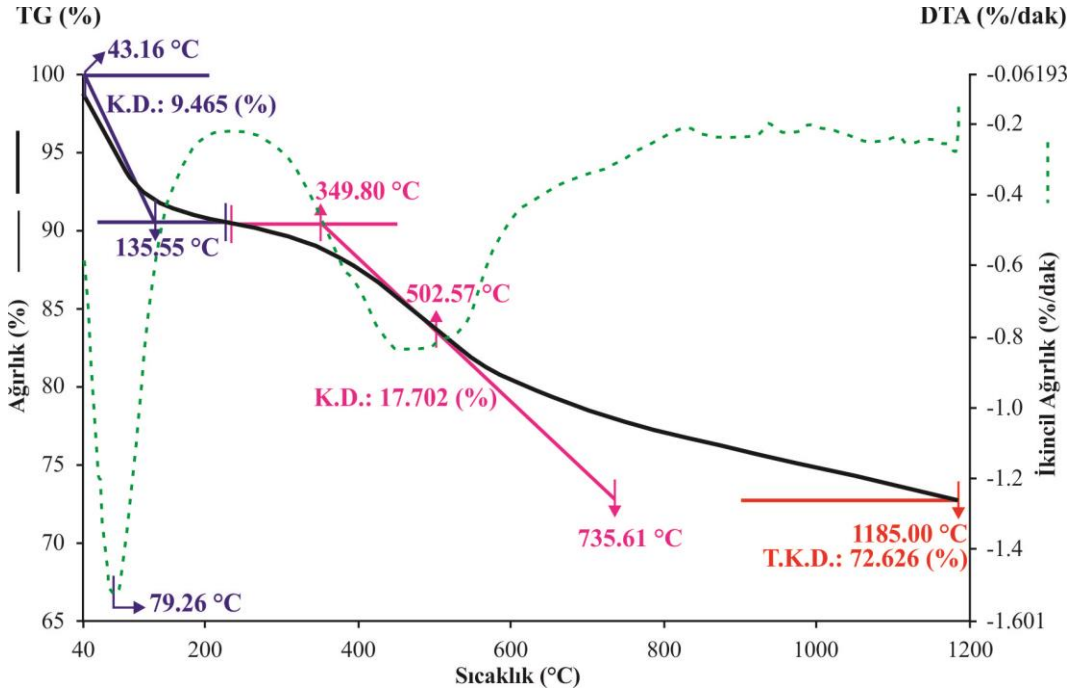
Kil minerallerinin farklı tabaka yapıları ve özelliklerinden dolayı desorbsiyon ve dehidroksilasyon olayları farklı sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bununla ilişkili olarak, bazı kil minerallerinin desorbsiyonun tamamlanma sıcaklığı, dehidroksilasyonun başlama ve tamamlanma sıcaklığını gösteren değerler Tablo 7.15'te verilmiştir.



**Tablo 7.15:** Bazı kil minerallerinin adsorbe su, kristal kafes suyu, desorbsiyonun tamamlanma sıcaklığı, dehidroksilasyonun başlama ve tamamlama sıcaklığı (Barshad, 1965).

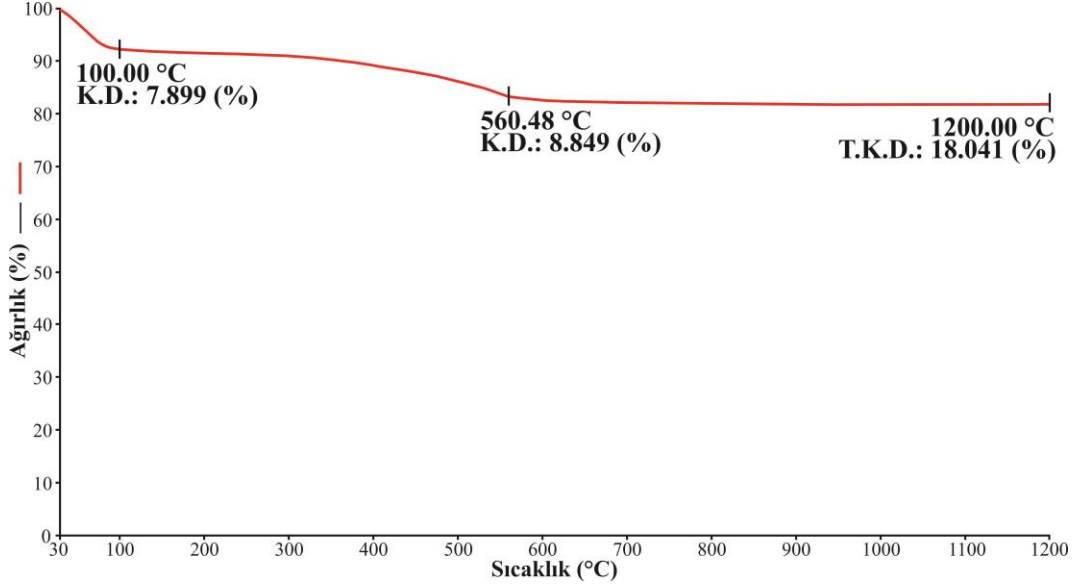
Mineral	Adsorbe su (%) (Ateşte kayba göre)		Kristal kafes suyu (%)	Desorbsiyonun tamamlanma sıcaklığı (°C)		Dehidroksilasyonun	
	Tabaka suyu	Boşluk suyu		Tabaka suyu	Boşluk suyu	Başlama sıcaklığı (°C)	Tamamlanma sıcaklığı (°C)
Kaolinit	0.2-1.2		16.20	350		350	1000
Ca-İllit	5.16	1.06	4.97	150	370	370	1000
Na-İllit	3.45	0.66	5.07	150	370	370	1000
Ca-Montmorillonit	20.16	3.37	5.08	250	370	370	1000
Na-Montmorillonit	14.00	0.00	5.05	150	-	150	1000

İnceleme alanından derlenen örneklerden İB-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'te, Pİ-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da, ŞA-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri Şekil 7.7 ve Şekil 7.8'de verilmiştir.



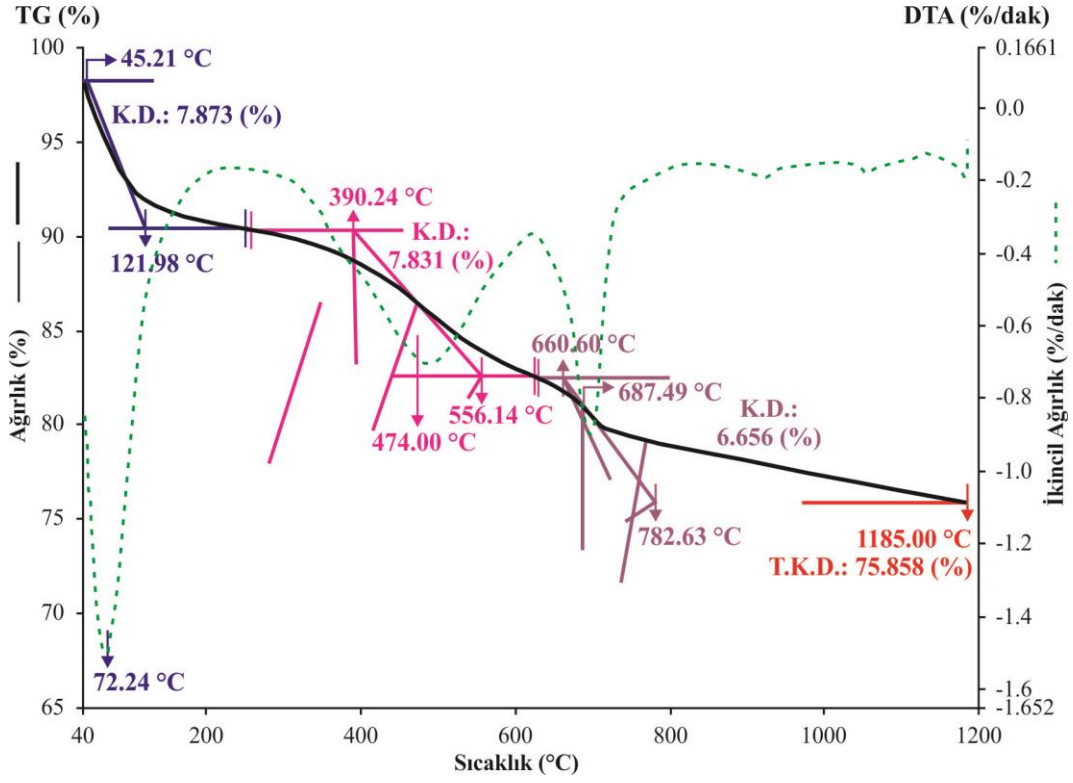
**Şekil 7.3:** İB-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi).

Şekil 7.3'te verilen İB-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri incelendiğinde 43.16-135.55 °C arasında kütle değişimi % 9.465; 349.80-735.61 °C arasında kütle değişimi % 17.702; 1185 °C'de ise toplam kütle değişimi % 72.626 olarak belirlenmiştir. 79.26 °C'de görülen endotermik pik adsorbe su kaybını, daha sonra 500 °C civarında gözlenen endotermik pik kristal su kaybını göstermektedir.



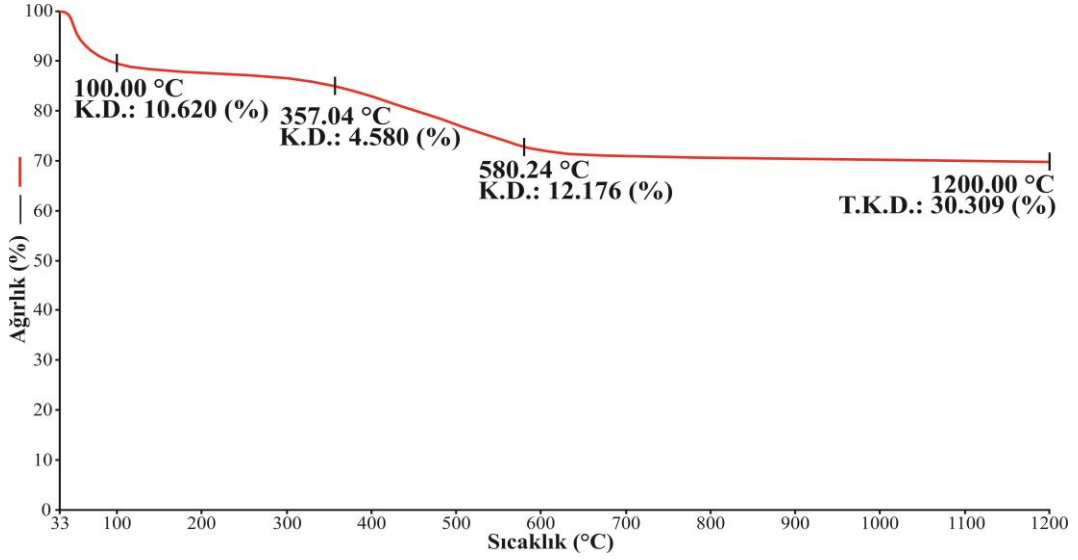
**Şekil 7.4:** İB-1 örneğine ait DTA eğrisi (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi).

Şekil 7.4'te verilen İB-1 örneğine ait diğer bir DTA eğrisi incelendiğinde 30-100 °C arasında kütle değişimi % 7.899; 100-560.48 °C arasında kütle değişimi % 8.849; 1200 °C'de ise toplam kütle değişimi % 18.041 olarak belirlenmiştir.



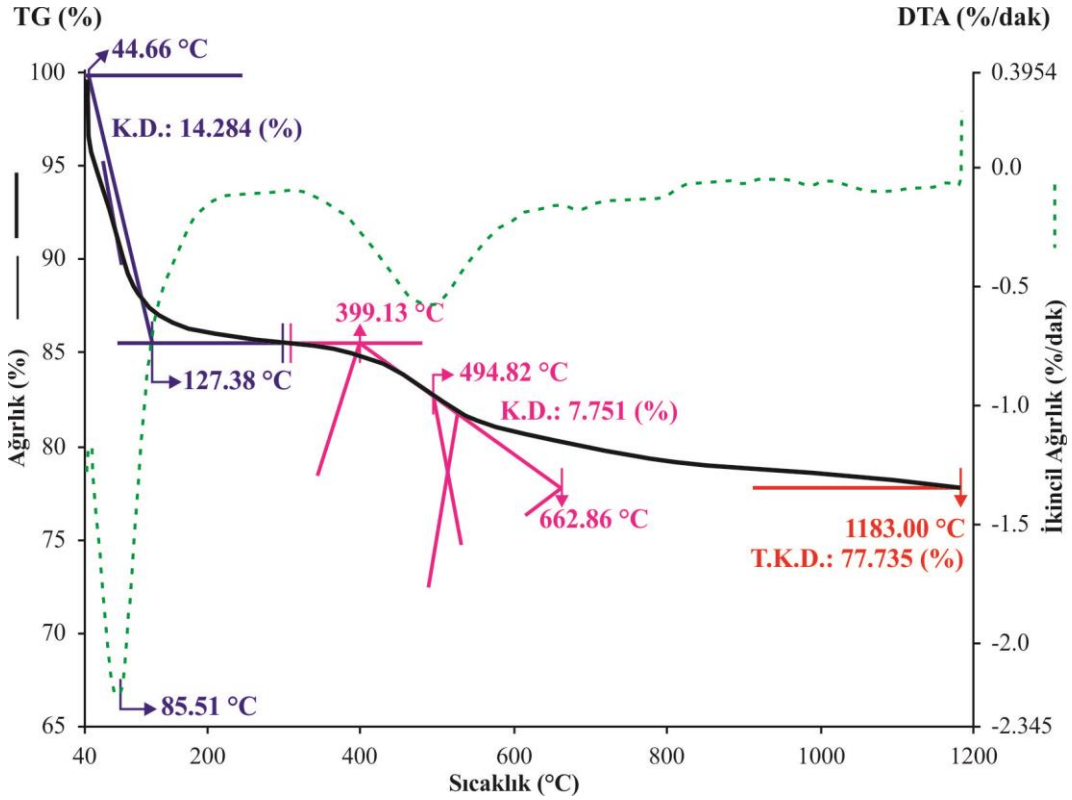
**Şekil 7.5:** Pİ-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi).

Pİ-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri incelendiğinde 45.12-121.98 °C arasında kütle değişiminin % 7.873; 390.24-556.14 °C arasında kütle değişiminin % 7.831; 1185.00 °C’de ise toplam kütle değişiminin % 75.858 olduğu tespit edilmiştir. 72.24 °C’de görülen endotermik pik adsorbe su kaybını, 480 ve 700 °C civarında gözlenen endotermik pik kristal su kaybını göstermektedir (Şekil 7.5).



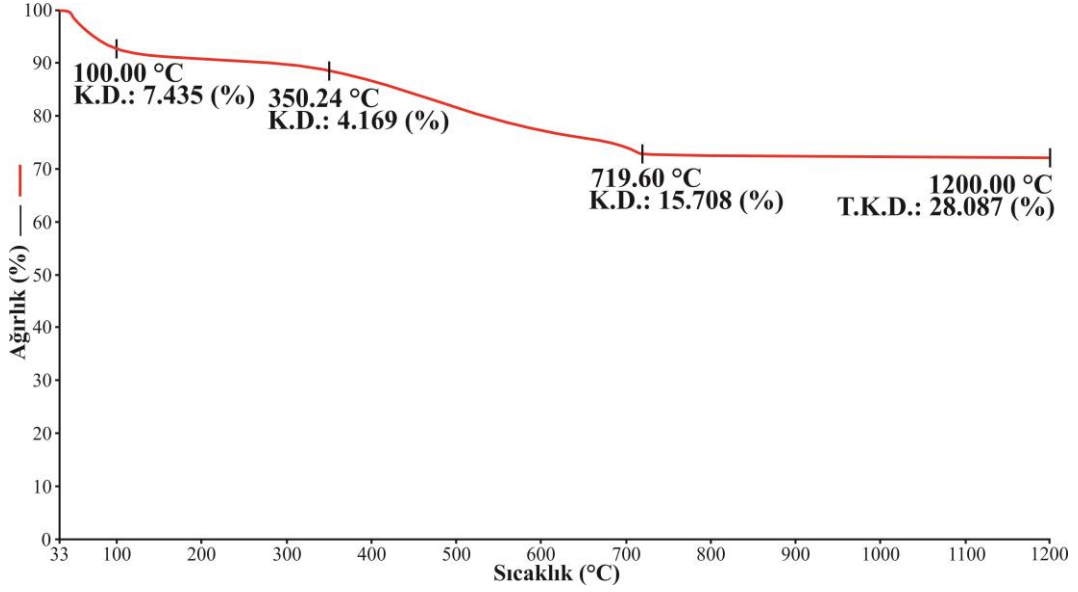
Şekil 7.6: Pİ-1 örneğine ait DTA eğrisi (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi).

Şekil 7.6’da verilen Pİ-1 örneğine ait diğer bir DTA eğrisi incelendiğinde 33-100 °C arasında kütle değişimi % 10.620; 100-357.04 °C arasında kütle değişimi % 4.580; 357.04-580.24 °C arasında kütle değişimi % 12.176; 1200 °C’de ise toplam kütle değişimi % 30.309 olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.7: ŞA-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi).

ŞA-1 örneğine ait DTA/TG eğrileri incelendiğinde 44.66-127.38 °C arasında kütle değişimi % 14.284; 399.13-662.86 °C arasında kütle değişiminin % 7.751; 1183.00 °C’de ise toplam kütle değişiminin % 77.735 olduğu tespit edilmiştir. 85.51 °C’de görülen endotermik pik adsorbe su kaybını, daha sonra 490 °C civarında gözlenen endotermik pik kristal su kaybını göstermektedir (Şekil 7.7).



**Şekil 7.8:** ŞA-1 örneğine ait DTA eğrisi (K.D.: kütle değişimi, T.K.D.: toplam kütle değişimi).

Şekil 7.8’da verilen ŞA-1 örneğine ait diğer bir DTA eğrisi incelendiğinde 33-100 °C arasında kütle değişimi % 7.435; 100-350.24 °C arasında kütle değişimi % 4.169; 350.24-719.60 °C arasında kütle değişimi % 15.708; 1200 °C’de ise toplam kütle değişimi % 28.087 olarak belirlenmiştir.

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

İnceleme alanındaki kömüraltı killerin XRD çalışmaları sonucunda kil bileşenleri dioktaedral simektit (montmorillonit), kaolinit, illit, illit/simektit, klorit iken, kil dışı bileşenler ise feldspat, mika, kuvars, siderit, kalsit, grafit mineralleridir.

Bölgedeki kömüraltı killerin mineral bileşimindeki kaolinitler, havzadaki volkanik malzemelerin turba ortamında asit sularla alterasyona uğrayarak oluştuğunu düşündürmektedir. Dioktaedral simektitler olan montmorillonitler ise kömür oluşumu sırasında bataklık ortamının bazikleştiğini göstermektedir. Çalışma alanındaki kömüraltı killerde yoğun miktarda bulunan illitler ise diyajenetik koşullar altında simektitlerden (montmorillonit) itibaren gelişmiş olmalıdır. Kömüraltı killeri içerisindeki feldspatlar, anakayadaki ayrışmanın tamamıyla gerçekleşmediğini göstermektedir. Kalsit, siderit gibi örneklerde az bulunan mineraller ise ortamda karbonatların varlığını temsil etmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde montmorillonitler tipik kıvrımlı ve yapraksı şekilde, kaolinitler küçük kristaller halinde tipik altıgen formda, illitler ise tipik lata şekilli olarak görünmektedir.

İnfrared spektroskopisi incelemelerinde montmorillonit (dioktaedral simektit), illit, kaolinit, klorit, kuvars ve kalsit mineralleri tespit edilmiştir.

Kömüraltı killerin kimyasal analizler ile belirlenen  $Al_2O_3$  değerleri % 14.74-16.52 değerleri arasında değişmektedir. Bu değerler Dünya'daki yaklaşık aynı dönemde oluşan kömüraltı killeri (örn; tonştayn, bağlama kili) oluşumlarıyla karşılaştırılmıştır. Malkara bölgesindeki kömüraltı killerin  $Al_2O_3$  ortalama değeri % 15.46 iken, Amerika'da % 28.40, İngiltere'de % 27.28, Fransa'da % 22.04, Almanya'da % 23.33, Portekiz'de % 27.82 ve Ukrayna'da % 25.7 ortalama değerlerindedir. Bu bilgilere göre Malkara bölgesindeki kömüraltı killerin  $Al_2O_3$  ortalama değeri kıyaslanan diğer ülkelere göre düşük değerlere sahiptir.

Malkara bölgesindeki kömüraltı killerin mineralojik ve jeokimyasal incelemesi ilk kez bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla bundan sonra, bölgede yapılacak bu tip çalışmalara bir kaynak niteliği taşımaktadır. Bölgede ekonomik olarak değerlendirilmeyen bu kömüraltı killerin daha ayrıntılı teknolojik testlerinin yapılarak hammadde olarak kullanım alanlarının belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca bu çalışmanın, kömüraltı killerin kökeninin belirlenmesine yönelik yapılabilecek çalışmalara öncülük yapabilecektir.

## 9. KAYNAKLAR

Akartuna, M. (1953). Çatalca-Karacaköy bölgesinin jeolojisi. *İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Monografileri*, 13, 88 s.

Akyol, E. ve Akgün, F. (1995). Trakya karasal Tersiyer’inde yaş tayinleri. *Trakya Havzası Jeolojisi Sempozyumu (Lüleburgaz-Kırklareli)*, Bildiri Özleri, s. 18.

Alişan, C. ve Gerhard, J. E. (1987). Kuzey Trakya havzasında açılan üç kuyunun palinostratigrafisi ve kaynak kaya özellikleri. *Türkiye 7. Petrol Kongresi Bildiriler Kitabı*, 461-474.

Alişan, C. (1985). Trakya “I” Bölgesi’nde Umurca-1, Kaynarca-1, Delen-1 kuyularında kesilen formasyonların palinostratigrafisi ve çökelme ortamlarının değerlendirilmesi. TPAO Araştırma Grubu Arşivi, Rapor No: 386 (yayımlanmamış), Ankara, 60 s.

Alonso, O. E. and Brime, C. (1990). Mineralogy, geochemistry and origin of the underclays of the central coal basin, Asturias, Spain. *Clays and Clay Minerals*, 38 (3), 265-276.

Andrejkovičová, S., Janotka, I., and Komadel, P. (2008). Evaluation of geotechnical properties of bentonite from Lieskovec deposit, Slovakia. *Applied Clay Science*, 38 (3-4), 297-303.

Ayari, F., Srasra, E. ve Trabelsi-Ayadi, M. (2005). Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, 185 (1-3), 391-397.

Bailey, S. W. (1980a). Structure of layer silicates. (eds: G. W. Brindley and G. Brown), *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, London: Mineralogical Society Monograph No. 5, 1-124.

Bailey, S. W. (1980b). Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, 65, 1-7.



Barrabé, L. and Feys, R. (1965). *Géologie du charbon et des bassins houillers*. Paris: Masson et Cie.

Barshad, I. (1965). Thermal Analysis Techniques for Mineral Identification and Mineralogical Composition. (ed: C. A. Black), *Methods of Soil Analysis, Part I, Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling, Agronomy Monograph 9*, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 699-742.

Batı, Z. ve Siyako, M. (2005). Hisarlıdağ formasyonunun stratigrafisi. TPAO Araştırma Daire Başkanlığı Arşivi, Rapor No: 2974 (yayımlanmamış), Ankara, 7 s.

Batı, Z., Alişan, C., Ediger, V. Ş., Teymur, S., Akça, N., Sancay, H., Ertuğ, K., Kirici, S., Erenler, M. ve Aköz, Ö. (2002). Kuzey Trakya havzasının palinomorf, foraminifer ve nannoplankton biyostratigrafisi. *Türkiye Stratigrafi Komitesi Çalıştayı (30-31 Mayıs 2002)*. Trakya Bölgesi'nin Litostratigrafi Adlamaları, Özler, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara: s. 14.

Batı, Z. (1996). Palynostratigraphy and coal petrography of the Upper Oligocene lignites of the Northern Thrace Basin, NW Turkey. Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 341 s.

Batı, Z., Erk, S., ve Akça, N. (1993). Trakya Havzası Tersiyer birimlerinin palinomorf, foraminifer ve nannoplankton biyostratigrafisi. TPAO Araştırma Grubu Arşivi, Rapor No: 1947 (yayımlanmamış), Ankara, 92 s.

Beer, H. and Wright, J. A. (1960). Stratigraphy of the Ganosdağ, Korudağ and Keşan Hills, District I (Thrace). TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 736 (yayımlanmamış), Ankara, 42 s.

Bell, F. G. (2004). *Engineering Geology and Construction*. London: Taylor and Francis 1th Edition.

Bischof, G. (1863). Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, Erster Band, Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Bonn: Adolph Marcus.

Boer, N. P. (1954). Report on a geological reconnaissance in Turkish Thrace. September, December G.A. 25373.

Bohor, B. F. and Triplehorn, D. M. (1993). Tonstein: Altered volcanic ash layers in coal bearing sequences. *Geological Society of America*, Special Paper No: 285.

Brindley, G. W. (1980). Order-disorder in clay mineral structures. (eds: G. W. Brindley and G. Brown), *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, London: Mineralogical Society Monograph No. 5, 125-195.

Brindley, G. W. and Brown, G. (1980). *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, London: Mineralogical Society Monograph No. 5, 305-360.

Brown, G. and Brindley, G. W. (1980). X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. (eds: G. W. Brindley and G. Brown), *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, London: Mineralogical Society Monograph No. 5, 305-360.

Burger, K., Zhou, Y. and Ren, Y. (2002). Petrography and geochemistry of tonsteins from the 4<sup>th</sup> member of the Upper Triassic Xujiahe formation in southern Sichuan Province, China. *International Journal of Coal Geology*, 49 (1), 1-17.

Burger, K. (1990). Vulkanogene Glasscherben-Relikte in Kohlentonsteinen des Saar-Lothringer Oberkarbons sowie Herkunft und Menge der Pyroklastika. *International Journal of Earth Sciences (in Geologische Rundschau, 8d. 79, Stuttgart, Heft 3)*, 79 (3), 659-691.

Burger, K., Eckhard, F. J. and Stadler, G. (1962). Zur Nomenklatur und Verbreitung der Kaolin-Kohlentonsteine im Ruhrkarbon. *Fortschr. Geol. Rheinld. Westfal.*, 3, 525-540.

Carroll, D. (1970). *Clay Minerals: A Guide to Their X-ray Identification*. Colorado: The Geological Society of America, Special Paper No: 126.

Chukanov, N. V. (2014). *Infrared Spectra of Mineral Species*. New York: Springer (Extended Library, Volume 1).

Cuff, Y. H. (1996). *Ceramic Technology for Potters and Sculptors*. University of Pennsylvania Press.

Çağlayan, M. A. ve Yurtsever, A. (1998). *1:100.000 ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları, Burgaz-A3, Edirne-B2 ve B3; Burgaz-A4 ve Kırklareli-B4; Kırklareli-B5 ve B6; Kırklareli-C6 Paftaları, No:20, 21, 22, 23*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Çoban, F., Ece, Ö. I., Yavuz, O. and Özdamar, Ş. (2002). Petrogenesis of volcanic rocks and clay mineralogy and genesis of underclays, Şile Region, İstanbul, Turkey. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 178 (1), 1-25.

Çoban, F., Özdamar, Ş. and Yavuz, O. (1999). Clay Mineralogy of Underclays around Avcıköru-Domalı-Sofular (Şile) Region, Turkey. (ed: I. Lakatos) *Challenges of an Interdisciplinary Science, Progress in Mining and Oilfield Chemistry*, Akadémiai Kiadó, Budapest (Hungary), 1, 259-264.

Çoban, F. (1990). Zonguldak Havzası Güneybatısında Kil Mineralojisi İncelemeleri. *Türkiye 7. Kömür Kongresi Kitabı*, Zonguldak: 297-306.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1962). “Montmorillonite group (Smectites)”. *Sheet Silicates, Rock-Forming Minerals, Vol. 3*, London: Wiley, 226-245.

Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M. and Salucci, F. (2003). Influence of Mineralogy and Particle Size on the Technological Properties of Ball Clays for Porcelainized Stoneware Tiles. *Tile & Brick International*, 20 (2), 2-11.

D.P.T. (1995). Seramik – Refrakter – Cam Hammaddeleri. D.P.T., VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, No: 477, Ankara.

Duman, T. M., Keçer, M., Ateş, Ş., Emre, Ö., Gedik, İ., Karakaya, F., Durmaz, S., Olgun, Ş., Şahin, H ve Gökmenoğlu, O. (2004). *İstanbul metropolü batısındaki (Küçükçekmece-Silivri-Çatalca yöresi) kentsel gelişme alanlarının yer bilim verileri*. Özel Yayın Serisi-3, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.

Ece, Ö. I. (1987). Petrology of the Desmoinesian Excello Black Shale of the Midcontinent Region of the United States. *Clays and Clay Minerals*, 35 (4), 262-270.

Ediger, V. Ş. ve Alişan, C. (1989). Tertiary fungal and algal palynomorph biostratigraphy of the northern Thrace basin, Turkey. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 58, 139-161.

Ediger, V. Ş. (1988). Biga yarımadasındaki kömürlü birimlerden alınan örneklerin palinolojik analizi. TPAO Araştırma Merkezi Grubu Arşivi, Rapor No: 809 (yayımlanmamış), Ankara.

Ercan, T., Türkecan, A., Guillou, H., Satır, M., Sevin, D. ve Şaroğlu, F. (1998). Marmara Denizi çevresindeki Tersiyer volkanizmasının özellikleri. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 120, 199-221.

Erhart, H. (1956). *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*. Paris: Masson et Compagnie.

Eslinger, E. and Pevear, D. R. (1988). *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*. SEPM Short Course Notes No. 22, Tulsa: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.

Esso Standard (1960). I sayılı Marmara petrol bölgesi AR/EST/105, 106, 108 ve 109 hak sıra numaralı sahalara ait terk raporu. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 1031 (yayımlanmamış), Ankara.

Fahrenholtz, W. G. (2008). Clays. (eds: J. F. Shackelford and R. H. Doremus), *Ceramic and Glass Materials, Structure, Properties and Processing*, Springer: 111-133.

Farmer, V. C. (1974). Layer silicate. (ed: V. C. Farmer), *Infrared Spectra of Minerals*, London: Mineralogical Society Monograph No. 4, 331-363.

Farmer, V. C. and Russell, J. D. (1967). Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays and Clay Minerals*, 15, 121-142.

Francis, W. (1961). *Coal: Its formation and composition, 2nd Edition*. London: Edward Arnold Ltd.

Gerhard, J. E. ve Alişan, C. (1987). Palynostratigraphy, Paleoecology, and visual organic geochemistry Turgutbey-2, Değirmencik-3 and Pancarköy-1, Thrace Basin, Turkey. TPAO Araştırma Merkezi Grubu Arşivi, Rapor No: 983 (yayımlanmamış), Ankara, 33 s.

Gök, S. (1985). Kil Mineralleri ve Killerin Jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Endüstriyel Hammaddeler Daire Başkanlığı, 43.

Gökçen, N. (1973). Etude paleontologique (Ostracodes) et stratigraphique de niveaux du Paleogene du Sud-Est de la Thrace. *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayını*, No:147, 101 s.

Gökçen, L. S. (1967). Keşan bölgesinde Eosen-Oligosen sedimantasyonu, Güneybatı Türkiye Trakyası. *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi*, 69, 1-10.

Görür, N. ve Okay, A. İ. (1996). Fore-arc origin of the Thrace basin, northwest Turkey. *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 85 (4), 662-668.

Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy*. New York: Mc Graw Hill.

Gücüm, A. H. ve Işık, İ. (1997). Akpınar yöresi üst kömüraltı sideritli killerinin seramik sektöründe kullanım olanaklarının araştırılması. (ed: İ. Işık), *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu (24-27 Eylül 1997)*, Bildiri Özleri, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 327-336.

Gündüz, T. (1993). *İnstrumental Analiz*. Ankara: Bilge Yayıncılık.

Hodson, F. (1927). The origin of bedded Pennsylvanian fire clays in the United States. *Journal of American Ceramic Society*, 10 (9), 721-746.

Hoehne, K. (1954). Zur Ausbildung und Genese der Kohlentonsteine im Ruhrkarbon. *Chemie der Erde*, 17 (1), 6-28.

Holmes, A. W. (1961). A stratigraphic review of Thrace. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 368 (yayımlanmamış), Ankara.

Huddle, J. W. and Patterson S. H. (1961). Origin of Pennsylvanian underclay and related seat rocks. *Geological Society of America Bulletin*, 72 (11), 1643-1660.

İmik, M. (1988). *1:100.000 ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi, Edirne-C2 ve C3 Paftaları*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Jung, J. (1969). *Précis de Pétrographie*. Paris: Masson et Compagnie.

Karakaya, M. Ç. (2006). *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*. Ankara: Bizim Büro Basımevi.

Karakaya, M. Ç. (1991). İlgin (Konya) kömürlerinin tabanında bulunan killerin kökeni. A. *Suat Erk Jeoloji Sempozyumu (2-5 Eylül 1991)*, Bildiri Özleri, Tübitak Yayınları, Ankara, 138.

Kasar, S. (1987). Edirne-Kırklareli-Saray (Kuzey Trakya) bölgesinin jeolojisi. *Türkiye 7. Petrol Kongresi Tebliğler Kitabı*, 281-291.

Kasar, S. ve Eren A. (1986). Kırklareli-Saray-Kıyıköy bölgesinin jeolojisi. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 2208 (yayımlanmamış), Ankara, 45 s.

Kasar, S., Bürkan, K., Siyako, M. ve Demir, O. (1983). Tekirdağ-Şarköy-Keşan-Enez bölgesinin jeolojisi ve hidrokarbon olanakları. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 1771 (yayımlanmamış), Ankara, 71 s.

Keller, W. D. (1981). The sedimentology of flint clay. *Journal of Sedimentary Petrology (Journal of Sedimentary Research (SEPM))*, 51 (1), 233-243.

Keller, W. D. (1968). Flint clay and flint-clay facies. *Clays and Clay Minerals*. 16 (2), 113-128.

Keller, W. D. (1961). *The Common Rocks and Minerals of Missouri*. Columbia, Missouri: University of Missouri Press.

Kellog, H. E. (1973). Geology and petroleum prospects Gulf of Saros and vicinity southwestern Thrace. Ashland Oil of Turkey, Inc. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 902 (yayımlanmamış), Ankara.

Kemper, E. (1961). The Kırklareli Limestone (Upper Eocene) of the northern basin rim. G. Deilman Bergbau GMBH jeolojik raporu, T37.

Keskin, C. (1974). Kuzey Trakya Havzası'nın stratigrafisi. *Türkiye 2. Petrol Kongresi Tebliğleri Kitabı*, 137-163.

Koop, K. O., Pavoni, N. ve Schindler, C. (1969). *Geologie Thrakiens IV: Das Ergene-Becken*. Geologisches Jahrbuch / Beihefte 76, Hannover: Bundesanst. f. Bodenforschung.

Lebküchner, R. F. (1974). Orta Trakya Oligoseninin Jeolojisi Hakkında. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 83, 1-29.

Ledoux, R. L. and White, J. L. (1964). Infrared study of selective deuteration of kaolinite and halloysite at room temperature. *Science*, 145, 47-49.

Liu, Q., Spears, D. A., Zhang, P. and Xu, H. (2001). The origin of kaolinite-rich rocks associated with coal measures in China. *Clay Minerals*, 36 (3), 389-402.

Lombard, A. (1956). *Géologie sédimentaire – Les séries marines*. Paris: Masson et Compagnie.

Loughnan, F. C. (1978). Flint clays, tonsteins and the kaolinite clayrock facies. *Clay Minerals*, 13, 387-400.

MacKenzie, R. C. and Caillère, S. (1975). The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils. (ed: J. E. Gieseking), *Soil Components, Vol 2: Inorganic Components*, New York: Springer-Verlag, 529-571.

MacKenzie, R. C. (1970). Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets. (ed: R. C. MacKenzie), *Differential Thermal Analysis, Vol I*, London: Academic Press, 497-537.

Madejová, J., Janek, M., Komadel, P., Herbert, H. -J. ve Moog, H. C. (2002). FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. *Applied Clay Science*, 20 (6), 255-271.

Madejová, J., Komadel, P., Čičel, B. (1992). Infrared spectra of some Czech and Slovak smectites and their correlation with structural formulas. *Geologica Carpathica Clays Series*, 1, 9-12.

Malik, A. ve Nafiz, H. (1933). Küçükçekmece fosil fıkralı hayvanlar mecmuası. *İstanbul Darülfünunu Fen Fakültesi Mecmuası*, 9, 1503-1619.

Merritt, R. A. (1990). Coal Resources of the Susitna Lowland, Alaska. State of Alaska, Department of Natural Resources, Division of Geological and Geophysical Surveys, 181 pp.

Moore, D. M. and Reynolds, R. C. (1997). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York: Oxford University Press (2nd Edition).

Nakoman, E. (1971). *Kömür*. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Eğitim Serisi No. 8, Ankara: MTA Enstitüsü Matbaası.

Norton, F. H. (1970). *Fine Ceramics*. New York: McGraw Hill.



N. V. Turkse Shell (1972). I nolu Marmara petrol bölgesinde AR/NTS/832, 833, 835, 836, 997, 998 hak sıra no'lu arama ruhsatlarına ait terk raporu. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 769, Ankara.

O'Brien, N. R. (1964). Origin of Pennsylvanian underclays in the Illinois basin. *Geological Society of America Bulletin*, 75, 9, 823-832.

Ozansoy, F. (1962). Doğu Trakya Alt Oligosen Antrakoterienleri. *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi*, 58, 85-96.

Özdamar, Ş. (1998). Avcıkoru-Domalı-Sofular Yöresi (Şile-İstanbul) Kömüraltı Killerinin Mineralojik İncelemesi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 117 s (yayımlanmamış).

Pauling, L. (1930). The structure of micas and related minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 16 (2), 123-129.

Peterson, E. and Swaffield, R. (1987). Thermal Analysis. (ed: M. J. Wilson), *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, London: Chapman & Hall, 99-132.

Price, N. B. and Duff, P. McL. D. (1969). Mineralogy and chemistry of tonsteins from Carboniferous sequences in Great Britain. *Sedimentology*, 13 (1-2), 45-69.

Reeves, G. M., Sims, I. and Cripps, J. C. (2006). *Clay Materials Used in Construction*. No: 21, London: Geological Society of London, Engineering Geology Special Publications.

Rimmer, D. D. (1982). Origin of an underclay as revealed by vertical variations in mineralogy and chemistry. *Clays and Clay Minerals*, 30 (6), 422-430.

Russell, J. D. and Fraser, A. R. (1994). Infrared Methods. (ed: M. J. Wilson), *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, London: Chapman and Hall, 11-67.

Saner, S. (1985). Saros Körfezi dolayının çökelme istifleri ve tektonik yerleşimi, Kuzeydoğu Ege Denizi, Türkiye. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 28, 1-10.

Saraç, G. (1987). Kuzey Trakya bölgesinde Edirne-Kırklareli, Saray-Çorlu-Uzunköprü-Dereikebir yörelerinin memeli paleofaunası. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 110 s.

Sayar, C. (1992). *Biyostratigrafi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, No: 1484.

Sayar, C. (1989). İstanbul ve çevresi Neojen çökelleri ve Paratetis içindeki konumu. *İTÜ Maden Fakültesi 35. Yıl Sempozyumu Kitabı*, 250-266.

Schultz, L. G. (1958). Petrology of underclays. *Geological Society of America Bulletin*, 69 (4), 363-402.

Senkayi, A. L., Dixon, J. B., Hossner, L. R., Abder-Ruhman, M. and Fanning, D.S. (1984) Mineralogy and Genetic Relationships of Tonstein, Bentonite, and Lignitic Strata in the Eocene Yegua Formation of East-Central Texas. *Clays and Clay Minerals*, 32 (4), 259-271.

Siddaiah, N. S. and Kumar, K. (2007). Tonstein (volcanic ash) from Late Paleocene-Middle Eocene sediments of the NW Himalaya and its significance for the timing of the India-Asia collision. *Cambridge Journal, Geological Magazine*, Cambridge University Press, 143 (01).

Siyako, M. (2006a). Trakya Havzası Tersiyer Kaya Birimleri. *Trakya Bölgesi Litostratigrafi Birimleri*, Stratigrafi Komitesi Litostratigrafi Birimleri Serisi – 2, Ankara: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 43-77.

Siyako, M. (2006b). Trakya Havzası'nın "Linyitli Kumtaşları". *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 132, 63-73.

Siyako, M. (2002). Trakya ve yakın çevresinin Tersiyer litostratigrafisi. *Türkiye Stratigrafi Komitesi Çalıştayı (30-31 Mayıs 2002)*. Trakya Bölgesi'nin Litostratigrafi Adlamaları, Özler, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara: s. 4.

Siyako, M. ve Kasar, S. (1985). Edirne-Lalapaşa-Kırklareli bölgesinin jeolojisi. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 2062 (yayımlanmamış), Ankara, 78 s.

Smykatz-Kloss, W. (1974). Sheet Silicates. *Differential Thermal Analysis: Applications and Results in Mineralogy, Minerals and Rocks*, Springer-Verlag, 64-65.

Spears, D. A. (1970). A kaolinite mudstone (tonstein) in the British coal measures. *Journal of Sedimentary Petrology (Journal of Sedimentary Research (SEPM))*, 40 (1), 386-394.

Stumm, W. and Morgan J. J. (1981). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. New York: Wiley.

Sümengen, M. ve Terlemez, İ. (1991). Güneybatı Trakya yöresi Eosen çökellerinin stratigrafisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 113, 17-30.

Sümengen, M., Terlemez, İ., Şentürk, K., Karaköse, C., Erkan, E. N., Ünay, E., Gürbüz, M. ve Atalay, Z. (1987). Gelibolu Yarımadası ve güneybatı Trakya Tersiyer havzasının stratigrafisi, sedimantolojisi ve tektoniği. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No: 8218, Ankara.

Şensoy, S., Demircan, M., Ulupınar, Y. ve Balta, İ. (2008). Türkiye İklimi. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Şentürk, K., Sümengen, M., Terlemez, İ. ve Karaköse, C. (1998). *1:100.000 ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları, Çanakkale D-3 Paftası, No:63*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Şentürk, K. ve Karaköse, C. (1998). *1:100.000 ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları, Çanakkale D-2 Paftası, No:62*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Şentürk, K. ve Karaköse, C. (1987). Çanakkale Boğazı ve dolayının jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No: 371 (yayımlanmamış), Ankara, 207 s.

Tan, K. H. and Hajek, B. F. (1977). Thermal analysis of soils. (eds: J. B. Dixon, S. B. Weed, J.A. Kittrick, M. H. Milford and J. L. White), *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, WI, 865-884.

Ternek, Z. (1949). Geological Study of the Region of Keşan-Korudağ. Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi*, İstanbul, 79 s.

Turgut, S. and Eseller, G. (2000). Sequence stratigraphy, tectonics and depositional history in Eastern Thrace Basin, NW Turkey. *Marine and Petroleum Geology*, 17, 61-100.

Turgut, S., Türkaslan, M. ve Perinçek, D. (1991). Evolution of the Thrace sedimentary basin and its hydrocarbon prospectivity. (ed: A. M. Spencer), *Generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons*. Special Publication of European Association of Petroleum Geoscientists, 1, 415-437.

Turgut, S., Siyako, M. ve Dilki, A. (1983). Trakya havzasının jeolojisi ve hidrokarbon olanakları. *Türkiye Jeoloji Kongresi Bülteni*, 4, 35-46.

Türkecan, A. ve Yurtsever, A. (2002). *İstanbul Paftası, 1:500.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası Serisi*. Maden Tetkik ve Arama Müdürlüğü, Ankara.

Türkmenoğlu, A. G. and Işık-Yavuz, N. (2008). Mineralogy, chemistry and potential utilization of clays from coal deposits in the Kütahya province, Western Turkey. *Applied Clay Science*, 42, 63-73.

Umut, M. (1988a). *1:100.000 ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi, Kırklareli C-5 Paftası ve İzahnamesi*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Umut, M. (1988b). *1:100.000 ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi, Kırklareli C-4 Paftası ve İzahnamesi*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Umut, M., İmik, M., Kurt, Z., Özcan, İ., Ateş, M., Karabıyıkoglu, M. ve Saraç, G. (1984). Edirne İli-Kırklareli İli-Lüleburgaz (Kırklareli İli)-Uzunköprü (Edirne İli) civarının jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No: 7604 (yayımlanmamış), Ankara, 42 s.

Umut, M., İmik, M., Kurt, Z., Özcan, İ., Sarıkaya, H. ve Saraç, G. (1983). Tekirdağ, Silivri (İstanbul), Pınarhisar alanının jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No: 7349 (yayımlanmamış), Ankara.

Ünal, O. T. (1967). Trakya jeolojisi ve petrol imkanları. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 391 (yayımlanmamış), Ankara, 80 s.

Ünal, G. (2010). *Kömür Jeolojisi*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Eğitim Serisi-41, 59-68.

Üzer, N. ve Türk, Y. (1988). Zonguldak-Kilimli-Karadon şiferton yatağı maden jeolojisi raporu. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No: 2014.

Van Der Marel, H. W. and Beutelspacher, H. (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures*. Amsterdam: Elsevier.

White, J. L. (1971). Interpretation of infrared spectra of soil minerals. *Soil Science*, 112, 22-31.

Wilson, I. R. (1998). The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. *Cerâmica*, 44 (287-288), 88-117.

Wilson, M. J. (1987). *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Glasgow: Blackie.

Worrall, W. E. (1986). *Clay and Ceramic Raw Materials, Second Edition*. Elsevier Applied Science Publishers.

Yalçın, H., Bozkaya, Ö. ve Tetiker, S. (2005). Kangal kömür yatağının kil mineralojisi ve jeokimyası. (eds: T. Yakuboğlu, M. Açlan ve O. Köse), *XII. Ulusal Kil Sempozyumu (5-9 Eylül 2005)*, Bildiri Özleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 16-31.

Yalçın, H. ve Karşı, Ş. (1998). Dodurga (Çorum) kömür havzasında karbonat ve smektit minerallerinin kökeni ve diyajenetik evrimi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 41 (2), 95-108.

Yanık, G. (1997). Seyitömer (Kütahya) Kömür Havzası Killerinin Jeolojisi, Mineralojisi ve Seramik Endüstrisindeki Kullanım Olanakları. Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Kütahya, 47 s.

Yazman, M., Batı, Z., İztan, Y. H., Yılmaz, M., Özdemir, İ. ve Sayılı, A. (2000). Kuzey Ege off-shore'unun (Saros-Edremit Körfezi arası) jeolojisi ve prospektivitesi. TPAO Arama Grubu Arşivi, Rapor No: 4109 (yayımlanmamış), Ankara, 80 s.