

**TÜRKİYE'DEKİ FARKLI SEPIYOLİT-
PALİGORSKİT OLUŞUMLARININ KÖKENİ VE
DİYAJENETİK EVRİMİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ekonomik Jeoloji Anabilim Dalı

Ünal ÖZBAŞ

Aralık, 2008

İZMİR

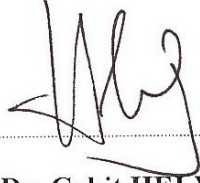
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ÜNAL ÖZBAŞ, tarafından PROF. DR. REZAN BİRSOY yönetiminde hazırlanan “TÜRKİYE’DEKİ FARKLI SEPIYOLİT-PALİGORSKİT OLUŞUMLARININ KÖKENİ VE DİYAJENETİK EVRİMİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Rezan BİRSOY

Yönetici



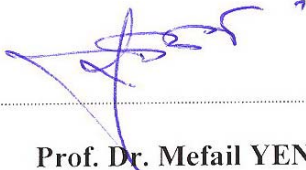
Prof. Dr. Cahit HELVACI

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Prof. Dr. Kadir YURDAKOÇ

Tez İzleme Komitesi Üyesi

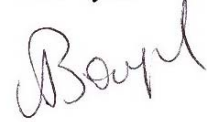


Prof. Dr. Mefail YENİYOL

Jüri Üyesi

Yard. Doç. Dr. Alev BAYKAL

Jüri Üyesi



Prof.Dr. Cahit HELVACI
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımın her aşamasında hiçbir desteğini esirgemeyen rehberliği, sabrı ve verdiği değerli bilgilerle tezi tamamlamamı sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Rezan Birsoy'a sonsuz teşekkür borçluyum.

Arazi çalışmalarım esnasında gittiğim her bölgede Jandarma kuvvetlerinin desteğini sağlayarak daha güvenli çalışmamı sağlayan eniştem Binbaşı Habib Kaya'ya ve çalışmaların bir kısmında bana eşlik eden eski öğrencimiz Seçkin Bekeç'e,

X-ışını difraktometre ve taramalı elektron mikroskop çalışmalarını Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirmemde büyük kolaylıklar sağlayan Yüksek Mühendis Doğan Alaygut ve analizleri titizlikle gerçekleştiren Kimya Teknisyeni Turgay Çelik'e,

Çalışmaları başından sonuna kadar takip eden ve yorumlarıyla çalışmalarına yön veren Tez izleme komite üyeleri Sayın Prof. Dr. Cahit Helvacı ve Prof. Dr. Kadir Yurdakoç'a ve değerli katkılarından dolayı jüri üyesi Prof Dr. Mefail Yeniyol'a,

Yeraltısuyu analizlerinin değerlendirilmesi esnasında yardımını esirgemeyen Araş.Gör. Dr. Melis Somay'a ve her aşamada desteğini esirgemeyen oda arkadaşım Araş.Gör. Dr. Yeşim Yücel Öztürk'e,

Birbirimizi her koşulda desteklediğimiz tüm asistan arkadaşlarıma, bilgilerini bizden esirgemeyen bütün hocalarıma ve tez yazımı süresince sonsuz sabrı ve desteğiyle yanımda olan Ünzile Açıkgöz'e teşekkür ederim.

Tez çalışması sırasında olduğu gibi, hayatımın her aşamasında madi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler ediyorum. Bu tezi, doktora süresi içerisinde kaybettiğimiz dedem Ahmet Özbaş'a ve ailemize katılan yeğenlerim Yağmur ve Nehir Kaya'ya ithaf ediyorum.

Ünal ÖZBAŞ

TÜRKİYE'DEKİ SEPIYOLİT-PALİGORSKİT OLUŞUMLARININ KÖKENİ VE DİYAJENETİK EVRİMİ

ÖZ

Türkiye'de yaygın olarak bulunan sepiyolit-paligorskit oluşumlarından birbirinden farklı oluşum ortam ve koşullarına sahip Eskişehir-Sarısu, Konya-Yunak, Sivrihisar-İlyaspaşa, Sivas-Çetinkaya ve Malatya-Hekimhan bölgelerindeki oluşumlar mineralojik ve jeokimyasal olarak incelenmiştir.

Eskişehir-Sarısu bölgesindeki lületaşı olarak da bilinen yumrulu sepiyolitler magnezit çakıllarının diyajenetik dönüşümü ve çakıлтаşı çimentosunda gözeneklerdeki çözültiden kristalleşerek oluşurlar. Konya-Yunak bölgesinde de oluşum şekli açısından benzerlikler sunan sepiyolit yumruları farklı olarak çakıлтаşlarının matrisinde önemli miktarda paligorskit içerirler. Detritik minerallerin ve karbonatların üzerini saran ağörgülü paligorskitler gözeneklerdeki çözültiden kristalleşerek oluşmuşlardır.

Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesinde (Eskişehir) sepiyolitler küçük playa göllerinin bataklık ortamında sepiyolitli dolomit tabakaları arasında çökelmiştir. Organik maddece zengin kahverengi-siyah sepiyolitler, bej ve beyaz dolomitik sepiyolitler değişen oranlarda sepiyolit minerali içerirler. Dolomitleri ve organik maddelerle birlikte bulunan ağsı yapıdaki sepiyolit lifleri oluşumun ana mekanizmasının sudan direk kristalleşerek oluştuğunu göstermektedir.

Sivas-Çetinkaya bölgesinde yaygın parajenez smektit, paligorskit ve eşlik eden karbonat (dolomit, kalsit) minerallerinden oluşur. Paligorskitler çözültiden kristalleşerek ve smektitlerden dönüşerek oluşurken, smektitler karbonatlarla birlikte çözültiden kristalleşerek oluşmuşlardır. Çalışma alanının doğusunda ve alt seviyelerde sepiyolit minerali de parajeneze katılmaktadır.

Üst Kretase-Tersiyer yaşlı denizel Hekimhan (Malatya) havzasında sepiyolit ve paligorskitler bir arada veya ayrı ayrı bulunurlar. Killi karbonatlı kayaçların oluşturduğu düzenli istifin her seviyesinde paligorskit minerali bulunurken, dolomit, kalsit, sepiyolit, smektit, jips, sölestin ve kuvars parajenezde değişen oranlarda yer alan diğer minerallerdir. Mineralojik incelemeler paligorskit ve sepiyolitın sudan direk kristalleşerek ve diyajenetik aşamada gözenek suyundan oluşmasının mümkün olduğunu göstermektedir.

Bölgelerdeki sepiyolit-paligorskit ve ilgili mineraller $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO-H_2O-CO_2-HCl$ sisteminde $\log (a_{Mg}^{2+}/a_{H^+}^2)$ ve $\log a_{H_4SiO_4}$ değişkenlerine göre farklı $\log (a_{Al}^{3+}/a_{H^+}^3)$ değerlerinde denge aktivite diyagramlarında değerlendirilmiştir. Sepiyolit ve paligorskit oluşumlarını etkileyen en önemli değişkenler ortamın pH'sı (alkalinitesi), alüminyum aktivitesi, silisyum aktivitesi ve ortamdaki karbonatın türü olarak belirlenmiştir. Özellikle alüminyum aktivitesi mineral parajenezini belirlemektedir. Bölgelerdeki yeraltı sularının bu diyagramlarla değerlendirilmesi şuan ki su-kayaç etkileşimini belirlemede ve ilerdeki diyajenetik evrim sürecine açıklık getirmektedir.

Çalışma alanlarındaki sepiyolit, paligorskit ve yeraltısuyu örneklerinin oksijen ve hidrojen izotop sonuçlarına göre bölgelerdeki sular meteorik kökenli ve bu minerallerle dengede ve etkileşimli sulardır. Parajenezde bulunan karbonat minerallerinin ^{18}O ve ^{13}C izotop sonuçları bölgelerdeki oluşum ortamlarının ve iklimsel koşulların belirlenmesinde oldukça önemli bilgiler sunmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Sepiyolit, paligorskit, aktivite diyagramları, duraylılık koşulları, oluşum mekanizmaları, köken, karbon, hidrojen, oksijen izotop

ORIGIN AND DIAGENETIC EVOLUTION OF SEPIOLITE-PALYGORSKITE FORMATIONS IN TURKEY

ABSTRACT

Sepiolite-palygorskite occurrences in Eskişehir-Sarısu, Konya-Yunak, Sivrihisar-İlyaspaşa, Sivas-Çetinkaya and Malatya-Hekimhan regions which have different formation environments and conditions from each other were investigated.

Sepiolites are formed by diagenetic transformation of magnesite pebbles and crystallization from pore waters in the cement of conglomerates. There are no opaline pebbles like in Konya-Yunak. Palygorskite formations in conglomerate cements are formed by crystallization from solution when the Al amount increases in groundwater locally.

Nodular sepiolites also known as meerschaum are formed by diagenetic transformation of magnesite pebbles and crystallization from pore waters in the cement of conglomerates in Eskişehir-Sarısu region. Sepiolite nodules in Konya-Yunak region exhibit the similar formation mechanism but conglomerates of this region contains significant amount of palygorskite in the matrix. Network like palygorskites coating detritic minerals and carbonates were formed by direct crystallization from solutions in the cement of conglomerates.

In the Sivrihisar-İlyaspaşa region (Eskişehir) sepiolites are deposited in swamp of the small playa lake between sepiolitic dolomite layers. Organic matter rich brown-black sepiolites, beige and white dolomitic sepiolites contain different amount of sepiolite minerals. The meshwork structure of the sepiolite fibers found with dolomite and organic materials shows the direct precipitation as the main mechanism of the formation.

Mineral assemblages in Sivas-Çetinkaya region are mainly smectite and palygorskite and associated carbonate minerals. Palygorskites are formed by crystallization from pore water and transformation of smectites. Smectites are formed by precipitation from water with carbonates. Sepiolite also found in the mineral paragenesis in the lower layer at the east of the study area.

Sepiolite and palygorskite are found together or separately in Upper Cretaceous-Tertiary marine Hekimhan basin (Malatya). Palygorskite exist in all levels of continuous sequence of clayey carbonaceous rocks associated with dolomite, calcite, sepiolite, smectite, gypsum, celestite and quartz. Mineralogic investigations show both direct crystallization and transformation of sepiolite, palygorskite from each other and dolomite in early diagenesis are possible formation mechanisms.

Sepiolite-palygorskite and related minerals and groundwaters were evaluated by equilibrium activity diagrams in the system of MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl with respect to $\log (a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ versus $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ at various $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3)$ values. The most important variables effecting the formations of sepiolite and palygorskite are pH (alkalinity) of the environment, aluminum activity, silica activity and type of the carbonate. Especially, aluminum activity determines the mineral assemblages.

According to the oxygen and hydrogen isotope results of the sepiolite, palygorskite and groundwater samples, the waters in the regions are meteoric in origin and in equilibrium with those minerals. ¹⁸O ve ¹³C isotope values of carbonate minerals found in the paragenesis give valuable informations to determine the formation environments and climates in the regions.

Key Words: Sepiolite, palygorskite, activity diagrams, stability conditions, formation mechanisms, origin, carbon, hydrogen, oxygen isotope.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Amaç ve Kapsam.....	1
1.2 Çalışma Alanları.....	2
1.3 Çalışma Yöntemleri.....	5
1.4 Önceki Çalışmalar	9
1.4.1 Sepiyolit-Paligorskit	9
1.4.1.1 Kristal Yapıları.....	11
1.4.1.2 Mineralojik Özellikleri.....	15
1.4.1.3 Fiziksel Özellikleri.....	16
1.4.1.4 Kullanım Alanları	16
1.4.2 Sepiyolit-Paligorskit Minerallerinin Oluşum Ortamları	19
1.4.3 Türkiye'deki Sepiyolit-Paligorskit Oluşumları	20
BÖLÜM İKİ - ÇALIŞMA ALANLARININ JEOLJİSİ VE STRATİGRAFİSİ	27
2.1 Sarısu (Türkmentokat) bölgesi	27
2.2 Yunak (Konya) Bölgesi	37
2.3 İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir) Bölgesi.....	49
2.4 Çetinkaya (Kangal-Sivas) bölgesi	60
2.5 Hekimhan (Malatya) Bölgesi	66

BÖLÜM ÜÇ - MİNERALOGİ	73
3.1 Giriş.....	73
3.2 Sarısu (Türkmentokat) bölgesi.....	78
3.2.1 X-ışın incelemeleri.....	78
3.2.2 SEM İncelemeleri	85
3.3 Yunak (Konya) Bölgesi	92
3.3.1 X-ışın incelemeleri.....	92
3.3.2 SEM İncelemeleri	100
3.4 İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir) Bölgesi.....	106
3.4.1 X-ışın incelemeleri.....	106
3.4.2 SEM İncelemeleri	111
3.5 Çetinkaya (Sivas) Bölgesi	116
3.5.1 X-ışın incelemeleri.....	116
3.5.2 SEM İncelemeleri	119
3.6 Hekimhan (Malatya) Bölgesi	121
3.6.1 X-ışın incelemeleri.....	121
3.6.2 SEM İncelemeleri	125
BÖLÜM DÖRT - JEOKİMYA.....	130
4.1 Giriş.....	130
4.2 Mineral jeokimyası	131
4.2.1 Eskişehir-Sarısu Bölgesi	131
4.2.2 Konya-Yunak Bölgesi.....	133

4.2.3 Sivrihisar-İlyaspaşa Bölgesi.....	135
4.2.4 Sivas-Çetinkaya Bölgesi	139
4.2.5 Malatya-Hekimhan Bölgesi	142
4.2.6 Kil Minerallerinin Yapısal Formülleri	144
4.3 Su Jeokimyası	148
4.3.1 Eskişehir- Sarısu Bölgesi	149
4.3.2 Konya-Yunak Bölgesi.....	153
4.3.3 Sivrihisar-İlyaspaşa Bölgesi.....	156
4.3.4 Sivas-Çetinkaya Bölgesi	159
4.3.5 Malatya-Hekimhan Bölgesi	162
4.3 Duraylı İzotop Jeokimyası	165
4.3.1 Giriş.....	165
4.3.2 Duraylı (kararlı) İzotoplar	165
4.3.3 Hidrojen ve Oksijen İzotopları.....	167
4.3.4 Yer altısuları Duraylı İzotop Jeokimyası	170
4.3.5 Karbonat Minerallerinde Duraylı İzotop Jeokimyası	174
4.3.6 Kil Minerallerinde Duraylı İzotop Jeokimyası	185
BÖLÜM BEŞ - DURAYLILIK DİYAGRAMLARI.....	188
5.1 Giriş	188
5.2 Duraylılık Koşulları.....	188
5.3 Aktivite diyagramlarının Çizilmesi	191
5.4 Aktivite diyagramları	193
BÖLÜM ALTI- TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	207
KAYNAKLAR	214

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Amaç ve Kapsam

Sepiyolit ve paligorskit grubu kil mineralleri endüstride birçok kullanım alanına sahip olmalarının yanında, oluştukları ortamın jeokimyasal ve iklimsel koşulları hakkında bilgi vermelerinden dolayı da oldukça önem taşırlar. Gerekli kimyasal koşullar sağlandığında farklı jeolojik ortamlarda oluşabilirler fakat doğada diğer kil mineralleri kadar yaygın olarak bulunmazlar.

Sepiyolit ve paligorskit mineralleri Türkiye’de birçok bölgede, birarada veya ayrı ayrı bulunmaktadır. Bu oluşumlardan, çakıldaşları içerisinde yumrulu sepiyolitlerin (lületaşı) olduğu Sarısu (Eskişehir); yumrulu sepiyolitlerle birlikte paligorskitin yaygın olarak bulunduğu Yunak (Konya); sedimanter sepiyolitlerin olduğu İlyaspaşa (Sivrihisar-Eskişehir); paligorskitin tek başına olduğu Çetinkaya (Sivas) ve sepiyolit ve paligorskitin denizel ortamda birlikte ve ayrı ayrı olduğu Hekimhan (Malatya) bölgeleri çalışma alanları olarak belirlenmiştir. Bu bölgeler sepiyolit ve paligorskit minerallerinin olduğu farklı jeolojik ortamlara sahip olmaları, farklı mineral topluluklarını içermeleri ve Türkiye’deki önemli yatakları oluşturmaları açısından çalışma alanları olarak seçilmişlerdir.

Bölgelerdeki, daha önceki çalışmalardan faydalanarak yapılan mineralojik ve jeokimyasal incelemelerle, mineral parajenezlerini ve birbirleriyle olan dokusal ilişkilerini ortaya çıkarmak ve $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO-H_2O$ sisteminde hazırlanan aktivite diyagramlarıyla bölgelerdeki sepiyolit-paligorskit ve eşlik eden diğer mineral fazlarının jeokimyasal oluşum ve duraylılık koşullarını somut olarak belirlemek amaçlanmıştır. Aktivite diyagramları mineraller ve çözeltiler arasındaki dengeyi göstermekte ve jeolojik sistemlerde birarada bulunan faz ilişkilerini tanımlama ve duraylı oldukları kimyasal koşulları belirlemekte oldukça önem taşırlar.

Sepiyolit-paligorskit ve birlikte buldukları diğer kil ve karbonat mineralleri diyajenetik süreçte birbirleriyle ve yearlıtularıyla sürekli bir etkileşim içerisinde dirler. Gözenek suyunun kimyasına bağılı olarak minerallerin birbirlerine dönüşümleri, çözünmeleri veya gözenek suyundan kristalleşmeleri mümkün olmaktadır. Bölgelerdeki özellikle oluşumlarla ilişkili yeraltı sularının jeokimyasal analizlerinden faydalanarak günümüzdeki su-mineral etkileşimini ortaya çıkarmak, belirlenen mineral topluluklarıyla yeraltı sularının denge durumlarını değerlendirmek, geç diyajenetik aşamada, günümüzde ve gelecekte bu minerallerin diyajenetik evrimlerine ışık tutmak amaçlanmıştır.

Sularda ve mineral örneklerinde gerçekleştirilen duraylı izotop analizleriyle bölgelerdeki minerallerin kökenlerini belirlemek, birbirleriyle ve yeraltı sularıyla olan kökensel ilişkilerini araştırmak, sepiyolit ve paligorskit mineralleri ve bir arada bulunan karbonat minerallerinin oluşumlarına açıklık getirmek amaçlanmıştır.

1.2 Çalışma Alanları

Türkiye'de özellikle Orta Anadolu'da (Eskişehir, Sivrihisar, Konya, Sivas, Malatya) birçok bölgede bulunan sepiyolit ve paligorskit türü kil minerallerinin kökenlerini belirlemeye ve oluşum koşullarına ve mekanizmalarına açıklık getirmeye yönelik olan bu çalışmada beş farklı bölge çalışma alanları olarak seçilmiştir. Birbirlerinden farklı oluşum ortamlarına ve mineral parajenezlerine sahip bölgelerdeki sepiyolit-paligorskit oluşumları Türkiye'deki diğer birçok oluşumlarla da benzerlikler sunmaktadırlar. Bu oluşumlar;

- a) Çakıltaşları içerisinde yumrulu sepiyolitlerin (lületaşı) oluştuğı Sarısu (Eskişehir) bölgesi,
- b) Çakıltaşları içerisinde yumrulu sepiyolitlerin oluştuğı ve matriksinde önemli miktarda paligorskitin bulunduğu Yunak (Konya),
- c) Sığ gölsel ortamda sedimanter sepiyolitlerin oluştuğı İlyaspaşa (Sivrihisar-Eskişehir),

- d) Karasal göl ortamında paligorskitin smektitlerle birarada bulunduğu Çetinkaya (Kangal-Sivas) ve
- e) Denizel ortamda sepiyolit ve paligorskitin birlikte ve ayrı ayrı bulunduğu Hekimhan (Malatya) bölgeleri çalışma alanları olarak seçilmiştir.

Arazi çalışmaları 2003 ve 2004 yılları yaz aylarında her beş çalışma alanında da sistematik kayaç, mineral ve yeraltı suyu örnekleme, jeolojik gözlemler, kolon kesit ölçümleri olarak gerçekleştirilmiştir.

Eskişehir-Sarısu (Türkmentokat) bölgesi:

Çalışma alanı Eskişehir ili şehir merkezinin yaklaşık 30 km. güneydoğusunda yeralan lületaşı oluşumlarını kapsamaktadır (Şekil 1.1). Eskişehir bölgesinde bulunan ve yöre halkı tarafından işletilen 3 önemli lületaşı yatağından biri olan Sarısu bölgesi, Karatepe, Türkmentokat ve İmişehir köyleri arasında yer almaktadır (Ece ve Çoban, 1990). Bu bölgedeki oluşumlar Sepetçi (Beyazaltın) ve Nemli köyleri ve yakınlarındaki oluşumlarla benzerlik sunmaktadır (Ece ve Çoban, 1994).

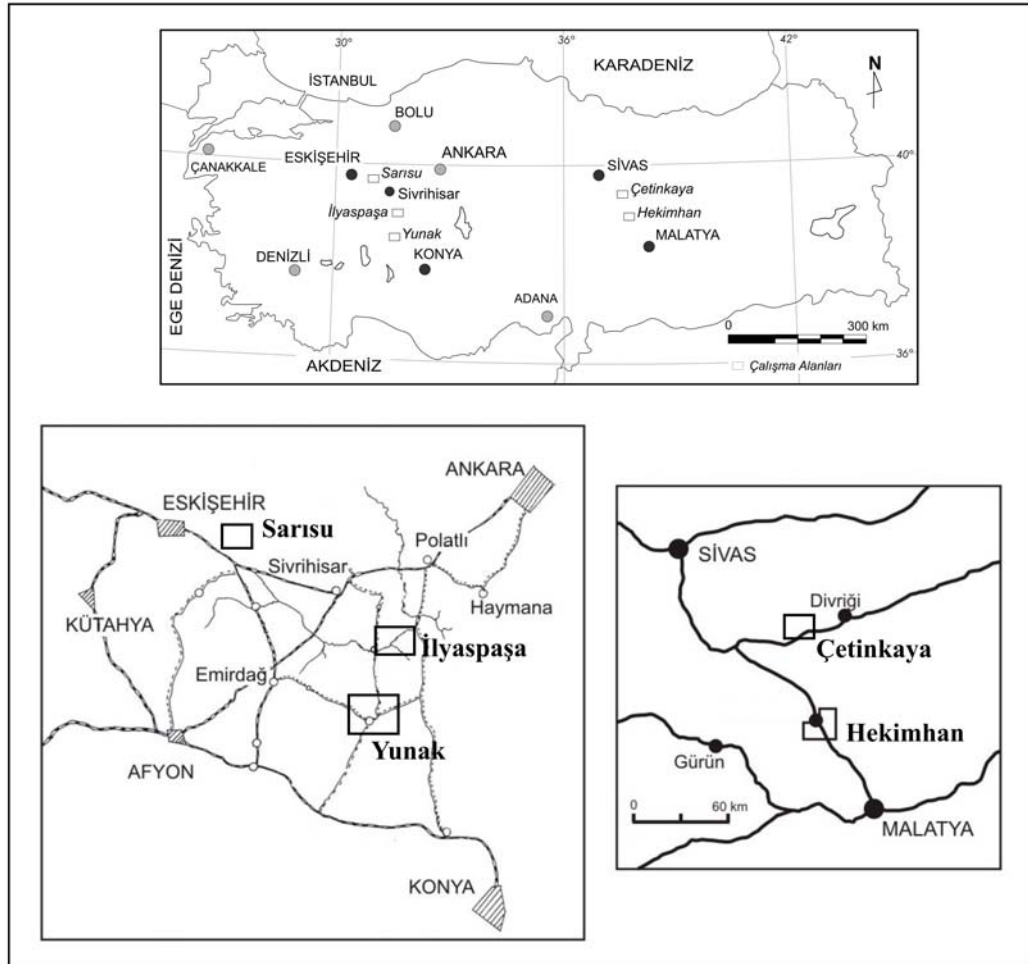
Konya-Yunak bölgesi:

İnceleme alanı Konya ili Yunak ilçesi ve civarını kapsamaktadır (Şekil 1.1). Lületaşı niteliğindeki sepiyolit oluşumları Yunak ilçesinin yaklaşık 15 km. kuzeydoğusunda Meşelik ve Böğrüdilik köyleri arasında, Üçkuyular mevkiinde yer alan alüvyonal yelpaze çökellerinin oluşturduğu çakıltaşlarda yer alır (Yeniyol ve Öztunalı, 1985). Eskişehir'deki oluşumlardan farklı olarak bu bölgede çakıltaşının çimentosunda önemli miktarda paligorskit minerali bulunmaktadır (Yeniyol ve Önder, 1978a; Yeniyol, 1993b).

İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir) bölgesi:

Türkiye'deki ekonomik olarak oldukça önemli sedimanter sepiyolit oluşumları Eskişehir, Sivrihisar ve Konya bölgelerinde geniş alanlarda irili ufaklı mercekler

şeklinde gözlenir (ITIT, 1993; Karakaş, 1992; Öncel ve Denizci, 1992). Çalışma alanı olarak İlyaspaşa köyü yakınındaki sepiyolit merceği seçilmesine rağmen yakın olması açısından Yenidoğan Köyü yakınındaki sepiyolit merceği de incelenmiştir (Yeniyoğ, 1992), (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Türkiye’deki sepiyolit ve paligorskit oluşum alanları ve çalışma alanları olan Sarısu (Eskişehir), İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir), Yunak (Konya), Çetinkaya (Sivas) ve Hekimhan (Malatya) bölgelerinin yerbulduru haritası.

Çetinkaya (Sivas) bölgesi:

Önemli miktarda gösel paligorskit ve smektit oluşumlarının yer aldığı Çetinkaya Bölgesi Sivas’ın yaklaşık 150 km. güneydoğusunda bulunur (Şekil 1.1). Çalışma alanı Çetinkaya ilçesinin doğu ve kuzeyinde yer alan Neojen yaşlı sedimanter kayaları kapsamaktadır (Yalçın ve Bozkaya, 1995b).

Hekimhan (Malatya) bölgesi:

Türkiye'deki diğer oluşumlardan farklı olarak Hekimhan bölgesindeki sepiyolit ve paligorskit oluşumları denizel ortamda çökelmiş killi-karbonatlı kayalar içerisinde yer alırlar (Yalçın ve Bozkaya, 1992, 1995a). Malatya ilinin yaklaşık 90 km. kuzeybatısında yer alan Hekimhan ilçesinin güney ve doğu bölümlerinde Üst Kretase-Alt Miyosen yaşlı düzenli bir sedimanter istiften oluşan Hekimhan havzası çalışılmıştır (Şekil 1.1).

1.3. Çalışma Yöntemleri

İlk olarak, Türkiye'de birçok bölgede gözlenen sepiyolit ve paligorskit oluşumları hakkında ayrıntılı bir literatür çalışması yapılmıştır. Çalışma alanlarında daha önce yapılmış jeolojik ve mineralojik veriler toplanmış, arazi çalışmalarında temel alınacak jeoloji ve hidrojeoloji haritaları önceki çalışmalardan derlenmiştir.

Çalışma alanlarında 2003 ve 2004 yaz aylarında arazi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sepiyolit ve paligorskit minerallerinin oluştuğu birimlerden daha ayrıntılı olmak üzere sistematik olarak mineral ve kayaç örnekleme yapılmıştır. Bölgelerdeki yeraltı suyu akış yönü ve hidrolojik havzalar dikkate alınarak oluşumlarla ilişkili sular örneklendirilmiştir.

Bölgelerden alınan su örneklerinin pH, elektriksel iletkenlik (EC) ve sıcaklık değerleri saha çalışması sırasında WTW Ph-cond 340i cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerdeki anyon analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliğinde bulunan Su Jeokimyası Laboratuvarında volumetrik yöntemler kullanılarak, katyon analizleri ise Acme Laboratuvarında (Kanada) ICP kütle spektrometresinde yaptırılmıştır.

Mineral ve kayalar üzerinde ince kesit, X-ışını difraktometre (XRD), taramalı elektron mikroskop (SEM-EDS), jeokimyasal analizler ve duraylı izotop (karbon, oksijen ve hidrojen) analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnekler Dokuz Eylül Üniversitesi

(DEÜ) Jeoloji Mühendisliği Bölümü örnek hazırlama laboratuvarında temizleme, kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilerek analizlere hazırlanmıştır.

Örneklerinin XRD çekimleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO), Araştırma Grubu Laboratuvarlarında, RIGAKU D/Max-2200 Ultima⁺/PC model ve Maden Teknik Arama Enstitüsü, Mineraloji-Petrografi Laboratuvarında PW3710 BASED model difraktometrelerde gerçekleştirilmiştir. Difraktometre çekimleri her iki laboratuvar da CuK_{α} radyasyon ve Ni filitre kullanılarak, 40 kV, 20 mA koşullarında tarama hızı 2°/dak ve 2θ değeri 2-60° arasında gerçekleştirilmiştir. Gerekli görülen örneklerin kil fazı ayrıldıktan sonra normal, glikolle doyurulmuş ve 550 °C'ye kadar ısıtılmış örneklerde 2θ değeri 2-30° aralığında difraktometre çekimleri gerçekleştirilmiştir.

Kayaçlardaki XRD-kil analizleri ve örnekten kimyasal ve mekanik yollarla kil fazının ayrılarak elde edilmesi işlemleri TPAO Araştırma Grubu Laboratuvarlarında yapılmıştır. Kil fazının elde edilmesi için ilk olarak öğütülmüş örnek bir beher içerisine konur ve üzerine %10 konsantrasyonunda hidroklorik asit (HCl) yavaş yavaş ilave edilerek mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Bu işlem örnekteki köpürmeler bitene ve karbonat mineralleri tamamen çözdürülene kadar sürdürülür. Oluşan asitli solüsyon yavaşça başka bir behere aktarılır ve ilk beherin dibinde kalan ağır mineraller (yoğunluğu kil minerallerinden fazla olan mineraller) yıkanarak atılır ve kalan süspansiyon 20 dakika dinlendirilmeye bırakılır. Dinlendirme süresi sonunda dibine çöken tortu, üzerindeki asitli su atılarak, santrifüj kabına alınır. Üzerine saf su ilave edilerek 5 dakika boyunca santrifüjlenir. Santrifüj tüpünün dibinde kalan tortunun üzerindeki asitli su atılır ve üzerine yeniden saf su ilave edilerek 5 dakika boyunca santrifüjleme işlemi tekrarlanır. Santrifüj sonunda tüpde süspansiyon oluşana kadar (asit ortam yok edilip örnek süspansiyona geçebilene kadar) tekrarlanır (5-6 kez). Elde edilen süspansiyon bir behere alınarak 3,5 saat süre ile dinlenmeye bırakılır. Bu sürede yoğunluğu kil minerallerinden fazla olan ancak boyutları kil minerallerinin boyutlarına (2-4 μm) yakın olduğu için süspansiyona geçmiş olan diğer mineraller çökerek kil minerallerinden ayrılırlar. 3,5 saatlik dinlenme süresi sonunda beher içerisindeki süspansiyonun orta seviyesinden bir sifon

yardımıyla bir miktar süspansiyon çekilerek santrifüj tüpüne alınır ve 15 dakika süreyle santrifüjlenir. Bu sayede tüm kayaç fazından sadece kil mineralleri elde edilmiş olur. Santrifüj tüpünün dibindeki kil çamuru bir plastik spatül ile karıştırılarak homojenleştirilir ve oluklu cam lamelin içerisine yerleştirilir. Bir başka cam lamel ile yüzeyi düzleştirilir (bu sayede tabakalı silikat olan kil mineralleri yönlendirilmiş olur) ve normal laboratuvar koşullarında kurumaya bırakılır. Analiz edilecek her bir örnekten, bu şekilde ikişer adet yönlendirilmiş kil plaketi hazırlanır. Kil plaketi kuruduktan sonra yönlendirilmiş normal kil XRD analizi yapılır. Aynı örnek 2,5 saat süre ile 60 °C sıcaklıkta etilen glikol buharında kavanoz içerisinde etüvde bekletilir ve etilen glikolle doyurulur. Diğer kil plaketi ise 2,5 saat süre ile 550 °C sıcaklıkta fırında bekletilir. Hazırlanan kil örneklerinden glikollü ve ısıtılmış XRD analizleri yapılır.

Örneklerdeki mineral bileşimleri, TPAO Araştırma Grubu Laboratuvarlarında RIGAKU D/Max-2200 Ultima⁺/PC model XRD cihazına ait Jade 7 programı ve A.S.T.M. (1972) katalogları kullanılarak belirlenmiştir. Jade 7 programı veri tabanında ASTM kataloglarındaki verilerin 2004 yılında güncellenmiş hali olan ICSD (Inorganic Crystal Structure Database-2004) verilerini kullanmaktadır. Minerallerin yarı nicel yüzde tahminleri yine Jade 7 programı yardımıyla ve pik şiddetlerinden yararlanılarak Gündoğdu (1982) tarafından önerilen yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde dolomit minerali referans alınarak, diğer minerallerin kütleli absorpsiyon katsayısına bağlı olarak yanıt oranları hesaplanmış ve yarı nicel yüzde tahminlerinde kullanılmıştır. Bu yöntemde hata oranı killi-karbonatlı kayaçlarda % 14,56, tüflerde ise % 21,34 olarak bildirilmiştir. Bozkaya ve Yalçın (2002) tarafından benzer yöntemle bazı kil mineralleri için hesaplanan yanıt oranları da yarı nicel yüzde hesaplamalarında kullanılmıştır.

Minerallerin dokusal ilişkisini ve morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) incelemeleri ve Enerji Dispersif Spektroskopi (EDS) analizleri TPAO Araştırma Grubu laboratuvarında JEOL JSM-840A model ve DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında JEOL 6060 model SEM cihazları kullanılarak yapılmıştır.

Kayaçlarda ve minerallerde major ve iz element analizleri Acme Laboratuvarında (Kanada) ICP kütle spektrometresi ve duraylı izotop analizleri New Mexico Üniversitesi, Duraylı İzotop Laboratuvarında Finnigan Mat Delta XL Plus kütle spektrometresi kullanılarak yaptırılmıştır.

Belirlenen mineral fazların ve olası diğer fazların MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde değerlendirilebilmesi ve $\log(a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ ve $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ değişkenlerine göre duraylılık diyagramlarının hesaplanabilmesi için gerekli termodinamik veriler derlenmiştir. Oluşum serbest enerji değerleri ölçülmemiş olan sepiyolit, paligorskit, Mg-montmorillonit ve Mg-saponit minerallerinin oluşum serbest enerjileri ($\Delta^{\circ}_{\text{Gf},298}$), Birsoy (2002)'de de belirtildiği gibi deneysel olarak bulunmuş diğer fazlarla uygun olacak şekilde, Nriagu (1975) tarafından önerilen yöntemle hesaplanmıştır.

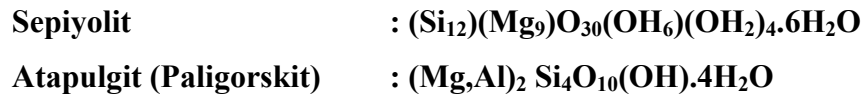
Belirlenen mineral fazları ve olası diğer mineral fazları MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde değerlendirilmiş ve minerallerin teorik formülleri kullanılarak $\log(a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ ve $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ değişkenlerine göre duraylılık diyagramları çizilmiştir. Ayrıca elde edilen saf sepiyolit örneklerinin kimyasal analiz sonuçları kullanılarak yapısal formülleri hesaplanmıştır. Bu yapısal formüller kullanılarak yine Nriagu (1975) tarafından önerilen yöntemle bölgelerdeki saf sepiyolit minerallerinin oluşum serbest enerjileri hesaplanmıştır. Yeraltı sularının kimyasal analizlerinden elde edilen iyonların aktiviteleri Visual MINTEQ (Gustafsson, 2007) programı kullanılarak hesaplanmıştır.

Arazi çalışmalarından elde edilen jeolojik veriler ve laboratuvar çalışmalarından elde edilen mineralojik ve jeokimyasal veriler, termodinamik hesaplamalarla elde edilen modellerle birarada yorumlanarak bölgelerdeki sepiyolit-paligorskit ve ilgili minerallerin oluşumları yorumlanmıştır.

1.4 Önceki Çalışmalar

1.4.1 Sepiyolit-Paligorskit

Sepiyolit ve paligorskit mineralleri fillosilikatlar grubuna ait, ipliğimsi yapı sunan magnezyumlu kil mineralleridir. İki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka ve diğer silikatlardan farklı olarak, süreksiz oktahedral tabakalardan oluşmasıyla fillosilikatlar grubuna dahil edilirler. Tetrahedral ve oktahedral tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi yapıları vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptirler. Yapılarında yüzde beşten az miktarda alkali elementler (çoğunlukla kalsiyum) ve Fe, Mn ve Ti gibi diğer elementler bulunabilirler. İdeal teorik bileşimleri, yerine geçen iyonlar olmaksızın, Nagy-Bradley (1955) 'e göre şu şekildedir (Jones ve Galan,1988):



Sepiyolit ismi ilk olarak Glocker tarafından 1847 yılında kullanılmış, kemiği bu mineral kadar hafif, yumuşak ve gözenekli olan mürekkep balığının Yunanca karşılığında türetilmiştir. Werner 1788'de sepiyolit olma olasılığı yüksek bir magnezyum minerali için Meerschaum (almanca, denizköpüğü) ismini kullanmıştır. Fersman (1913) doğada sepiyolitini iki değişik poliformik yapıda oluştuğunu belirtmiş, bunları amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve *lületaş* adı ile bilinen α -sepiyolit ve laminalı, yassı ve yuvarlak parçacıklardan oluşan β -sepiyolit olarak ayırmıştır (Jones ve Galan,1988).

Rogers, Quirk ve Norrish (1956), oktahedral pozisyonların yaklaşık %19'u Al^{+3} ile doldurulmuş olan Al-sepiyolit tanımlamışlardır (Weaver ve Pollard, 1973). Xylotile'de (demir-sepiyolit) Si^{+4} 'ün bir kısmı Fe^{+3} ile yer değiştirir. Bu esnada oluşan elektriksel yük kaybı Mg^{+2} 'nin bir kısmının tetrahedral tabakadaki Fe^{+3} ile yer değiştirmesiyle dengelenmektedir (Alvarez, 1984). Nikelli sepiyolit veya falkondoit, oktahedral tabakada %9.78 NiO_2 içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit

olan laflinit de ilk olarak Fahey ve Axelrod (1948) tarafından tanımlanmıştır (Jones ve Galan, 1988). Echle (1978), laflinitte, sepiyolit yapılarındaki genel Mg'nin yerini yapının kanalları içindeki suda bulunan 2Na^+ iyonunun aldığı göstermiştir. Fahey, Ross, ve Axelrod (1960), yaptıkları X-Ray analizlerinde, laflinitin sepiyolite çok benzediğini tespit etmişlerdir (Sabah ve Çelik, 1999). Türkiye'de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık bölgesinde laflinit ile Ankara-Beypazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır (İrkeç, 1995).

Paligorskit ilk olarak Rusya'nın Palygorsk bölgesinde Von Savchenkov tarafından 1862 yılında tanımlanmıştır (Hay, 1975). Attapulgit (Georgia, USA) ve Mormoiron (Fransa) bölgelerinde bulunan aynı tür kil minerallerine Lapparent (1935) tarafından attapulgit ismi verilmiştir. Bailey (1971)'e göre, attapulgit kili Amerika'da ticari alanlarda oldukça yaygın olarak kullanılmasına rağmen paligorskit isminin önceliği olmasından dolayı daha geçerlidir. Paligorskit grubuna dahil edilen diğer mineraller: Mg-paligorskit, Mn-paligorskit ve Mn-ferro-paligorskit, Na-Fe-paligorskit (tuperssuatsiait) ve Mn-Zn-paligorskit (yofortierite) olarak tanımlanmıştır (Jones ve Galan, 1988).

Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakada Si^{4+} 'ün, Al^{3+} ve Fe^{3+} tarafından az miktarda ornatıldığını göstermektedir. Magnezyum ise, oktahedral pozisyonların %90 ile %100'ünü doldurmaktadır.

Sepiyolit teorik bileşiminde SiO_2/MgO oranı 2.22, $\text{SiO}_2 = \%55.60$ ve $\text{MgO} = \%24.99$ 'dur. Doğal örneklerde ise genelde, $\text{SiO}_2 = \%53.90 \pm 1.9$ ve $\text{MgO} = \%21-25$ arasında değişmektedir. Türkiye'deki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki; bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Tablo 1.1'de verilmiştir (İrkeç, 1995; Jones ve Galan, 1988).

Tablo 1.1 Bazı lületaşı, sedimanter sepiyolit ve paligorskitlerin kimyasal bileşimleri

	Lületaşı (1)	Lületaşı (2)	Sed. Sepiyolit (3)	Sed. Sepiyolit (4)	Hidrotermal Sepiyolit (5)	Paligorskit (6)	Atapulgt (7)
SiO ₂	52.90	53.02	55.97	60.60	57.00	50.65	55.86
MgO	25.89	23.13	22.81	22.45	10.10	7.75	9.20
CaO	0.01	0.06	0.57	0.40	2.00	0.14	1.56
Al ₂ O ₃	0.27	0.19	1.56	1.73	8.50	11.97	10.54
Na ₂ O	---	0.02	0.12	0.16	3.70	---	0.68
K ₂ O	---	0.02	0.27	0.58	1.20	---	0.05
Fe ₂ O ₃	0.36	0.51	0.77	0.62	2.50	7.45	3.23
MnO	---	---	0.02	---	0.20	---	---
TiO ₂	---	---	0.12	---	0.30	0.20	0.47
A.Z.	20.55	21.63	17.75	13.22	13.35	20.28	17.84

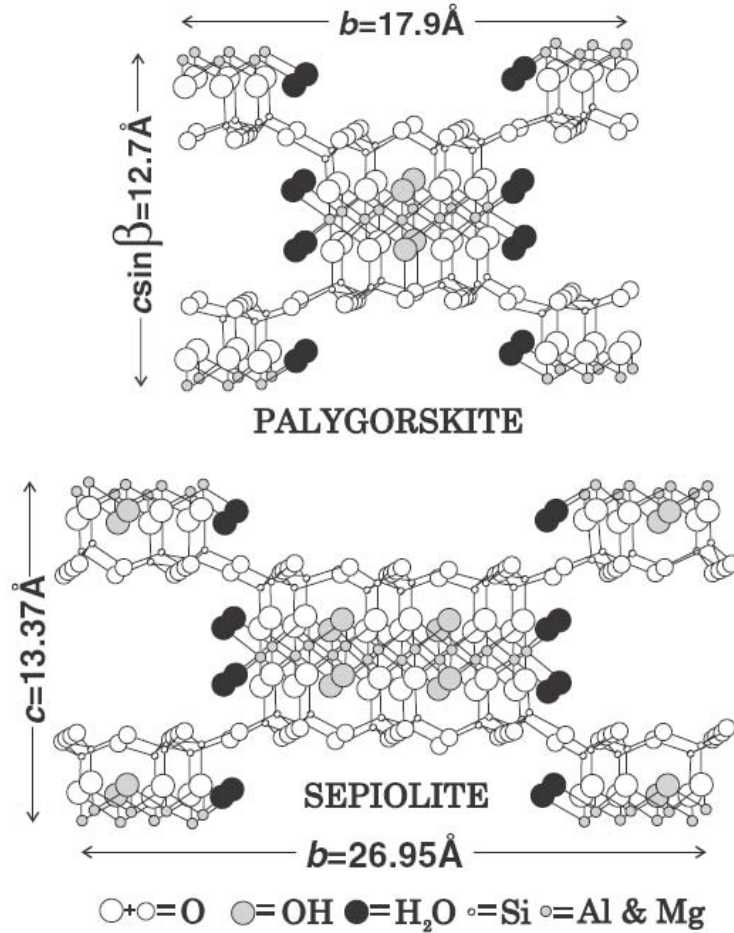
1. Eskişehir-Sepetçi (Sarıkaya ve diğer., 1985); 2. Konya-Yunak (Yeniyol ve Öztunalı, 1985); 3. Eskişehir-Sivrihisar (Ünlü ve diğer., 1995); 4. Vallecas sepiyoliti-İspanya (Singer ve Gallan, 1984); 5. Bolu-Kıbrısık (İrkeç, 1992); 6-7. Paligorskit (İrkeç, 1992).

1.4.1.1 Kristal Yapıları

Sepiyolit ve paligorskit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatlar grubuna ait kil mineralleridir. Fakat, amfibol tipi çift zincir yapılarının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsî yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka kafes tipi minerallerden ayrılmaktadırlar. İki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka ve diğer silikatlardan farklı olarak, süresiz oktahedral tabakalardan oluşur (Şekil 1.2).

Bu minerallerin kristal yapıları 2:1 fillosilikat yapısını içeren şeritlerin birbirlerine bağlanmalarıyla meydana gelir. Her bir şerit diğerine ters-düz ardalanmalı SiO₄ tetrahedronları ile (Si-O-Si bağları) bağlanır. Tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, x-eksenine paralel şeritler oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (x-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskitte ise iki piroksen-tipi zincirin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritlerin arasındaki dikdörtgen kanallarda,

Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde (OH)₂ olarak gösterilen su molekülleri ise zincir kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar.



Şekil 1.2 Sepiyolit (Brauner ve Preisinger, 1956'dan) ve paligorskit (Bradley, 1940'dan) minerallerinin şematik kristal yapıları (Jones ve Galan, 1988).

Sepiyolitin kristal yapısının belirlenmesine yönelik ilk çalışmalar Longchambon ve Migeon (1936), Longchambon (1937) ve Caillere (1951) tarafından gerçekleştirilmiştir (Jones ve Galan, 1988). Bu çalışmalarda, sepiyolitin iyi kristalli, özel bir mineral olduğu, Fersman (1913) tarafından belirlenen iki farklı sepiyolitin aynı mineral olduğu ve bu mineralin x-eksenine paralel dizilim gösteren amfibol türü zincir yapısına sahip olduğu ortaya konulmuştur. Sepiyolitin yapısal modelini

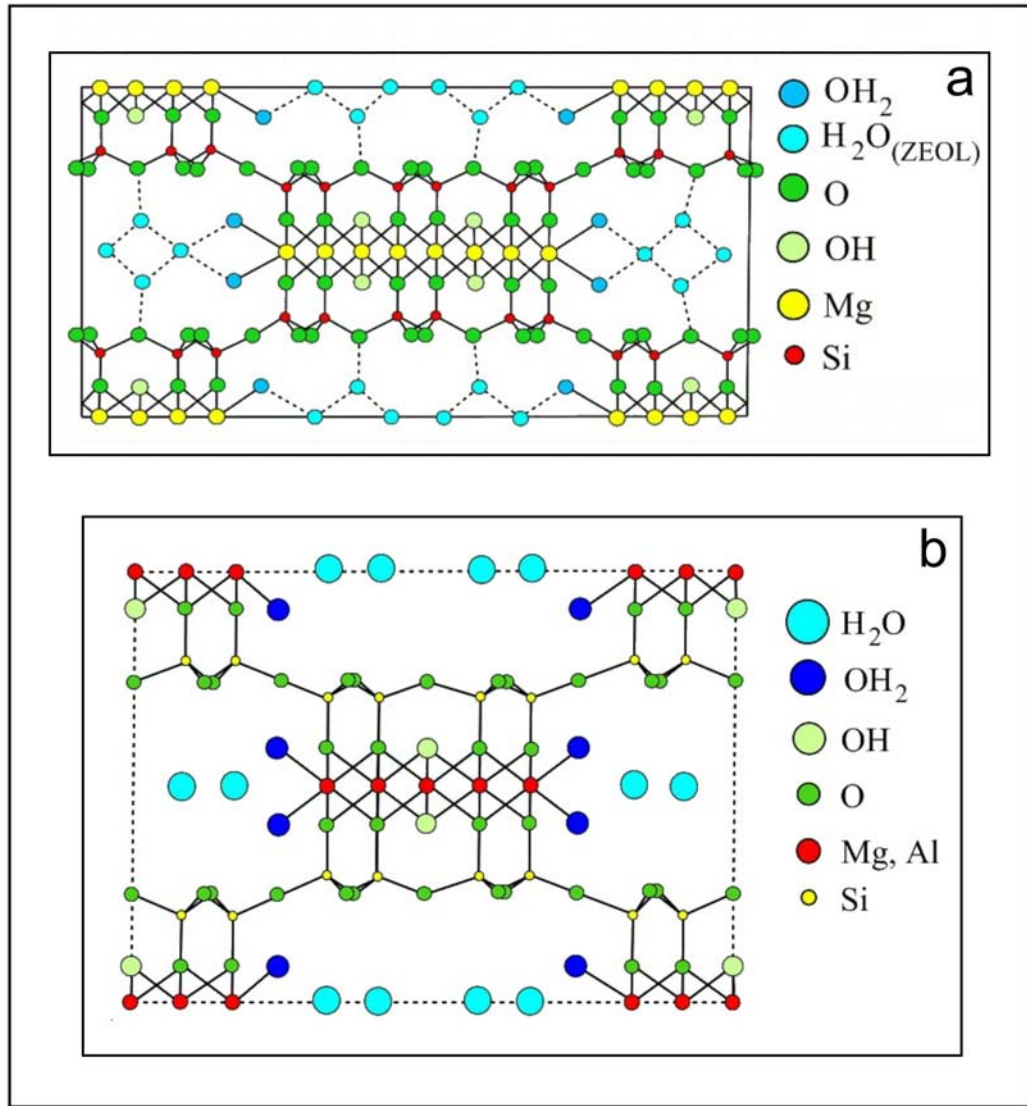
açıklamaya çalışan Nagy ve Bradley (1955) bu mineralin lif eksenine (c-ekseni) paralel uzanan mika benzeri birimlerden oluştuğunu ileri sürmüşler ve X-ışını analizleriyle hk0 yüzeylerini indislemişlerdir. Ancak, lif eksenine paralel yönde atomik parametreleri saptayamadıkları için kristal yapının ortorombik veya monoklinik, ve C2/m (A2/m) uzay grubuna ait olabileceğini belirtmişlerdir (Tablo 1.2).

Brauner ve Preisinger (1956) ve Preisinger (1959) ortorombik sistemin Pnan uzay grubuna ait yeni bir model önermişlerdir (Şekil 1.2 ve Tablo 1.2). Her iki model arasındaki temel farklılık zincirlerin kenarlarında meydana gelen tetrahedral dönmelerin Si-O-Si zigzag zincirinin ortasında (Nagy ve Bradley, 1955) veya bu zincirin kenarında (Brauner ve Preisinger, 1956) meydana gelmesi durumudur. Bunun sonucunda, Brauner ve Preisinger (1956) modelinde, komşu ters dönmüş zincirler iki yerine tek oksijenle birbirine bağlanırlar ve Nagy-Bradley modelindeki herbir zincirde bulunan dokuz oktahedral pozisyona karşılık sekiz pozisyon bulunur. Yine bu modelde, altı OH'a karşılık dört OH, altı zeolitik su molekülüne karşılık sekiz molekül bulunmaktadır (Şekil 1.3).

Tablo 1.2 sepiyolit ve paligorskite ait kristalografik veriler (Jones ve Galan, 1988).

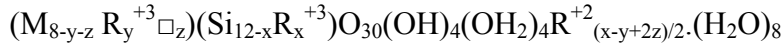
<u>Sepiyolit</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>sinβ₁</u>	<u>β</u>	<u>uzay grubu</u>
Nagy & Bradley (1955)	5.30	27.0	13.4	?	?	A 2/m
Brauner & Preisinger (1956)	5.28	26.80	13.40	90°	90°	Pnan
Brindley (1959)	5.25	26.96	13.50	90°	90°	—
Zvyagin et al. (1963)	5.24	27.2	13.4	90°	90°	Pnan
Bailey (1980) ortalama	5.28	26.95	13.37	90°	90°	Pnan
Galan yayımlanmamış Vallecas sepiolite)	5.23	26.77	13.43	90°	90°	Pnan
<u>Paligorskit</u>						
Bradley (1940)	5.2	18.0	12.9	?	?	A 2/m
Zvyagin et al (1963)	5.22	18.06	12.75	95.83°	95.83°	P 2/a
Christ et al (1969) (Sapillo)	5.24	17.87	12.72	90°	90°	P n
" " " "	5.24	17.83	12.78	95.78°	95.78°	P 2/a
Bailey (1980) ortalama	5.20	17.90	12.70	90°, 96°, 107°		

Sepiyolit ve paligorskit yapılarında yaklaşık 6,5 angstrom aralıklı, süreklilik gösteren tetrahedral bazal oksijen atom düzlemleri içerirler. Tetrahedronların apekslerindeki oksijen atomları, ardalanmalı olarak yukarı ve aşağı yönlenerak z-ekseni boyunca lif yapısına paralel zincir yapısı gelişir. Sepiyolitte y-ekseni boyunca zincirlerin ortalama genişliği üç adet piroksen tipi zincir bağ genişliğine, paligorskitte ise iki adet piroksen tipi zincir bağ genişliğine eşittir (Şekil 1.3).

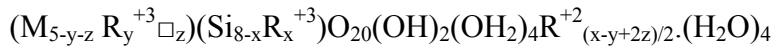


Şekil 1.3 Sepiyolit (a) ve Paligorskit (b) yapılarının [001] projeksiyonu (Bailey, 1980).

Brauner ve Preisinger (1956) modeline göre sepiyolitın yapısal genel bileşimi;



olarak hesaplanırken, Drits ve Sokolova (1971) modeline göre paligorskitin yapısal genel bileşimi;



olarak hesaplanmıştır (Jones and Galan,1988).

1.4.1.2 Mineralojik Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler ve paligorskitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tür oluşumlarda, sepiyolit ve paligorskit mineralleri değişen oranlarda bulunur. Genellikle smektit grubu killer, illit, kalsit, dolomit, manyezit, detritik olarak kuvars, feldspat, serpantin ve fosfatlar mineralleri eşlik ederler. Organik maddece zengin olan tabakalı sepiyolit oluşumları ülkemizde oldukça yaygındır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz. Alt ve üst seviyelerinde bulunabilen dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, sepiyolitli dolomit olarak adlandırılır (Yeniyol, 1992).

Magnezitten dönüşerek oluşan sepiyolit (lületaşı) çakıltaşları içerisinde, beyaz, masiv yumrular şeklinde bulunur. Genellikle saf olan minerale magnezit, dolomit ve kuvars, opal-CT eşlik edebilir.

1.4.1.3 Fiziksel Özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Paligorskit genellikle beyaz, krem renklerinde, bazen bir arada bulunduğu smektit minerallerinden dolayı yeşilimsi renklerde ve sabunumsu ince taneli olarak gözlenir. Lületaşı niteliğindeki sepiyolit beyaz yumrular şeklinde bulunur. Bu yumrular, sedimanter sepiyolit ve paligorskitlerden farklı olarak suda kompakt yapısını kaybedip dağılmazlar. Islakken kolay yontulabilir ve kuruduktan sonra bu şekillerini muhafaza ederler.

Kristal yapılarına da bağlı olarak lifsi morfolojiye ve lifler boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptirler. Kanallar sepiyolitlerde $3,7 \times 10,6 \text{ \AA}$, paligorskitlerde ise $3,7 \times 6,4 \text{ \AA}$ genişliğindedir. Her iki mineralde de lif boyları değişken olmasına karşın genellikle uzunlukları 100 \AA 'dan $4-5 \text{ \mu m}$, genişlikleri $100 \text{ \AA} - 300 \text{ \AA}$ kalınlıkları $50 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir.

Sepiyolit ve paligorskitin yoğunlukları $2-2.5 \text{ g/cm}^3$ arasında olup, çok gözenekli olduklarında yoğunlukları zaman zaman birin altına düşebilmektedir. Monoklinik veya psödorombusal sistemde kristalleşen sepiyolit Mohs sertliği 2-2.5 civarında ve ortalama kırma indeksi 1.50 olup, negatif biaksiyal optik işaret verir. Yaklaşık aynı özelliklere sahip olan paligorskit monoklinik 2/m nokta grubunda yer alır. Nemli olduklarında tırnakla çizilebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Kuruma sıcaklıkları 40°C ve erime sıcaklıkları ise $1400-1450^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir (Jones and Galan,1988).

1.4.1.4 Kullanım Alanları

Sepiyolit ve paligorskit mineralleri benzer fizikokimyasal özellikler gösterirler ve bu özellikleri sayesinde birçok kullanım alanlarına sahiptirler. Bu bölüm çoğunlukla Alvarez (1984), Galan (1996) ve DPT (2001) raporundan derlenmiştir:

Absorpsiyon Özellikleri: Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapısında üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar; (1) tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, (2) yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri, (3) lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır. Sepiyolit ve paligorskite ortalama mikropor çapı 15 Å, mezoporların yarıçapı ise 15 ile 45 Å arasındadır. Teorik olarak yaklaşık 400 m²/g dış yüzey ve 500 m² /g iç yüzey alanları saptanmıştır. Ancak yüzey alanı hesaplamalarında kristal içi kanallara gönderilen gaz moleküllerinin çap, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka refere edilmelidir.

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile daha az miktarda metil ve etil alkoller kanallara girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Isıtma işlemi mineralin absorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikroporlar yıkılır. Genleşme özellikleri yoktur.

Yukarda özetlenen özgül yüzey alanı ve buna bağlı yüksek absorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolit ve paligorskite'nin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- 1) Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvanlar ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde (pet-litter),
- 2) Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
- 3) Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
- 4) Atık su arıtma sistemlerinde,
- 5) Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
- 6) Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
- 7) Deterjan ve temizlik maddelerinde.

Katalitik Özellikleri: Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duraylılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon,

desülfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etanolden butadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proseste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al ve Mg'un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit ve paligorskit kullanılmaktadır.

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla sıralanmışlardır. Sepiyolitin asitle muamelesi, adsorbe katyonların uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler.

Sepiyolit ve paligorskitin katalitik uygulamaları şunlardır :

- 1) Olefinlerde doymuş olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonu,
- 2) Otomobil egzozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre imali,
- 3) Etanolden butadien üretimi,
- 4) Metanolden hidrokarbon üretimi,
- 5) Sıvı yakıtların hidrojenasyonu.

Reolojik Özellikler: Sepiyolit, su veya diğer sıvılarla, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli (1000-40.000 cps/5 rpm, Brookfield viskozimetresi) ve duraylı süspansiyonlar oluşturur. Sepiyolitten yapılan süspansiyonlar kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılır. Sepiyolit ayrıca, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duraylıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır. pH=8'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder, ancak pH>9 olduğu koşullarda peptizasyon viskozitede ani bir düşüşe neden olur. Paligorskit mineralinde de benzer özellikler gözlenmektedir.

Reolojik özelliklerinden dolayı kullanıldıkları alanlar şunlardır :

- 1) Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde,

- 2) Yüksek elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığa sahip derin sondajlarda çamur malzemesi olarak,
- 3) Tarımda toprak düzenleyicisi olarak; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında, haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
- 4) Bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı pelet ve tablet olarak,
- 5) Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk sanayiilerinde dolgu maddesi olarak,
- 6) Tuğla ve seramik ürünlerde,
- 7) Deterjan sanayinde.

Ayrıca sepiyolit besicilikte yemle karıştırıldığında verim artışı sağlamakta ve hayvanlarda amonyum dengesini kontrol etmektedir. Yine son zamanlarda, özellikle Japonya'da yürütülen araştırmalarla, atık suların biyogaz üretiminde metanojenik bakteri taşıyıcısı ya da biyoreaktör olarak kullanımı geliştirilmiştir. Lifsi yapıda olması, buna karşılık kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması, asbest yerine kullanılmasını da gündeme getirmiştir (DPT, 2001).

1.4.2 Sepiyolit-Paligorskit Minerallerinin Oluşum Ortamları

Sepiyolit ve paligorskitin her ikisinde diğer bütün kil mineralleri gibi değişik ortamlarda oluşabilirler. Ancak diğer kil mineralleri gibi yaygın olarak bulunmazlar. Bu mineraller başlıca denizel, kıtasal (topraklar, kalkrit ve aluviyonlar içerisinde), karasal göllerde ve magmatik kayalarla birlikte bulunabilirler (Singer ve Galan, 1984; Velde, 1985; Jones ve Galan, 1988). Oluşum ortamları açısından bu mineraller başlıca, sığ denizlerde, iç ve açık denizlerde, yay önü havzalarında, okyanus yükseltilerinde oluşabilirler.

Dünyadaki sepiyolit ve paligorskit yayılımlarına baktığımızda, sepiyolit ve paligorskitlerin yayılım ortamlarının belli ölçüde farklı olduğu görülür. Paligorskit yukarıda belirtilen tüm jeolojik ortamlarda oluşabilirken, sepiyolit örneğin derin deniz ortamlarında hiç gözlenmemiştir.

Deniz kenarı ortamlarda sepiyolit ve paligorskit birlikte (Isphording, 1984, Couture, 1978) veya paligorskit tek başına yer alabilmektedir. Derin deniz ortamlarında ise sepiyolit pek gözlenmemekte, ancak paligorskit diğer kil mineralleri ve zeolitlerle birlikte oluşabilmektedir (Couture, 1977). Kıtasal ortamlardaki göllerde paligorskit (Lucas, Prevot, Ataman ve Gündoğdu, 1980), sepiyolit (Hay, Pexton, Teageu, and Kyser, 1986; Post ve Janke, 1984; Stoessel ve Hay, 1978) ve sepiyolit ve paligorskit birlikte (McLean, Allen ve Craig, 1972) bulunabilirler. Kıtasal toprak oluşumları ile ilgili olarak sepiyolit paligorskit oluşumları birçok örnek sunmaktadır (Bighan, Jaynes ve Ailen, 1980; Singer ve Norrish, 1974; Singer, 1984; Velde, 1985; Shadfan ve Dixon, 1984). Karasal olup ancak hidrotermal kökene dayalı veya bir magmatik kayayla ilintili sepiyolit ve paligorskitlerde bulunmaktadır (Imai ve Otsuka, 1984, Singer, 1979, Velde, 1985).

Oluşum mekanizması açısından ele alındığında ise önerilen dört mekanizma olası gözükmemektedir; doğrudan çözültiden kristalleşme (göllerde, denizlerde veya kalkerli topraklarda), detritik olarak sedimanter çökeltme, bazaltik camların, volkanik sedimentlerin veya killerin dönüşümü ve bütün bu malzemenin hidrotermal alterasyonu ile oluşabileceği gözlenmiştir. Bütün bu mekanizmalar yukarıda sıralanan jeolojik ortamlarda yer alabilmektedir.

1.4.3 Türkiye'deki Sepiyolit-Paligorskit Oluşumları

Sepiyolit-paligorskit grubu kil mineralleri, Türkiye'de değişik ortamlarda ve değişik bölgelerde yer alırlar (Şekil 1.4). Eskişehir (Nemli, Sepetçi, Margı, Sarısu, Yörükçayır-Kartal, Tatarlar, Kayakent, Sivrihisar ve Mihallıcık), Konya (Yunak, Yukarıpınar-Sarıcalar), Denizli (Hırsızdere, Serinhisar-Acıpayam), Adana (Kurttepe), Malatya (Hekimhan) ve Sivas (Kangal-Çetinkaya) oluşumları değişik ortamları ve değişik mineral parajenezlerini yansıtmaktadır.



Şekil 1.4 Türkiye’deki önemli sepiyolit-paligorskit oluşum yerleri.

Türkiye’de en önemli ve yaygın sepiyolit oluşumları Eskişehir bölgesinde bulunur. Özellikle lületaşı niteliğindeki sepiyolit oluşumları uzun yıllar dikkat çekmiş, araştırılmış ve işletilmiştir. Sepiyolitinin ilk kimyasal bileşimi bu bölgedeki sepiyolitlerden elde edilmiştir (Bailey, 1988). Eskişehir ve civarındaki lületaşı ve magnezit oluşumları ayrıntılı olarak ilk olarak Petrascheck (1963) tarafından incelenmiş, oluşum yerleri ve yaklaşık rezervleri belirtilmiştir. Lületaşı oluşumlarının magnezitlerle ortak kökene sahip olduğu ve Tersiyer yaşlı genç volkanik hidrotermal sulardan oluştuğu bildirilmiştir.

Ece ve Çoban (1990, 1991, 1994) Eskişehir’de Nemli-Akçayır, Sepetçi-Margı ve Sarısu-Türkmentokat bölgelerindeki lületaşı oluşumlarını ve Sivrihisarın güneyinde yeralan Gülçayır, Kurtşeyh, Ahiler, Tatarlar, İlyaspaşa, Çakmak ve Kayakent yakınlarındaki tabakalı sepiyolit oluşumlarını belirtmişler ve kökenlerine ve oluşum şekillerine açıklık getirmeye çalışmışlardır. Organik maddece zengin tabakalı sepiyolitlerin Orta Miyosenden Pliyosene kadar 100 km genişliğinde ve 200 km uzunluğunda, etrafı ultramafiklerle çevrili bir alkalin gölün en derin yerinde, anoksik ortamda sudan kristalleşerek oluştuğunu, noduler sepiyolitlerin ise bu gölün kenar zonlarında yeralan çakıltaşları içerisinde göl suyunun da etkisiyle magnezit çakıllarının diyajenetik dönüşümüyle oluştuğunu bildirmişlerdir. Her iki farklı oluşuma sahip sepiyolitlerin mineralojik ve jeokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Ece (1998) magnezitin sepiyolite dönüşümünü ve oluşumunu kimyasal olarak önerdiği 4 aşamalı dimerizasyondan polimerizasyona geçiş modeliyle açıklamaya çalışmıştır.

Eskişehir'deki lületaşı oluşumları dışında yine Orta Anadolu'da Konya iline bağlı Yunak ilçesinde, Eskişehir oluşumları gibi yumru tipli sepiyolitler bulunmaktadır (Yeniyol ve Önder 1978a; Yeniyol ve Öztunalı, 1985; Yeniyol 1993b). Yunak Üçkuyular mevkiinde bulunan konglomera istifi içerisinde manyezit çakıllarıyla birlikte yer almaktadırlar. Buradaki sepiyolitlerin manyezit yumruları ile ilişkili olduğu ve aradaki çimentonunda paligorskitten oluştuğu belirtilmiştir. Sepiyolitlerin manyezitin ornatılması ile, buna karşın aradaki çimento görevi yapan paligorskitlerin ise çimentoyu ornatarak veya çözültiden kristalleştiği önerilmiştir (Yeniyol 1993b).

Konya-Çayırbağ magnezit yatağında serpantinler içerisindeki magnezit damarlarında sepiyolit oluşumları gözlenmiştir (Yeniyol, 1986). Magnezit ve sepiyolit arasında dereceli olarak geçiş gözlenen damarlarda magnezitin yer değiştirmesiyle (in-situ replacement) oluştuğu, ve saf sepiyolit damarlarının ya magnezitten tamamen dönüşerek ya da silka ve magnezyumca zengin çözültiden kristalleşerek oluştuğu belirtilmiştir.

Lületaşından farklı olarak, Eskişehir'in yaklaşık 30 km GB'da yer alan Yörükakçayır-Kartal bölgesindeki tabakalı sepiyolit oluşumları Akıncı (1967) tarafından incelenmiş, lületaşıyla fiziksel ve mineralojik özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır.

Sarız (1995, 2002), Akçayır-Yörükakçayır (Eskişehir) bölgesindeki tabakalı sepiyolit oluşumlarını incelemiş, saha içindeki konumunu, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini belirtmiştir. Sepiyolitlerin pH'ın 8-9 olduğu, uygun Mg^{2+} ve SiO_2 koşullarında alkalın gölün kısmen tuzlu iç kısımlarında çökeldiğini önermiştir.

Karakaş ve Varol (1991), İlyaspaşa bölgesi sepiyolit oluşumlarını taramalı elektron mikroskopta incelemiş, sepiyolitlerin oluşum koşullarına açıklık getirmeye çalışmıştır. Karakaş (1992), Ballıhisar ve İlyaspaşa köyleri ve civarındaki göl sel sedimanter kayaçları ve içerisindeki sedimanter sepiyolit oluşumlarını incelemiştir. Oluşumların jeolojik ve mineralojik özelliklerini belirlemeye çalışmıştır.

Karakaş ve Varol (1994) ve Karakaş (1997), Sivrihisar Neojen basenindeki jipsler ve dolomitler üzerinde oksijen ve karbon izotop çalışmalarıyla oluşum ortamlarını yorumlamışlardır.

Yeniyol, (1992), Yenidoğan sedimanter sepiyolit yatağını incelemiş, sepiyolitlerin mineralojik özelliklerini belirlemiş ve oluşumunu yorumlamıştır. Yine bu bölgede fiziksel özellikleri bakımından lületaşına benzer sedimanter oluşumlu yeni bir lületaşı varlığını belirlenmiş ve mineralojik ve fiziksel özellikleri tanımlanmış, yumrulu lületaşı ile karşılaştırılmıştır (Yeniyol, 1993a).

Maden Teknik Arama Enstitüsü (MTA) ve Government Industrial Research Institute (Japonya) ortak çalışmalarında Eskişehir-Sivrihisar, Ankara ve Bolu bölgelerindeki ekonomik sedimanter sepiyolit oluşumlarını incelemişlerdir (ITIT, 1993). Bu çalışmada merccekler şeklinde bulunan oluşumlar ayrı ayrı incelenmiş, jeolojik ortamları, rezervleri ve mineralojik özellikleri araştırılmıştır. Teknolojik testlerle kullanım alanları araştırılmış ve dolomitli sepiyolitlerin zenginleştirilmesi konusunda yeni teknolojiler geliştirmeye çalışmışlardır.

Gençoğlu ve İrkeç (1993a ve b), Sığırcık, Kurtşeyh ve Türktaciri köyleri (Eskişehir-Sivrihisar) ve yakınlarındaki ekonomik değere sahip olan sedimanter sepiyolit oluşumlarını ayrıntılı olarak incelemişler, oluşum ortamlarını ve oluşumların mineralojik özelliklerini belirlemeye çalışmışlardır. Geniş alanlarda jeofizik etüdüleri, sondaj ve yarmalar açarak yürüttükleri çalışmalarıyla sedimanter sepiyolitlerin yayılımlarını ve rezervlerini tespit etmişlerdir.

Beypazarı-Çayırhan havzasının güneyinde yer alan Koyunağılı (Mihalıçık) bölgesinde da sepiyolit oluşumları yer almaktadır. Sepiyolitlerle beraber farklı bir türü olan Na-sepiyolit (laflinit) ve paligorskit mineralleri volkano-sedimanter bir istifte otijenetik olarak gelişmişlerdir (Kadir ve Baş, 1995, 1996).

Konya ilinin kuzeyinde diğer bir oluşumda Yukarıpınarbaşı/Sarıcalar yöresinde yer almaktadır. Bu oluşum, Neojen yaşlı karbonatlı birimlerin yalnızca koyu renkli kil taşları ile killi kireçtaşlarında sepiyolit ve paligorskit olarak bulunmaktadır (Kadir ve Karakaş, 1997). Yanal olarak ise Dedetepe’de kalsit, smektit, klorit sepiyolit ve paligorskite eşlik etmektedir. Buna karşın, Deveuçurağı ve Killik’te ise sepiyolit ve paligorskite dolomit eşlik etmektedir. Oluşumun pedojenik olmayan kalkrit kökenli olduğu belirtilmiştir.

Adana-Kurttepe yöresinde pedojenik kökenli paligorskit yer almaktadır (Çavuşgil ve Kapur, 1985). Paligorskitler kalış materyali içerisinde erime boşluklarını doldurarak veya materyaller üzerinde kaplama şeklinde yerleşerek bulunurlar. Pliyosen yaşlı bu oluşumlar altta paligorskit, üste doğru sırasıyla smektit, illit ve en sonda kaolinit mineralleri yoğunlaşmaktadır. En üstteki kırmızı topraklarda paligorskit iyice azalmaktadır. Çözeltiden kristalleşerek veya simektitten dönüşerek oluştukları belirtilmiştir.

Sepiyolit ve paligorskit Hekimhan (Malatya) yöresinde birlikte bulunmaktadır (Bozkaya ve Yalçın, 1993). Bu bölgede sepiyolit-paligorskit grubu kil mineralleri Üst Kretasenin en üstünden başlayıp Alt Miyosen sonuna kadar devam eden istif içerisinde oluşmuşlardır. Tabanda Üst Kretase yaşlı zeolit içeren filiş fasiyesi ve ofyolitik kayalar ve Üst Jura, Alt Kretase yaşlı karbonat kayaları yer alır. Buradaki sepiyolitler yalnızca Paleosende, paligorskitler ise tüm istifte bulunurlar. Paleosen yaşlı birim, en bol olarak sepiyolit-paligorskit minerallerini içermektedir. Bu birim sığ denizel ve lagün ortamı olup evaporitlerle birlikte yer alır. Sepiyolit ve paligorskit minerallerine dolomit ve smektit, paligorskite ise kalsit ve simektit eşlik etmektedir. Saf sepiyolitli oluşumlarda dolomit bulunmaz. Kalsedon bütün seviyelerde yer alır.

Sepiyolit için dolomitin ornatılması, çözültiden kristalleşme ve paligorskitten dönüşme olabileceği üzerinde durulurken, paligorskitin doğrudan çözültiden kristalleşebileceği belirtilmiştir.

Paligorskitin tek başına bulunduğu gölssel ortamda Kangal-Çetinkaya (Sivas) Alt Basenidir (Yalçın ve Bozkaya, 1995). Paligorskitlerin yer aldığı gölssel istifin tabanında kireçtaşları, ofyolit karmaşığı, killi-karbonatlı kayalar ve volkanitler yer alır. Bu malzemelerde paligorskit bulunmaz. Paligorskit ya dolomitte veya kalsitle birlikte bulunurlar. Ortamdaki smektitler bir örnek dışında dioktahedraldir. Paligorskitlerin çözültiden kristalleştiği önerilmiştir.

Elmadağ yakınlarında, Ankara melanjına ait ultrabazik kayaların tektonik dokanağında gelişen 2 m. kalınlığındaki alterasyon zonunda serpantin ve dolomitte birlikte sepiyolit oluştuğu bildirilmiştir (Yalçın ve Bozkaya, 1999, 2004).

Hırsızdere (Denizli) bölgesinde Batı Anadolu graben tektoniğine bağlı çöküntü alanında Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı çakıltaşı, kumtaşı, kiltası ve dolomit-kireçtaşı ardalanmasından oluşan sedimanter istifte manyezit ve sepiyolit oluşumları belirlenmiştir (Kadir ve Aydoğan, 1999). Bu oluşumlar sığ ve alkali bir göl ortamında oluşan kiltası ve özellikle dolomitler içerisinde ara düzeyler şeklinde bulunmaktadır. Sepiyolit ve manyezit oluşumlarının sedimantasyonla eşyaşlı dolomitlerle birlikte oluştuğu belirtilmiştir.

Serinhisar-Acıpayam (Denizli) havzasında çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı, kireçtaşı ve dolomitlerin ardalanmasından oluşan Neojen istifinde saponit, sepiyolit ve paligorskit birarada oluşmuşlardır (Akbulut ve Kadir, 2003). Sepiyolit ve paligorskitlerin dolomit kristalleri arasında alkali ortamda yüksek miktarda Si, Mg ve paligorskitin oluşabilmesi için yüksek Al içeriğine sahip gözenek suyundan otijenik olarak oluştuğu belirtilmiştir.

Genel olarak karbonatlı evaporitik istiflerle ilişkili olarak bulunan sedimanter oluşumlu sepiyolit yataklarından farklı olarak Kıbrısçık'ta (Bolu) Köroğlu volkanik

kuşığı içinde Orta Miyosen yaşlı camsı tuf biriminin hidrotermal alterasyonu ile oluşmuştur (İRkeç, 1992; İRkeç ve Ünlü, 1993). XRD grafiklerinde sepiyolit ile aynı yapıya sahip olduğu görülen mineralin DTA ve IR paternleri ile paligorskite yakınlık gösterdiği, kimyasal bileşimi de oldukça yüksek alüminyum ve yaklaşık eşit miktarda magnezyum içerdiği tespit edilmiştir. Kıbrısçık sepiyolitinin, fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önüne alınarak sepiyolit ile paligorskit arasındaki geçiş fazını temsil eden yeni bir kil minerali olabileceği ileri sürülmektedir (İRkeç ve Ünlü, 1993).

BÖLÜM İKİ

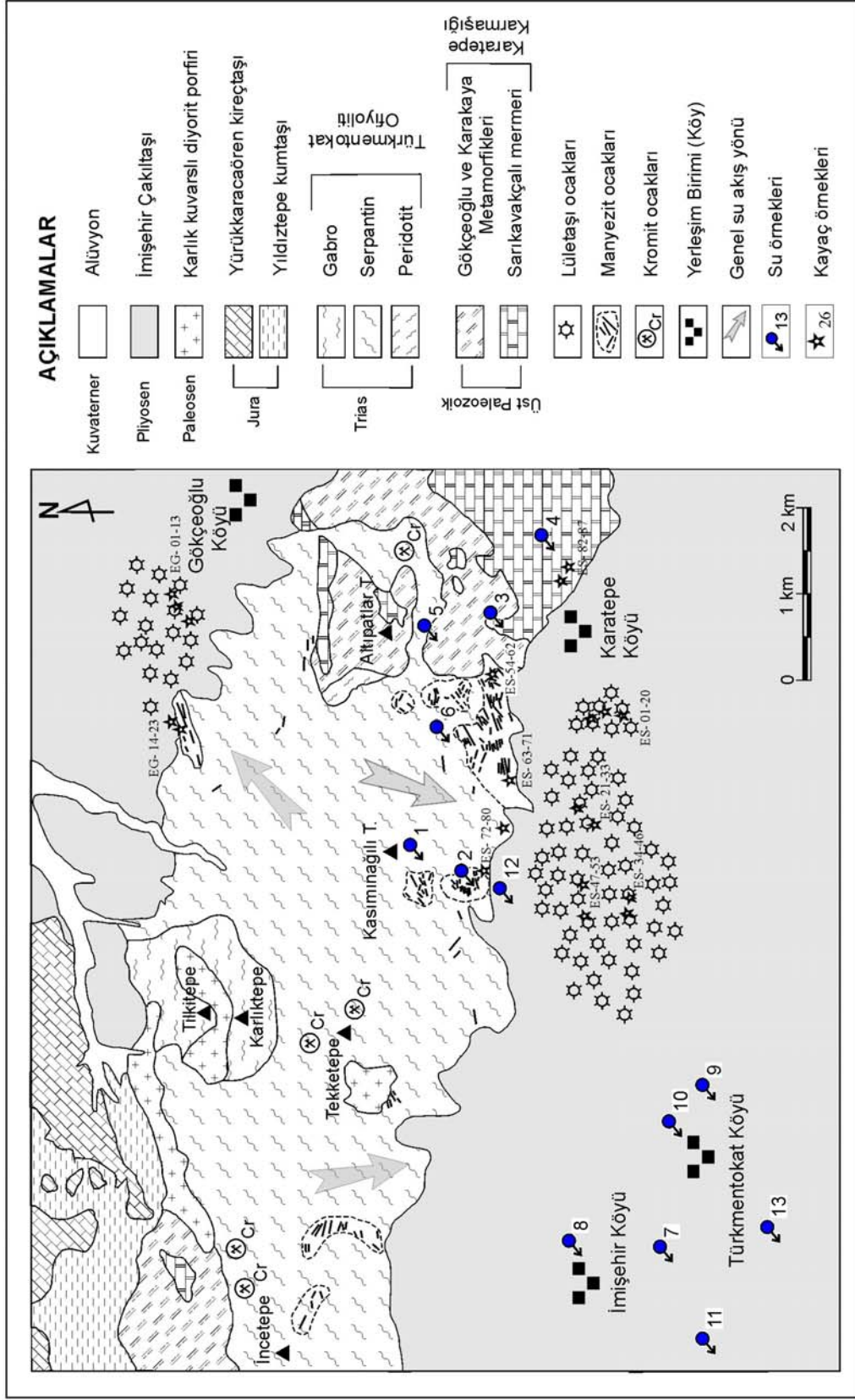
ÇALIŞMA ALANLARININ JEOLJİSİ

2.1 Sarısu (Eskişehir) Bölgesi

Çalışma alanı, Eskişehir'in güneydoğusunda, İmişehir, Türkmentokat ve Karatepe köyleri arasında yer alır. Bu bölgedeki lületaşı ocakları 'Sarısu Lületaşı ocakları' olarak bilinir (Şekil 2.1). Çalışma alanında yer alan birimler alttan üste doğru, Karatepe karmaşığı, Türkmentokat ofiyolitleri, Yıldıztepe formasyonu, Yürükkaracaören kireçtaşı, Karlık kuvarslı diyoriti, İmişehir konglomeraları ve Koyunyatağı kireçtaşı olarak ayırtlanmıştır (Gözler, 1984; Öncel ve Denizci, 1982; Sarıiz, 1988; 1990).

İnceleme alanının temelini oluşturan Karatepe karmaşığı yüksek basınç, düşük sıcaklık koşulları altında dalma-batma metamorfizmasına uğramış ofiyolitik topluluktan oluşur. Karmaşık içinde sınırları tektonik dokanaklı birbirinden ayırtlanabilen üç formasyona ayrılmışlardır. Sarıkavakçalı mermeri alt kesimlerinde beyazımsı, açık gri, rekristalize ve kalın katmanlı olmalarına karşın, üste doğru ince ve düzgün katmanlı mika içeren beyaz renkli mermerlere geçerler. Karakaya metamorfiti, kalkşist ve kuvarsit şist istiflenmesiyle temsil edilmekte, alt sınırları Sarıkavakçalı mermeri, üst sınırları Gökçeoğlu formasyonu ile tektonik dokanaklıdır. Gökçeoğlu formasyonunu kalkşist, kuvars-muskovit şist, serpantin şist ve kuvarsitlerle başlar ve glokofanlı şist, kuvars-serisit-klorit şist, mermer ve diyabaz şist ardalanmasıyla devam eder. Üst kesimleri fillitler oluşturur. Karatepe karmaşığında yaş verebilecek fosillere rastlanmadığı için, Jura yaşlı Yürükkaracaören kireçtaşına göre otokton konumda olduğundan yerleşme yaşının Üst Paleozoyik olabileceği belirtilmiştir (Gözler, 1984; Sarıiz, 1990).

Türkmentokat ofiyolitleri, inceleme alanında dünit, peridotit ve serpantinit ile gabro dayklarından oluşan birimler olarak gözlenmektedir. Bu birimin tüm alt sınırı Karatepe karmaşığı ile tektonik dokanaklı olup, Yürükkaracaören kireçtaşları ile

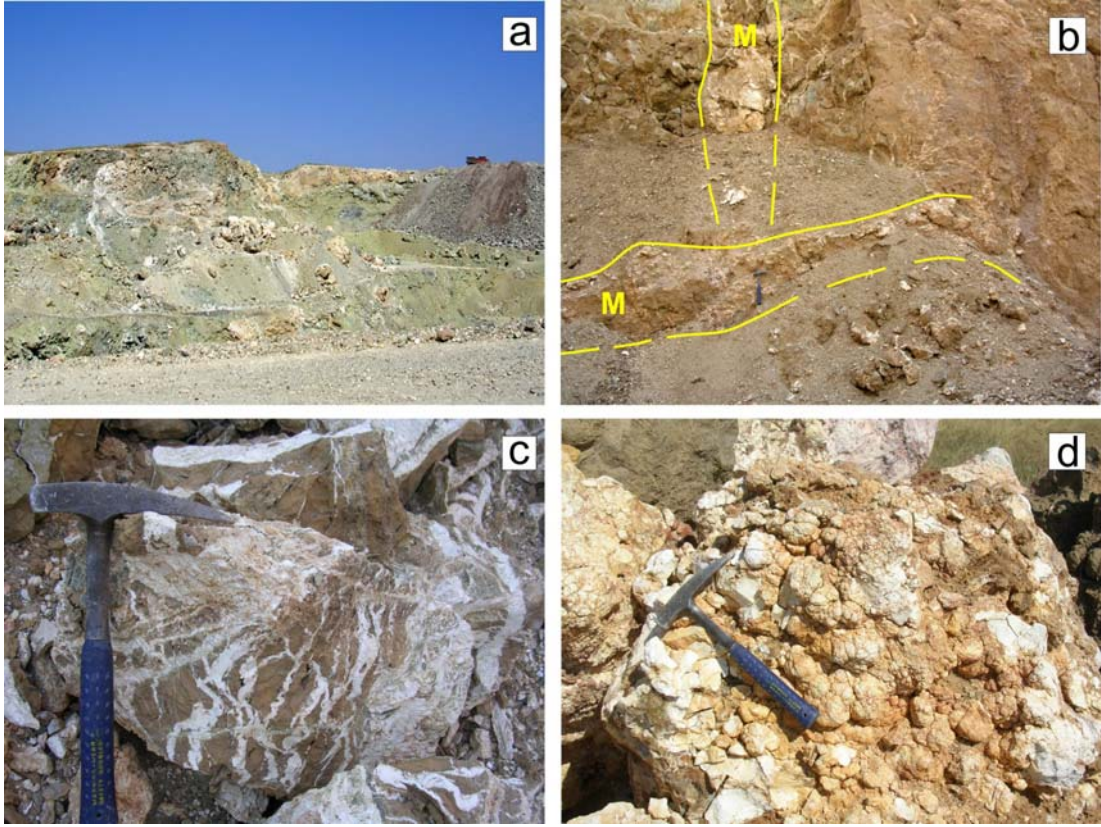


Şekil 2.1. Samsun-Türkmentokat köyleri ve civarının jeolojik haritası (Öncel ve Denizci, 1982'den değiştirilerek) ve alınan kayaç, mineral ve yeraltı suyu örnek noktaları

bindirmeli olarak örtülür. Ayrıca Pliyosen yaşlı İmişehir konglomeraları da ofiyolit birliği kayaçlarının üzerine uyumsuz olarak gelmektedir.

Ofiyolitik kayaçlarını serpantinleşmiş bir matriks içinde birbirlerinden ayırmak ve sınırlarını belirlemek oldukça zordur. Dünit ve peridotitler ofiyolit birliğinin daha çok alt seviyelerinde gözlenmekte ve içerisinde, kalınlıkları 5-10 cm arasında değişen kromit zenginleşmeleri bulunmaktadır. Tekketepe, İncitepe ve Altıpatlar Tepe yakınlarında arama ve işletme amaçlı küçük kromit ocakları yer almaktadır. Peridotitler, magmasal bantlaşmalı, koyu yeşil renkli, çoğu kez kromit bantlı, bol çatlaklı, çatlaklar boyunca serpantinleşme gösteren yapıdadırlar.

Çalışma alanında ofiyolitik kayaçların büyük bir çoğunluğunu serpantinitler oluşturur. Bol kırıklı ve çatlaklı bir yapıya ve yerel kayma düzlemlerine sahip, kahverengi, açık ve koyu yeşil renklerde gözlenirler. Dünit ve peridotitlerin deformasyonları sonucu dönüşerek oluşmuşlardır. Çatlak ve kırıkların yoğun bulunduğu kesimlerde hidrotermal ve yüzeysel suların etkisi sonucu karbonatlaşma (manyezit), limonitleşme ve silisleşmeye yaygın olarak gözlenir. Manyezit oluşumları Karatepe köyünün kuzey batısında ve Kasımnağılı Tepenin güneyinde yoğunlaşmış ve bu noktalarda işletilmektedirler (Şekil 2.2a). Magnezitler serpantinler içerisine damar, ağsal kılcal damarlar ve merccekler şeklinde yerleşmiş, masiv, breşik ve yumrulu yapılarda bulunurlar. (Şekil 2.2). Ultramafiklerdeki bu tür yataklanmaların oluşabilmesi için magnezyum kayacın kendisinden sağlanır fakat karbonatın kökenine dair farklı öneriler vardır. Magnezitlerdeki karbonatın; (1) atmosferik karbondioksitten, (2) organik maddece zengin sedimanter kayaçlardan, (3) kireçtaşlarının ve mermerlerin termal de-karbonizasyonundan (Fallick, Ilich ve Russell, 1991; Zedef, Russell, ve Fallick, 2000), (4) bitkisel maddelerden ve topraktaki karbondan (Zachmann ve Johannes, 1989), (5) bölgesel metamorfik reaksiyonlardan (Abu-Jaber and Kimberley, 1992), (6) volkanik kökenli sulardan (Ilich, 1968) veya bunların bir veya birkaçına beraber bağlı olarak türeyebileceği belirtilmiştir (Zedef ve diğ., 2000).



Şekil 2.2 Sarısu bölgesindeki magnezit oluşumları; (a) Kasımnağılı Tepe güneyinde işletilen magnezit yatağı, (b) Karatepe Köyü kuzey batısındaki magnezit yatağında serpantinitle içerisinde yerleşmiş magnezit damarları, (c) yataklarda gözlenen ağsal küçük damarlar ve (d) karnıbahar yapılı magnezitler ve üzerini saran demiroksitler ve silis oluşumları.

Sarısu bölgesindeki magnezit cevherleşmelerinin hidrotermal ve yüzey sularının infiltrasyonu (jel manyezit) olmak üzere iki kökene sahip olduğu belirtilmiştir (Sarıiz, 1990). Hidrotermal kökenli manyezitin, serpantinitle yapısal denetimi altında olduğu, D-B yönünde damar, mercek, ağ ve düzensiz biçimlerde yataklanmıştır. İki farklı mineral topluluğunun varlığı belirlenmiş, bunlar manyezit ve kuvarsın oluşturduğu birincil, kalsit ve dolomitin oluşturduğu ikincil topluluklardır. Gabrolar, serpantinitle içinde bunları kesen dayklar biçimindedir. Ofiyolitlerin Pontidler'i Anadolidler'den ayıran Tetis Okyanusunun kalıntıları olduğu ve Triyas (?) (Gözler, 1984) yaşlı olduğu düşünülür.

Çalışma alanını kuzey batısında yer alan Yıldıztepe formasyonu muskovit, biyotit, klorit, kuvars, metadiyabaz ve fillit parçaları içeren koyu yeşil, ince taneli kumtaşlarından oluşan istif şeklinde izlenir. Yürükkaracaören kireçtaşı gri ve krem

renkli, çoğunlukla masif, kısmen rekristalize, az fosilli kireçtaşı ayrı birim olarak ayrırtlanmıştır. Birimin yaşı Jura olarak belirlenmiştir (Sarıiz, 1990).

Paleosen yaşlı, asidik bileşimli intrüziflerden oluşan Karlık kuvarslı diyorit porfiri, ofiyolitik kayaçları içerisinde dayk ve stoklar şeklinde Karlıktepe ve Tekketepe yakınlarında bulunur.

Lületaşı oluşumlarının içinde yer aldığı İmişehir konglomeraları genellikle açık kahve, krem renkli ve kalın tabakalı olarak gözlenirler. Karatepe karmaşığı ve Türkmentokat ofiyolitlerini üzerine açılı uyumsuzlukla gelirler ve alüvyonlar tarafından örtülürler. Çakıltaşlarının bulunduğu alanlar düz bir topografyaya sahip olmaları ve tarım arazisi olarak kullanılmalarından dolayı birimi düzenli olarak incelemek oldukça zordur.

Sarısu bölgesinde lületaşı işletmek amacıyla açılmış yüzlerce kuyu bulunmaktadır (Şekil 2.3). Eskiden işletilmiş olan bu ocakların çoğu zamanla kapanmış, geriye yeraltından çıkarılan işlenmiş malzeme yığınları ve 1-2 m. derinliğinde kuyu girişleri kalmıştır. Kuyular birbirlerine oldukça yakın açılmış, tekrar tekrar işletilmiş ve yine yöre halkı tarafından özellikle kış aylarında, aralarda kalan boşluklara yeni kuyular açılarak veya eski kuyular tekrar işletilerek lületaşı aramaya devam edilmektedir. Arazi çalışmalarının gerçekleştirildiği 2003 ve 2004 yaz aylarında faaliyette olan toplam 5 ocaktan ve işletilmiş eski ocaklarda lületaşı oluşumları incelenmiş ve örneklenmiştir.

Çakıltaşları çalışma alanındaki topografik yükselteleri oluşturan ofiyolitik kayaçlar, magnezit yatakları, mermerler ve metamorfik kayaçların hemen yamacında ve güneyinde çökelmişlerdir. Alüvyon yelpazelerinin farklı fasiyeslerini gösteren yer yer iri çakıllı ve tane destekli olarak gözlenen çakıltaşları, bazı seviyelerde matriks destekli ve kumtaşı ara katkılı veya ince çakıllı, kumlu çakıltaşı tabakaları şeklinde de gözlenmektedir. Açılmış galerilerde, yaklaşık 40 m. yeraltında gözlenen yaklaşık D-B yönlü yüksek açılı normal faylar çökme esnasında bölgede çökmenin devam ettiğini göstermektedir. Genellikle killi karbonatlı çimento içinde serpantinit, kuvars,

metamorfik ve plutonik kayaç çakılları bulundurulur. Birimin yaklaşık kalınlığı 80 m civarında gözlenmektedir. Fakat Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından lületaşı arama amaçlı sondajlarda (Öncel ve Denizli, 1982) kalınlık 150-300 metre arasında değişmektedir

Üst seviyelerindeki matriks destekli, boyları 10 cm.'yi geçmeyen, genelde 1-5 cm.boyutlarında, köşeli, serpantin magnezit ultrabazik (gabro, peridotit) ve metamorfik kayaçların çakıllarını içerirler. Kumlu killi ve karbonatlı bir çimentoya sahiptirler ve yer yer ince tabakalı ve çapraz katmanlı bir yapı sunan çakıllı kumtaşları tabakaları içerirler. Tabakalar genel olarak düşük açılarla (5-10°) güneye doğru eğimlidir. Kaynak kayaçlara da yakın olan bu üst seviye çakıltaşlarında, 2-5 cm boyutlarında magnezit çakıllarına nadiren rastlanır ve bu çakıllarda sepiyolite dönüşüm gözlenmemiştir.



Şekil 2.3 Sarısu bölgesindeki lületaşı ocakları.

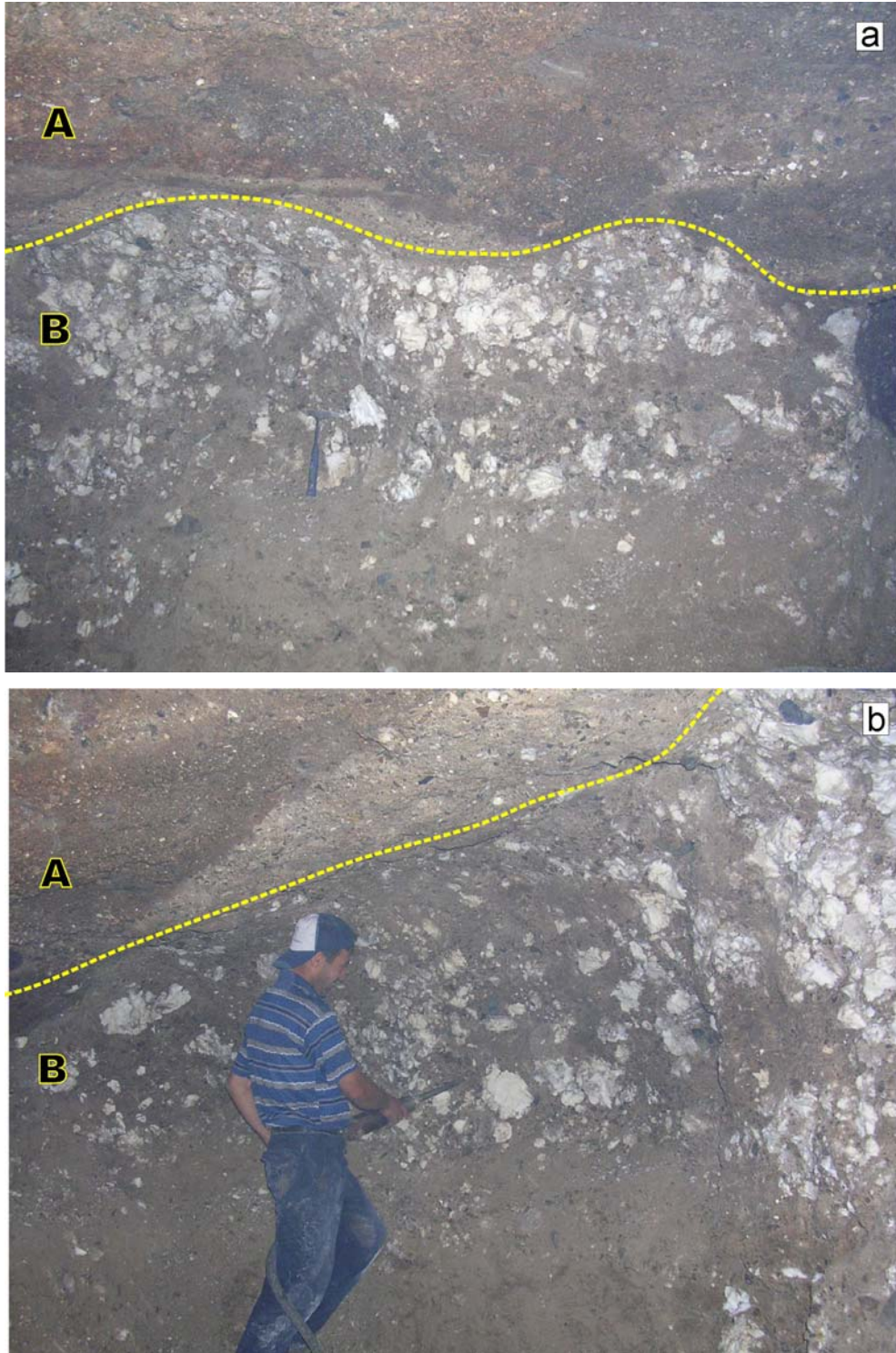
Alt seviyelerdeki çakıltaşları ancak lületaşı işletmek amacıyla açılmış kuyularda ve bazı seviyelerde gözlenebilmektedir. Karatepe köyü yakınlarında yaklaşık 40 m. yeraltında işletilen lületaşı ocaklarında sepiyolit oluşumları yakından incelenmiş, sepiyolit, magnezit, serpantin çakılları ve çakıltaşları örneklenmiştir. Bu ocaklarda lületaşları iri ve köşeli çakıllı, tane destekli, magnezit çakıllarının yoğun olduğu seviyelerde bulunmaktadır (Şekil 2.4). Magnezit çakıllarıyla birlikte daha az oranda serpantin ve ultrabazik çakılları bulunmaktadır. Magnezit çakıllarının çoğunlukla sepiyolite dönüştüğü bu seviyenin hemen üstünde daha ince çakıllardan oluşan kumlu-çakıllı bir seviye bulunmaktadır (Şekil 2.4). Bu iki seviye arasında ani bir geçiş gözlenirken, üst seviyede magnezit çakılı bulunmamaktadır.

Saf sepiyolit nodullerinin çap boyutları 2-3 cm. den 40-50 cm.'ye kadar değişmektedir (Şekil 2.5). Sepiyolit ve magnezitin değişik oranlardaki birleşiminden oluşan çakıllar oldukça yaygındır. Magnezit çakıllarının bir kenarı sepiyolite dönüşmüş, bir kenarıysa halen magnezit çakıllı olarak kalmış örneklerle de rastlanmaktadır (Şekil 2.6).

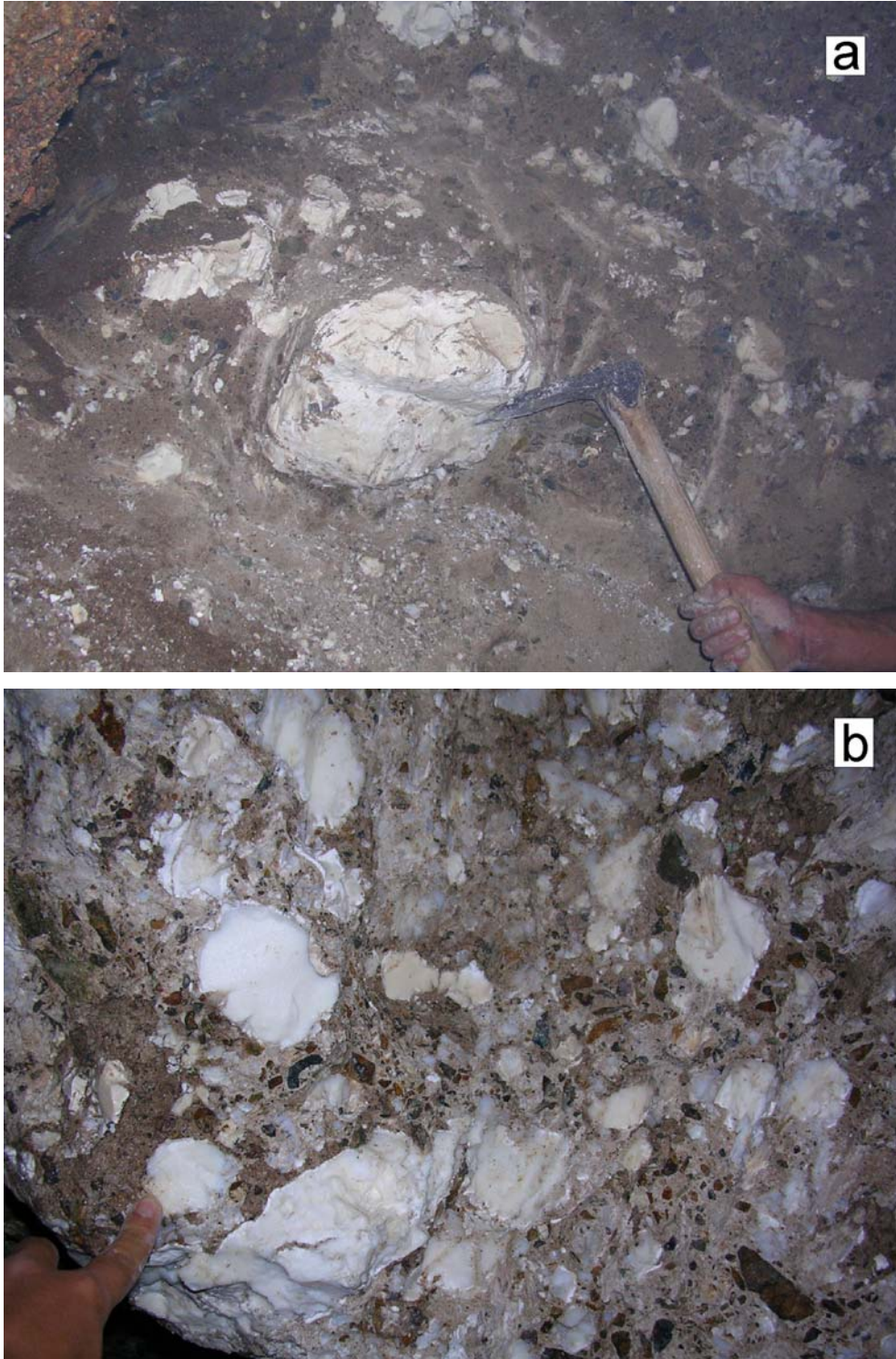
Sepiyolite dönüşümün gözlenmediği bazı magnezit çakılları fiziksel olarak bozunmuş ve sert yapılarını kaybetmiş, tebeşire benzer yumuşak ve kolayca toz haline gelebilen hale dönüşmüşlerdir.

Çakıltaşları içerisinde nemli olarak bulunan sepiyolit nodülleri, yüzey koşullarında su içeriklerini kaybettiklerinde hacimlerinde azalma gözlenir ve çakıltaşı matrisinden ayrılırlar. Bu çakıllar kurdukları zaman içerisinde saflığını bozan silis ve dolomit kılcal damarları boyunca çatlama gösterirler. Magnezitlerle birlikte karışım halinde bulunan örnekler de kurduklarında çatlama gösterirler.

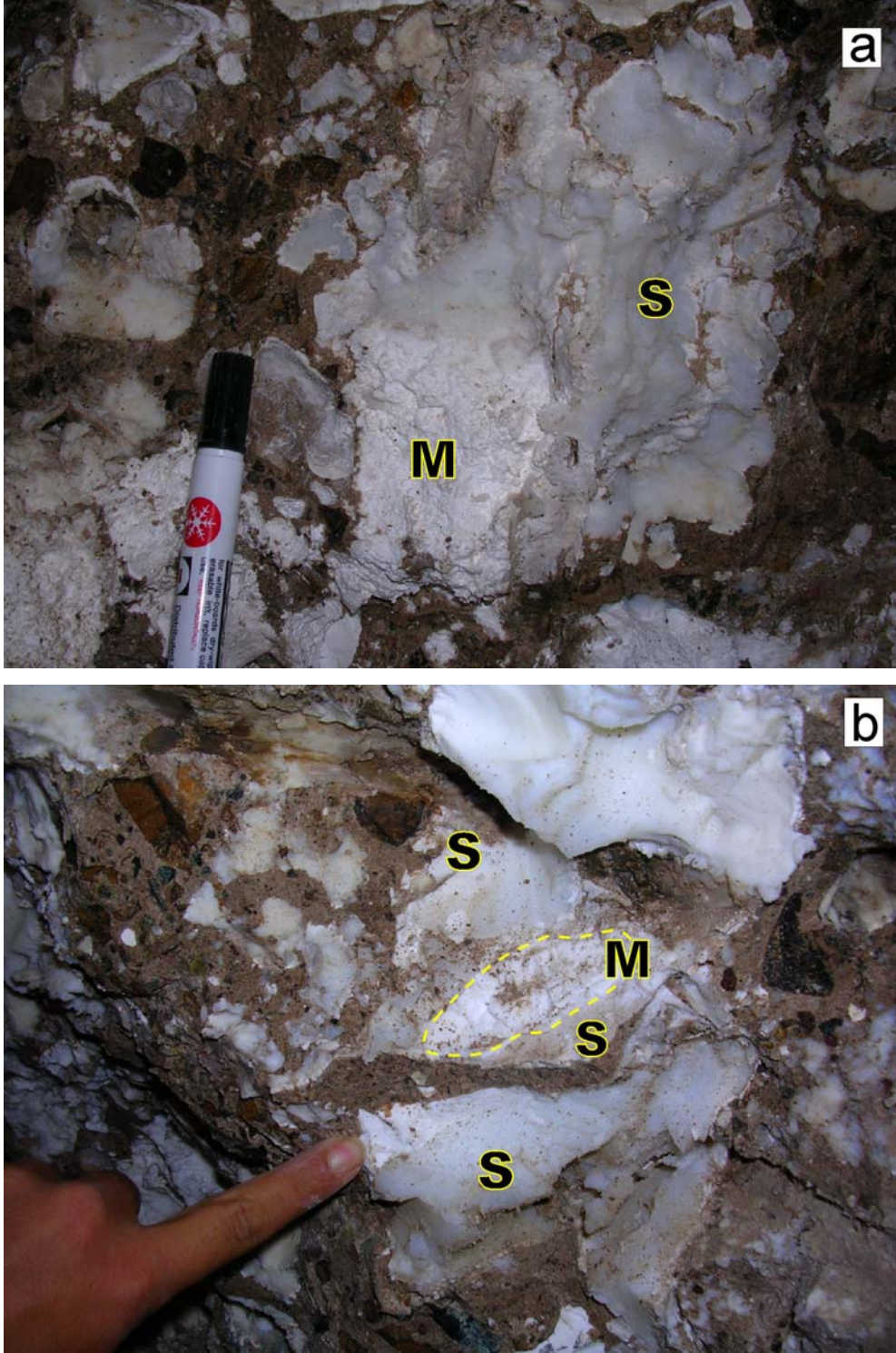
Sarısu bölgesindeki diğer ocaklarda da benzer nitelikteki sepiyolitlere rastlanmaktadır. Ancak batıdaki ocaklardan çıkarılmış bazı çakıltaşlarında silisleşme ve çatlaklar boyunca yerleşmiş silis damarları gözlenmektedir.



Şekil 2.4 Karatepe Köyü yakınında, yerin yaklaşık 40 m. altında işletilen sepiyolit ocağı; ocak içerisinde kumlu ve ince çakıllı seviyenin (A) altında sepiyolitleşmiş magnezitlerce zengin bir çakıltaşı seviyesi (B) bulunmaktadır.



Şekil 2.5 İşletilen sepiyolit ocağında (a) çakıltaşları içerisindeki yaklaşık 40 cm. çapındaki sepiyolit nodülü ve (b) daha küçük (3-12 cm.çapında) sepiyolit nodülleri.



Şekil 2.6 (a) Bir kısmı sepiyolite dönüşmüş magnezit çakılı ve (b) kenarları sepiyolite dönüşmüş, merkezi magnezit kalan çakıl ve çakıldaki çatlak boyunca içine yerleşmiş çakıltaşı matrisi.

2.2 Yunak (Konya) Bölgesi

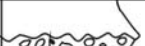
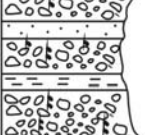
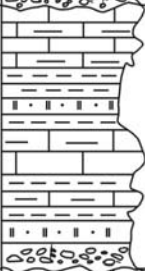


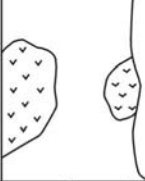

Eskişehir bölgesinde lületaşı olarakta bilinen beyaz renkli, yumrulu sepiyolit oluşumlarına benzer oluşumlar Yunak (Konya) ilçesinin kuzeydoğusunda Üçkuyular mevkinde de bulunmaktadır (Yeniyol, 1993; Yeniyol ve Önder, 1978a; Yeniyol ve Öztunalı, 1985).

İnceleme alanının temelini rekristalize kireçtaşları, metabazitler ve şistlerden oluşan Yunak Grubu ve bu birimlerin üzerine bindirmeyle allokton olarak yerleşmiş genellikle serpantinit, diyabaz ve gabrolardan oluşan bazik intrusivlerden oluşan Yunak ofiyolitleri oluştur (Yeniyol, 1979). Metin, Genç ve Bulut (1988), Bolvadin (Afyon) ve Yunak (Konya) civarında yürüttükleri jeolojik çalışmalarında Yeniyol (1979) tarafından Yunak Grubu olarak isimlendirilen kayaçları Emirdağ Grubu adı altında daha geniş alanlarda incelemişlerdir. Bu gruba ait kireçtaşları fosil içeriğine göre Orta-Üst Triyas yaşlı, yaklaşık 800-1500m. kalınlığında platform tipi karbonatlardan oluşur. Üstlediği metaçakıtaşları ve şistlerle düşey yönde geçişlidir. Kireçtaşları yanal ve düşey geçişli olarak şistler ve bloklar halinde metabazik kayaçlar tarafından üstlenir. Bütün grup yeşil şist fasiyesi metamorfizmasına uğramış, kireçtaşları rekristalize olmuştur.

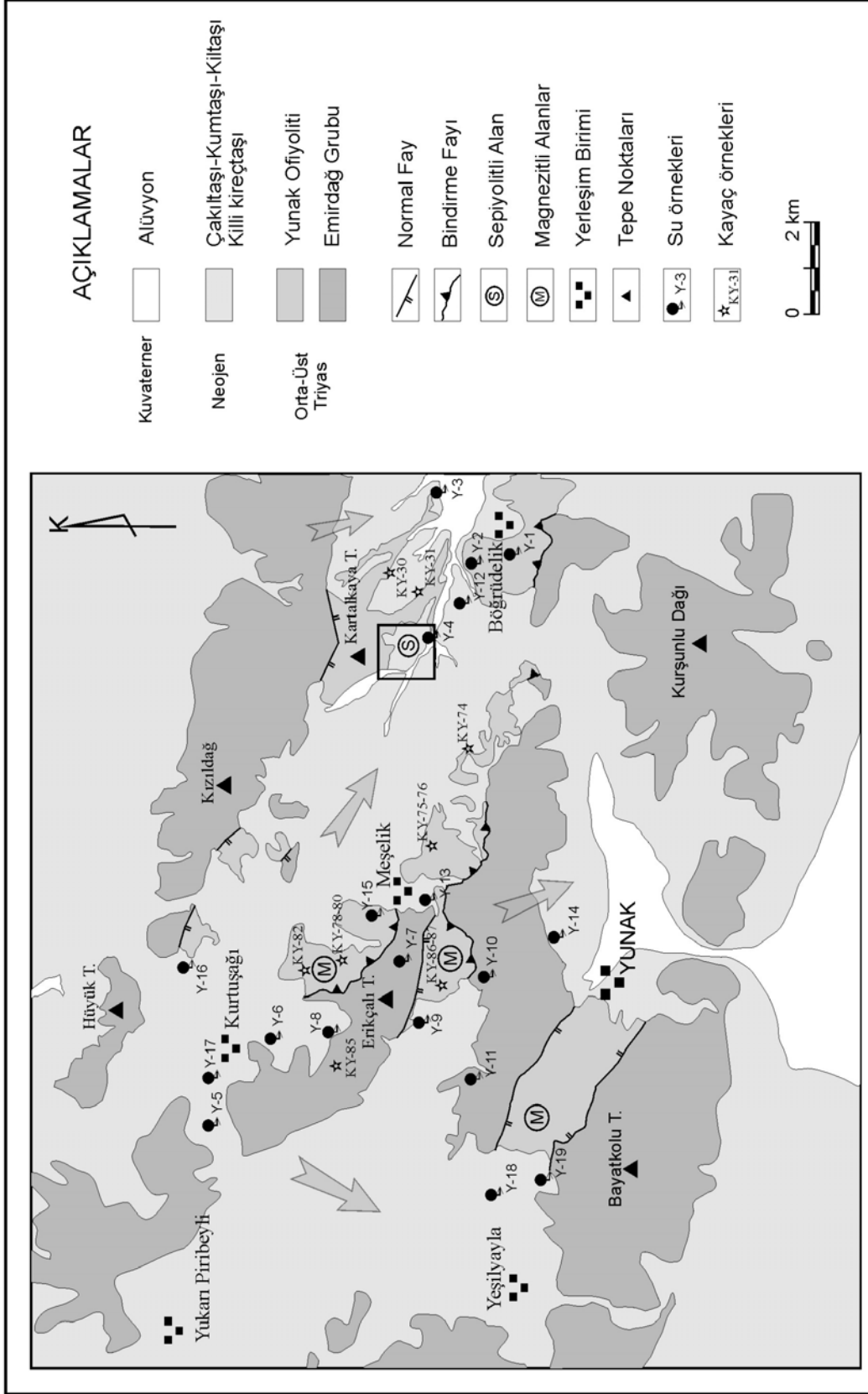
Emirdağ Grubunu üzerine bindirmeyle serpantinit, metabazit, bazik intrusif, şist ve çörtlü kireçtaşlarından oluşan Yunak Ofiyoliti gelir (Yeniyol, 1979). Bindirmenin etkisiyle tüm birimler bol kırıklı ve çatlaklı yapı kazanmıştır. Ofiyolitler üzerinde ayrıntılı bir çalışma yapan Yeniyol (1979) ofiyolitik kayaçların başlangıçta en altta yereldiğini, bu kayaçların üzerine şist ve metabazik kayaçların ilksel tortullarını içeren çörtlü kireçtaşlarının çökeldiğini ve Üst Kretase-Alt Paleosen de sıkıştırma kuvvetlerinin etkisiyle Yunak grubu olarak adlandırdığı birimlerin üzerine bindirdiğini belirtmiştir (Şekil 2.7).

Orta Anadolu ofiyolit kuşağında yer alan bu kayaçlar üzerine uyumsuz olarak çakıtaşı, killi kireçtaşı ve kilttaşlarında oluşan Alt Eosen birimleri ve çakıtaşı ile başlayan killi kireçtaşı, tuf, kiltası ardalanmasından oluşan Miyosen yaşlı sedimanter

kayaçlar gelmektedir. En üstte çakıltaşı, kumtaşı kilttaşlarından oluşan kırıntılı Pliyosen yaşlı kayaçlar bulunmaktadır (Yeniyo1,1979) (Şekil 2.7, Şekil 2.8).

YAŞ		K (m)	L İ T O L O J İ	
Kuvaterner		0-30		Alüvyon - yamaç molozu - sel konisi
T E R S İ Y E R	Pliyosen	0-200		Çakıltaşı - kumtaşı - silttaşı - kiltası; sarı-kahve-kırmızı renkli, killi ve karbonatlı çimentoyla tutturulmuş, kalın katmanlanmalı, kötü boylanmış.
	Miyosen	0-350		Çakıltaşı - killi kireçtaşı - tüfit - kiltası ardalanması; ince ve orta katmanlanmalı, çeşitli renklerde, tanımsız makro fosilli.
	Eosen	0-80		Çakıltaşı - killi kireçtaşı kireçtaşı; kirlili sarı krem renkli, orta-kalın katmanlanmalı, fosilli.
	Paleosen			YUNAK OFİYOLİTİ
K R E T A S E	Üst Kretase	± 400		Değişik renklerde kırılğan serpentinit içerisinde çeşitli boyutlarda bloklar halinde koyu yeşil sert bazik intrüzifler.
		± 2000		Açık-koyu gri renklerde yer yer çört seviyeli ince -orta katmanlanmalı, rekristalize kireçtaşı içinde koyu yeşil renkli sert metabazitler, açık gri - mavi renkli şist ve kalk-şist seviyeleri

Şekil 2.7 Yunak (Konya) ve civarını genelleştirilmiş kolon kesiti (Yeniyo1, 1979).

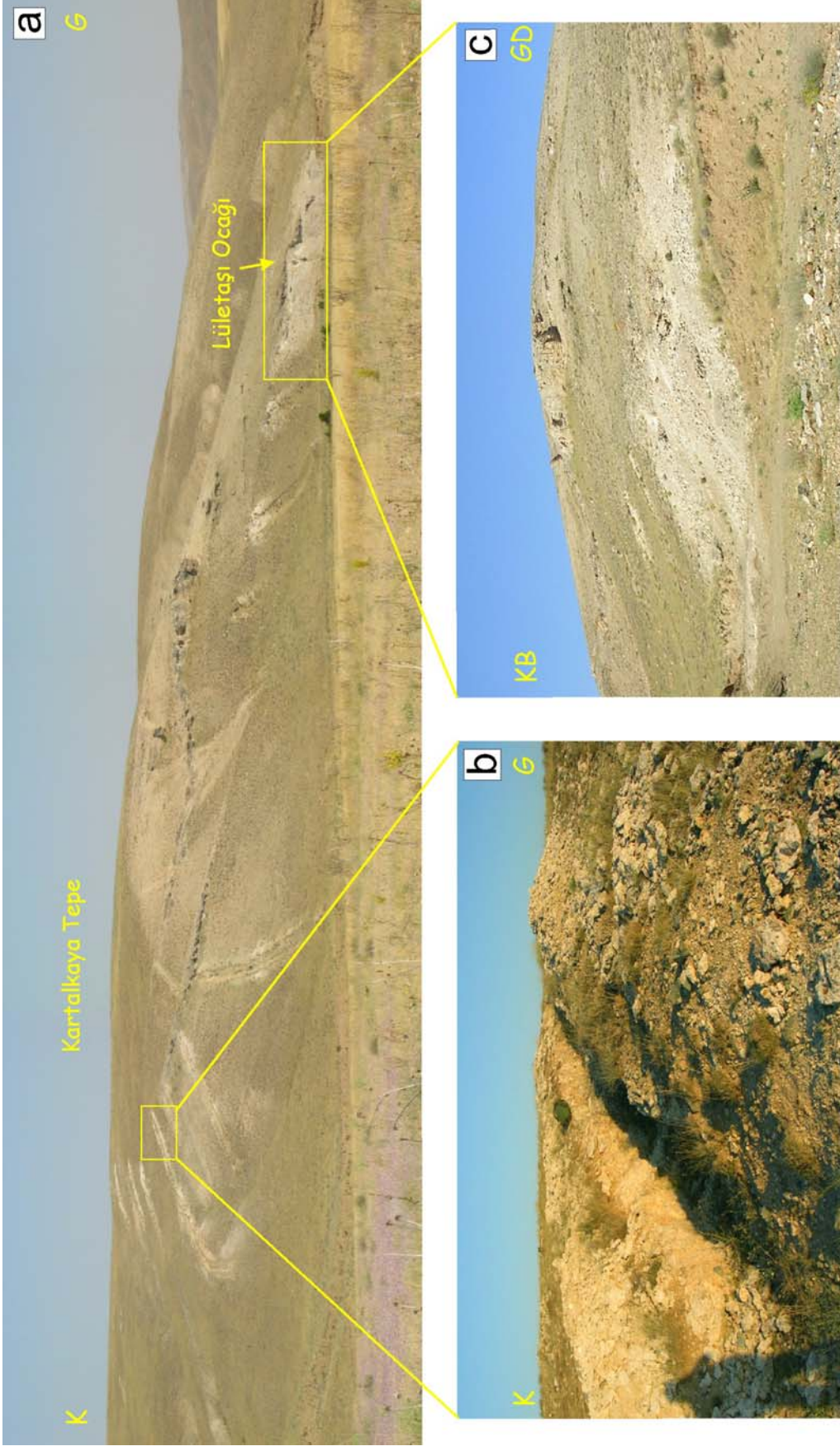


Şekil 2.8 Yunak (Konya) ve civarını jeoloji haritası (Metin ve diğer., 1988; Yeniyo, 1979) ve alınan kayaç, mineral ve yeraltısu örnek noktaları.

Yunak bölgesindeki sepiyolit oluşumları serpantinit, magnezit ve ultrabazik kayalık çakıllarınca zengin olan çakıltaşları içerisinde Üçkuyular bölgesinde gözlenmektedir (Yeniyol, 1993; Yeniyol ve Önder, 1978a; Yeniyol ve Öztunalı, 1985) (Şekil 2.8 ve 2.9).

Bu bölgedeki oluşumlar da Eskişehir'deki lületaşı oluşumları gibi magnezitin bulunduğu yerde (in-situ) dönüşümüyle oluşmuştur (Yeniyol, 1993; Yeniyol ve Öztunalı, 1985). Magnezitler Yunak ilçesi civarında yaklaşık 10 farklı yerde küçük yataklar ve damarlar şeklinde gözlenir (Yeniyol ve Önder, 1978b; Yeniyol, 1979). Serpantinitler içerisinde damar, ağsal damarlar şeklinde yerleşmiş, masiv, breşik veya karnibahar yapılarında bulunurlar (Yeniyol, 1979) (Şekil 2.10). Bölgede farklı yerlerde magnezit oluşumları bulunmasına karşın, sepiyolit oluşumları sadece Üçkuyular mevkiindeki çakıltaşları içerisinde oluşmuştur. Bu da bölgenin paleo-coğrafyasıyla alakalı olarak magnezit çakıllarının havza kenarında biriktiği ve sepiyolit oluşumu için uygun kimyasal koşulların sağlandığı tek yer olması kaynaklanmaktadır. Çalışma alanına yakın olan Konya-Çayırbağ magnezit yatağında serpantinitler içerisindeki magnezit damarlarında sepiyolit oluşumları gözlenmiştir (Yeniyol, 1986) ancak ne önceki çalışmalarda ne de bu çalışmalarda serpantinitler içerisindeki magnezit damarlarında sepiyolit oluşumuna rastlanmamıştır.

Sepiyolit oluşumuna en yakın magnezit oluşumları Kartalkaya tepenin kuzeyinde ve doğusunda, serpantinitlerde damar ve ağsal damarlar olarak gözlenir (Şekil 2.10-a). Yüzeyde birkaç yerde, en fazla 5-6 metre uzunluğunda mostralar boyunca takip edilebilmektedir. Magnezitlerin yakınlarında serpantinitlerin kırıklı ve çatlaklı zonları boyunca yerleşmiş silis oluşumları bulunmaktadır. Kısmen serpantinitleri de silişleştiren bu oluşumların, magnezit oluşumuyla ilgili olarak açığa çıkan silisden meydana geldiği düşünülmektedir (Yeniyol ve Önder, 1978b).



Şekil 2.9 (a) Konya-Yunak bölgesi, Üçkuyular mevkinde lületaşı niteliğinde sepiyolit içeren çakıltaşları ve MTA tarafından (Yenirol ve Önder, 1978) araştırma amaçlı açılan yarmalar, (b) yarmaların yakından görünüşü, (c) lületaşı işletmek için açılan ocaklar.

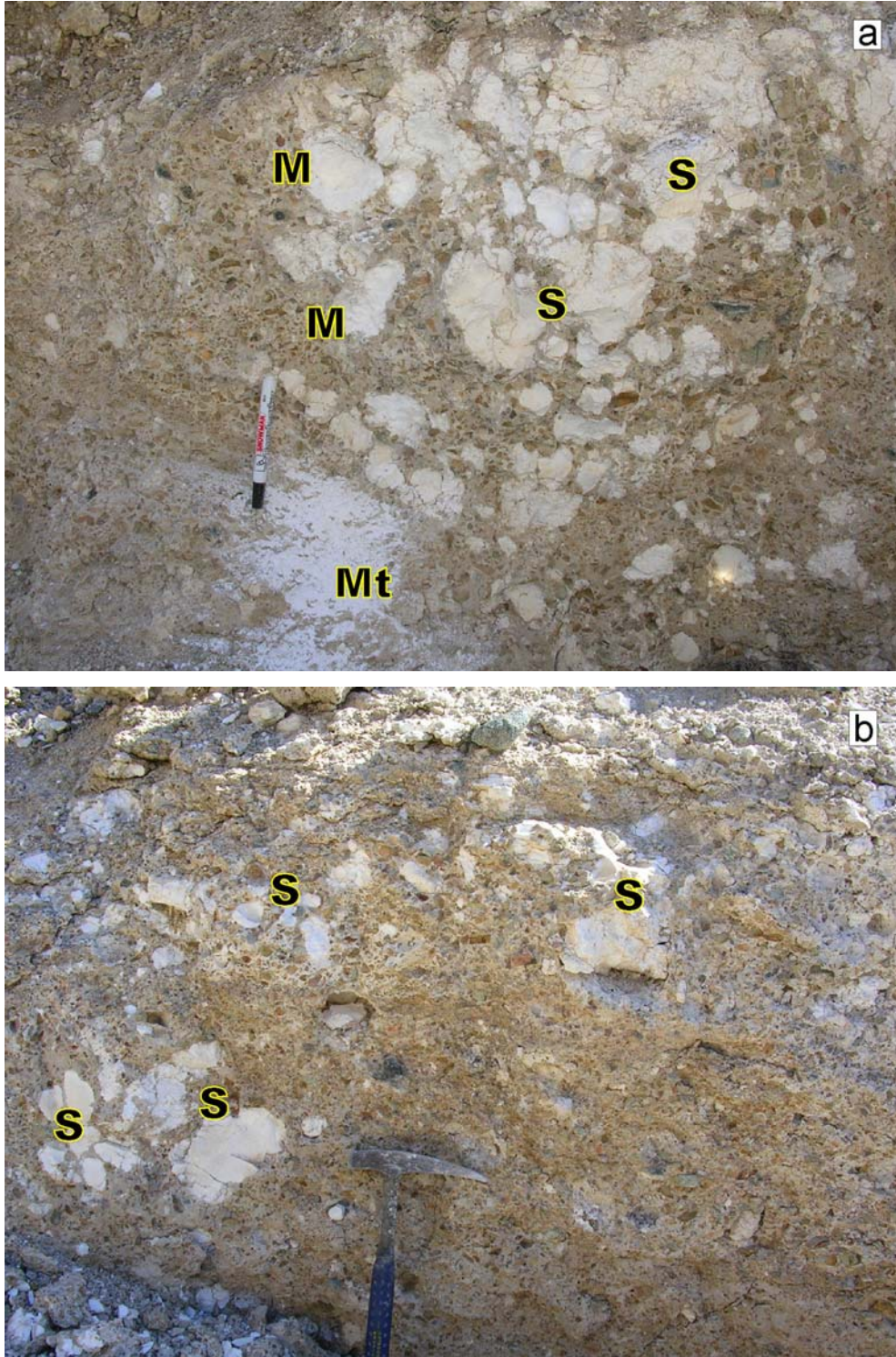


Şekil 2.10 (a) Kartaltepe doğusunda yeralan serpantinitler içerisinde damar ve ağsal damarlar şeklinde yerleşmiş, masiv ve karnıbahar yapılarında magnezit, (b) Meşelik köyü güneybatısında, kısmen işletilmiş magnezit yatağında gözlenen magnezit damarı.

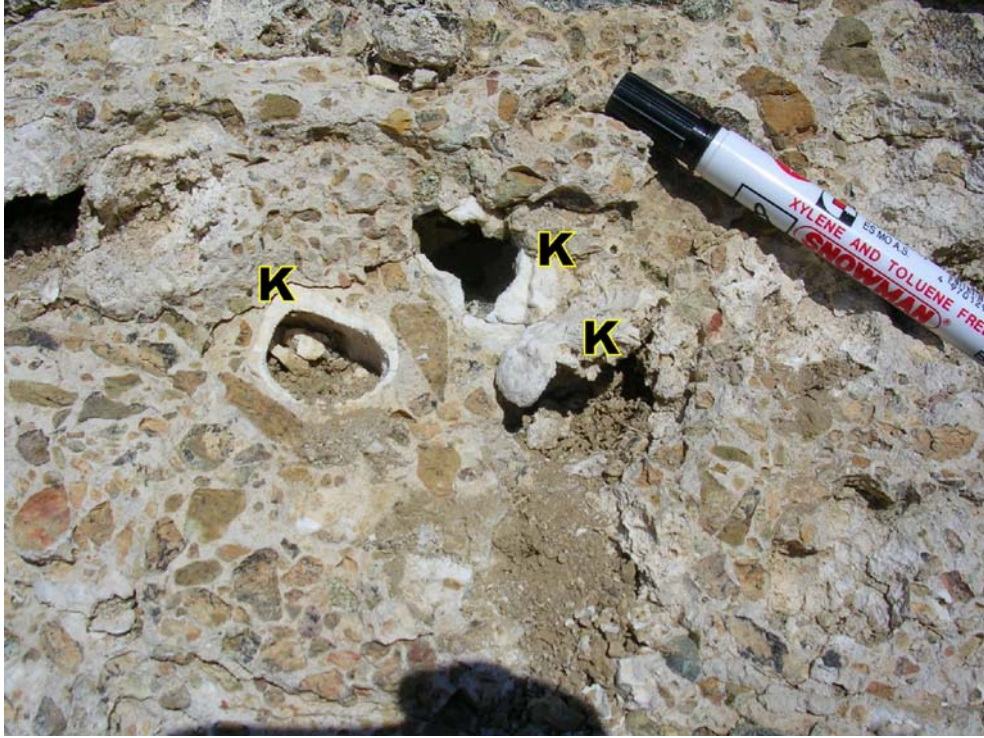
Serpantinitlerin üzerine uyumsuz olarak yerleşen çakıltaşları genelde açık kahverenkli, killi-karbonatlı bir matriks ve serpantinit, diyabaz, silisleşmiş serpantinit, magnezit, rekristalize kireçtaşı ve az miktarda silis çakıllarından oluşur. Çoğunlukla matriks destekli olarak gözlenir ve boylanması kötü, köşeli çakıllardan oluşur. Kötü ve kalın tabakalanma ve üst seviyelerde yer yer çapraz katmanlanma haricinde herhangi bir sedimanter yapı göstermezler. Tabakaların genel eğim yönü güneybatıya doğrudur.

Lületaş oluşumları yaklaşık 60-70 m. kalınlığında gözlenen çakıltaşların güneybatı ucunda, alt seviyelerde yoğunlaşmıştır (Yeniyol, 1993; Yeniyol ve Öztunalı, 1985). Bu seviyedeki çakıltaşları daha iri (yaklaşık 5-15 cm arası, maximum 30 cm.) ve bazı yerlerde tane destekli olarak gözlenirler (Şekil 2.9 ve 2.11). Orta ve üst seviyelerde çakıl boyları küçülürken herhangi bir derecelenme göstermezler. Orta seviyelerde yuvarlaklaşması diğer çakıllara göre daha iyi olan rekristalize kireçtaşı çakılları bulunmaktadır. Bu çakılların merkezi yıkanarak boşalmış ve içi oyuk çakıllar olarak gözlenmektedirler (Şekil 2.12). Çakıltaşları daha üst seviyelerde yer yer ince tabakalı ve çapraz katmanlanmalı olarak gözlenir. Genelde boyları 5 cm.yi geçmeyen, yuvarlaklaşması kötü, boylanması orta, serpantin, diyabaz ve magnezit çakıllarından meydana gelir. Matriks destekli ve sıkı pekleşmiştir (Şekil 2.13). İçerisinde nadiren bulunan magnezit çakılları bu seviyede de sepiyolite dönüşmüş olarak gözlenir. (Şekil 2.13-b).

Çakıltaşının güneybatı yamacında tabanında 3-4 m. kalınlığında sepiyolit nodullerince zengin olan seviye kuzeye doğru yaklaşık 500 m. yanal devamlılığa sahiptir (Yeniyol ve Önder, 1978a). Bu seviyede magnezit çakılları kısa mesafe taşındıklarını gösterir şekilde genellikle köşeli ve yuvarlaklaşması kötü çakıllar halinde gözlenir (Şekil 2.11). Sepiyolite dönüşmemiş olan magnezit çakıllarının bazıları ilksel fiziksel özelliklerini korurken, bazılarıysa yumuşak ve toz haline gelebilen şekilde bozulmuştur (Şekil 2.11b).



Şekil 2.11 Üçkuyular mevkiindeki lületaşı oluşumlarının yoğunlaştığı alt seviye çakıldaşı, (a) içerisindeki lületaşı yumruları (S) ve magnezit (M) çakılları; sertliğini ve sağlam yapısını kaybetmiş magnezit çakılı kolayca toz haline gelebilmektedir (Mt), (b) çakıldaşı içerisindeki lületaşı yumruları.



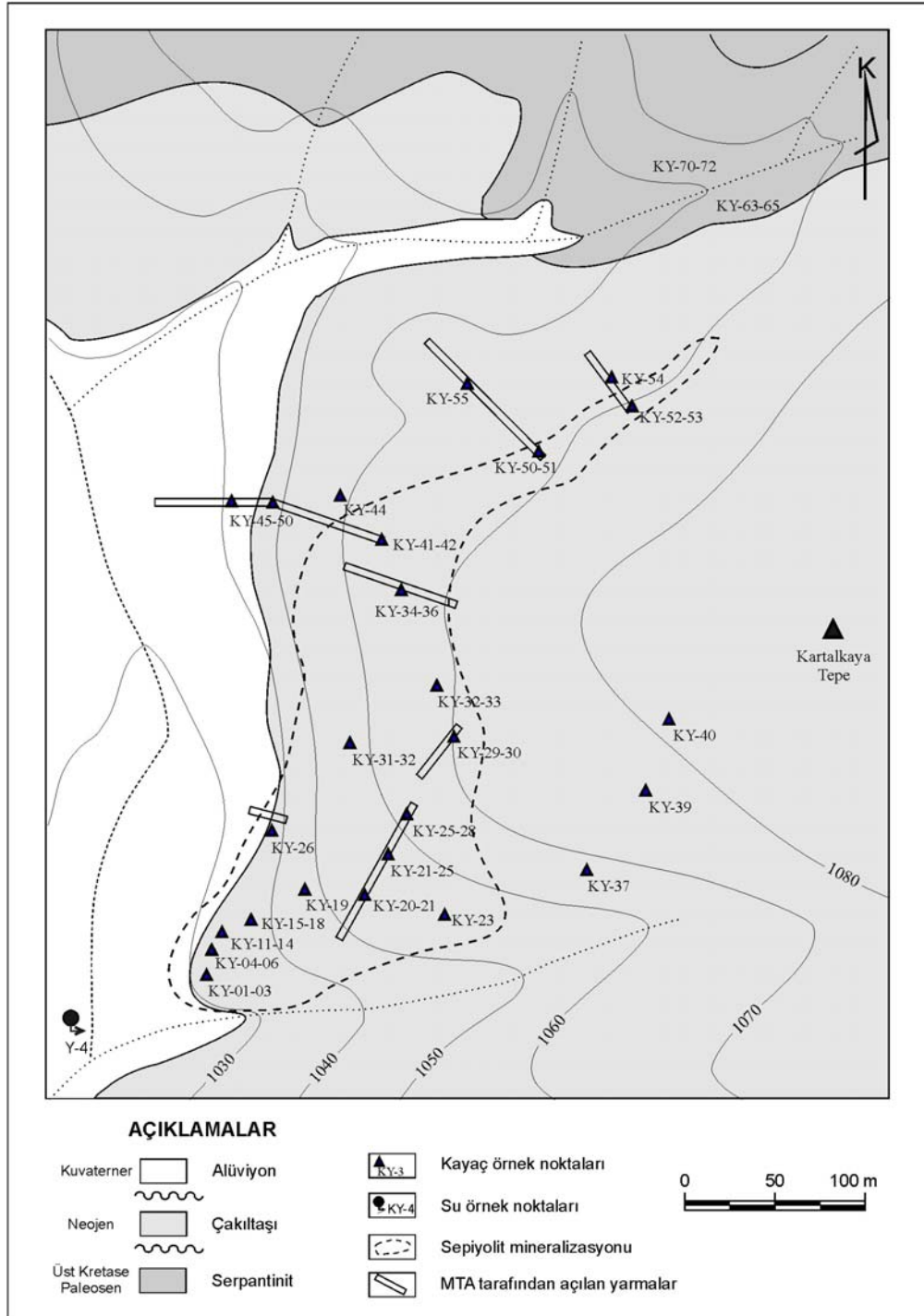
Şekil 2.12 Üçkuyular mevkiindeki çakıltaşlarının güneybatı kenarı, orta seviyelerinde gözlenen, yuvarlaklaşması diğer çakıllara göre daha iyi, merkezi yıkanarak oyulmuş rekristalize kireçtaşı çakılları (K).

Sepiyolit yumruları magnezit çakıllarıyla birarada bulunur. Değişik oranlarda sepiyolit ve magnezit içeren çakıllara ve bir kısmı sepiyolite dönüşmüş magnezit çakıllarına da oldukça sık rastlanır (Şekil 2.11). Magnezite göre daha elastik ve yumuşak bir yapıya sahip olan sepiyolit yumrularını sıkı pekleşmiş çakıltaşı içerisinden ayırmak oldukça zordur. Fakat bazı yumruların sulu hacimlerini kurduklarında kaybetmelerinden dolayı çakıltaşı matriksiyle olan dokanağında boşluklar oluşmuştur ve matriksten kolayca ayrılabilirler. Sepiyolit yumrularında kılcal damarlar şeklinde yerleşmiş kuvars ve karbonat minerallerine ve çatlaklar boyunca yerleşmiş çakıltaşı matriksine rastlamak mümkündür.

Sepiyolit oluşumlarını Kartalkaya Tepenin batı yamacı boyunca kuzeye doğru MTA tarafından arama amaçlı açılan yarmalarda takip edilebilmektedir (Yeni Yol ve Önder, 1978b) (Şekil 2.14). Sepiyolit bulduğu zon kuzeye doğru gidildikçe incelmekte ve sepiyolitlerin miktarında ve kalitesinde azalma gözlenmektedir.



Şekil 2.13 Üçkuyular mevkiindeki çakıldaşlarının üst seviyesi, (a) boyutları 5cm yi geçmeyen serpantin, diyabaz ve magnezit çakıllı, ince tabakalı, yer yer çapraz katmanlı, (b) içerisindeki 1-5 cm boyutlarında, nadir bulunan lületaşı oluşumları (S).

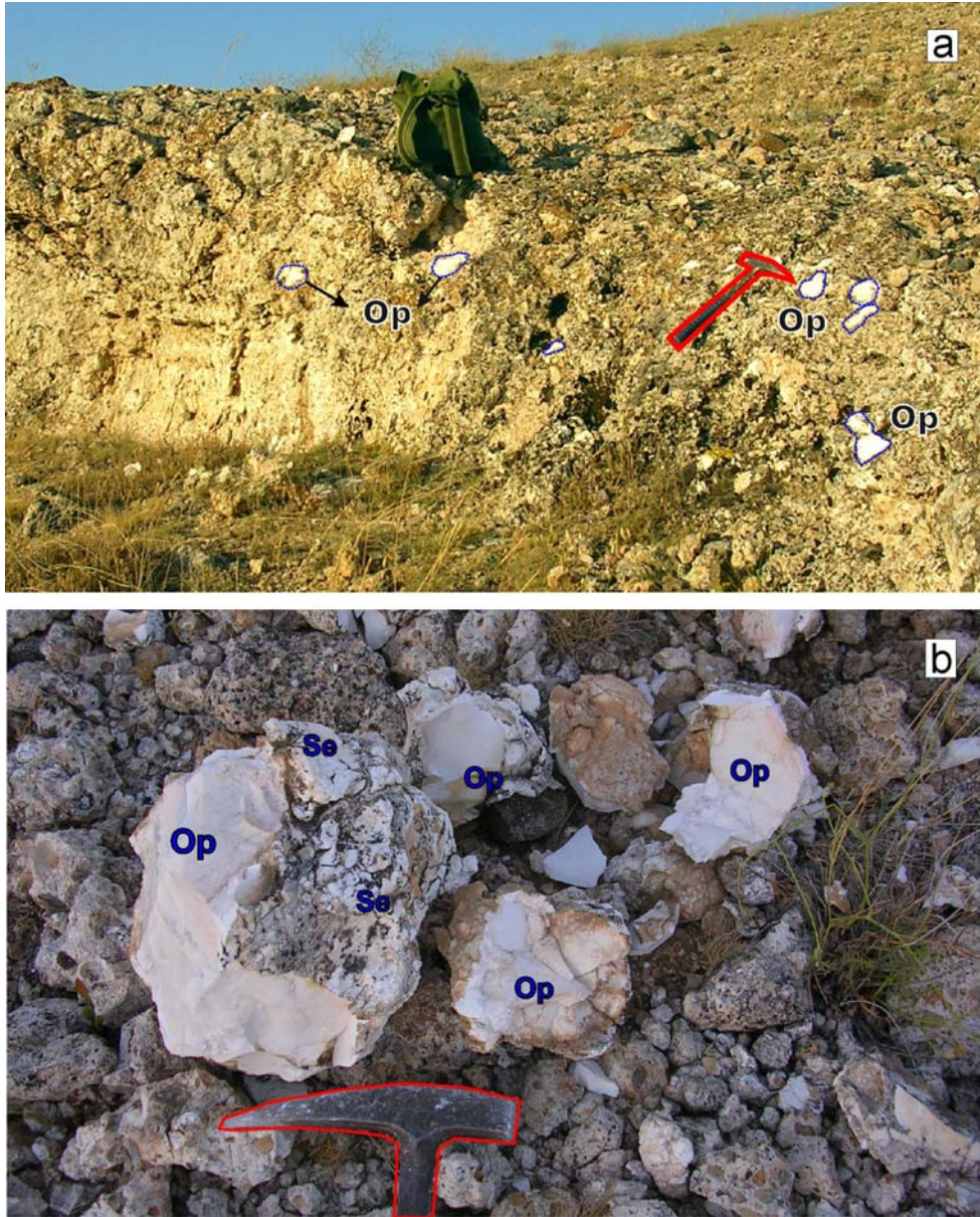


Şekil 2.14 Konya-Yunak bölgesi Üçkuyular mevkiinde sepiyolitli alan ve alınan örneklerin lokasyonları (Yeniol ve Önder, 1978a).

Kuzeydeki yarmalarda ve bu yarmaların üst seviyelerinde yer alan çakıltaş mostralarında önemli miktarda opal çakılları bulunur (Şekil 2.15). Çoğunlukla beyaz ve bazen çok açık mavi renklere yuvarlaklaşması iyi olan bu çakılların etrafı ince bir sepiyolit tabakası ile sarılmıştır. Merkezi opal dışı doğru sepiyolit miktarı artan

çakıllar olarak gözlenirler. Bu çakıllarla beraber az miktarda saf sepiyolit yumruları da bulunur. Oluşumların gözlendiği yerlerdeki çakıltaşları matriksinde de silisleşme miktarı artmakta ve çakıltaşı içerisinde ince kuvars damarları gözlenmektedir.

Opal çakıllarının bulunduğu çakıltaşı seviyelerinin üstündeki tabakalarda (Kartaltepe kuzeyi ve kuzeybatısı) rekrystalize kireçtaşı çakılları miktarında artma gözlenirken sepiyolit oluşumlarına rastlanmaz.



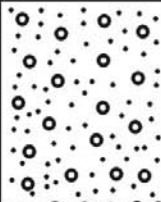
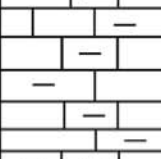
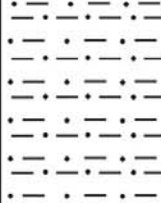
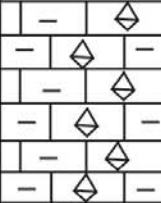

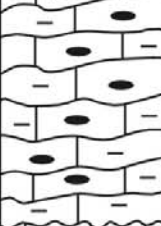
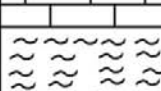
Şekil 2.15 (a) Üçkuyular bölgesinde çakıltaşları içerisinde yer alan beyaz renkli opal oluşumları, (b) opal çakılları ve etrafını saran ve birarada bulunduğu sepiyolit oluşumları.

2.3 İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir) Bölgesi

Eskişehir, Sivrihisar ve Konya bölgelerinde geniş alanları kaplayan Orta Miyosen-Pliyosen yaşlı karbonatlı, killi ve jipsli karasal göl çökelleri içerisinde organik maddece zengin kahverengi sedimanter sepiyolit oluşumları oldukça ekonomik rezervlere sahiptir. Göl suyundan kristalleşerek oluşan bu yataklar daha çok Sivrihisarın güneydoğusunda Gülçayır, Yenidoğan, Kurtşeyh, Ahiler, İlyaspaşa, Çakmak, Türktaciri ve Kayakent yakınlarında Sakarya nehri vadisi boyunca açığa çıkmaktadır. Sadece vadi kenarlarında yüzlek veren sedimanter sepiyolit oluşumlarının maden şirketlerince yapılan sondajlarla daha geniş alanlarda bulunduğu tespit edilmiştir (İrkeç, T. 2004, sözlü görüşme). Bu oluşumlar dışında, Yörükakçayır (Eskişehir), Mihalıççık (Eskişehir) ve Oğlakçı (Sivrihisar) yakınlarında benzer sepiyolit oluşumları bulunmaktadır.

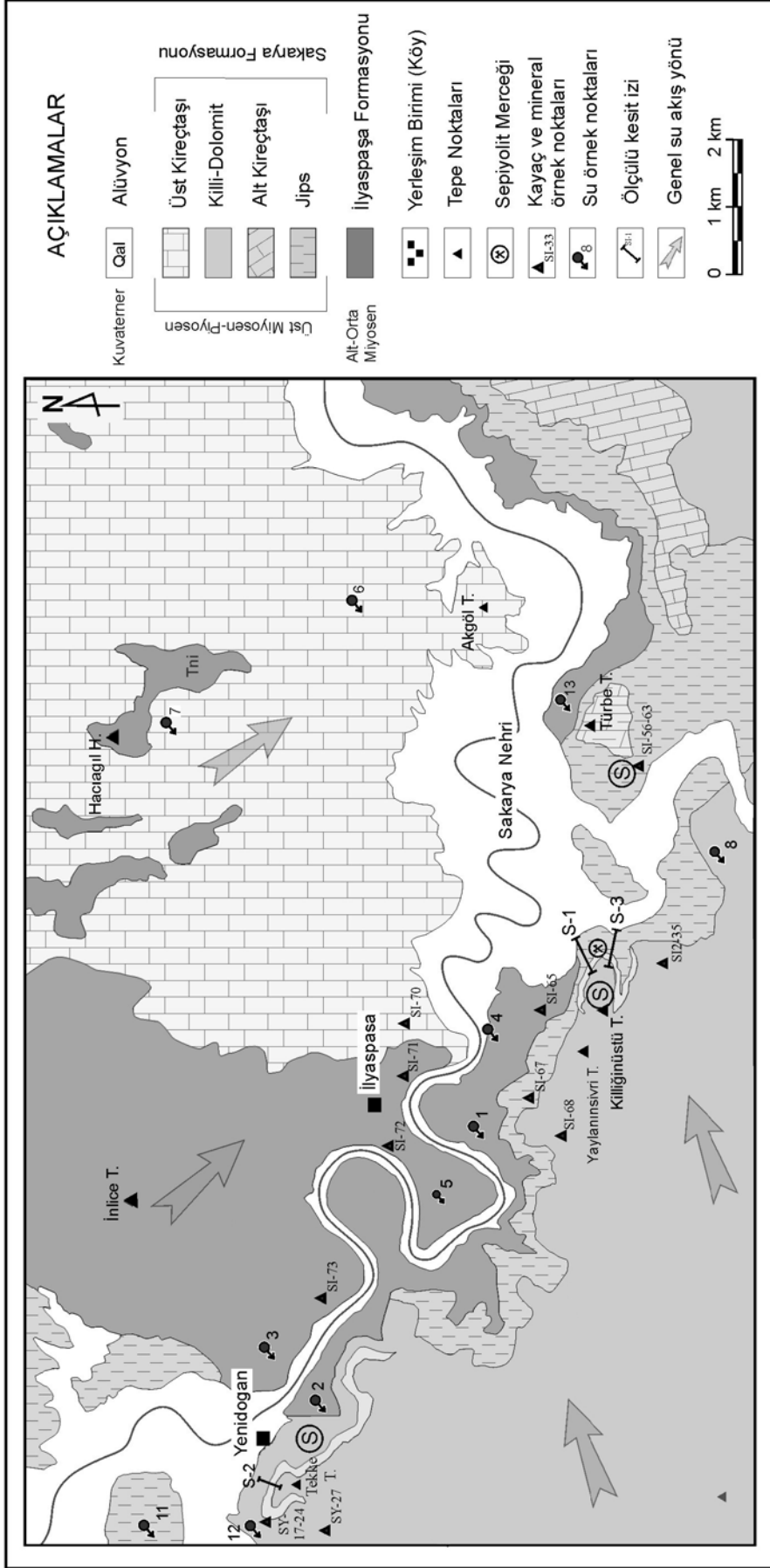
Sedimanter sepiyolit oluşumlarından inceleme alanı olarak seçilen İlyaspaşa ve yakın çevresindeki Neojen yaşlı kayaçlarının temelini şistler, kristalize kireçtaşları ve mermerlerden oluşan Paleozoik yaşlı kayaçlar oluşturur (Yeniyol, 1979). Neojen yaşlı kayaçlar, tektonizmanın etkin olduğu dönemlerde havza kenarında ve tabanında kalın ve iri, havzanın iç kısımlarına doğruysa ince klastik malzeme birikmesiyle başlamıştır (Umut, Acarlar ve Gedik, 1991; Yeniyol, 1982). Tektonizmanın etkisini kaybetmesiyle, bu kırıntılı kayaçların üzerine killi ve karbonatlı kayaçlar çökelmiştir.

Çalışma alanı ve civarında geniş alanları kaplayan gölsel çökeller Karakaş (1992) tarafından İlyaspaşa ve Sakarya Formasyonları olarak adlandırılmıştır. Sepiyolit içermeyen beyaz-gri renkli, kötü tabakalı, kıvrımlı, çörtlü kireçtaşı, kireçtaşı, marn ve kilaşı ardalanmalı ve yer yer turba arakatlı birimler İlyaspaşa Formasyonu olarak tanımlanmıştır (Karakaş, 1992; Karakaş ve Varol; 1991) (Şekil 2.16 ve 2.17). Çalışma alanında İlyaspaşa köyü ve civarında gözlenen formasyona ait çört tabakaları içeren kireçtaşları ve killi kireçtaşlarında silisleşme yaygın olarak gözlenir (Şekil 2.18).

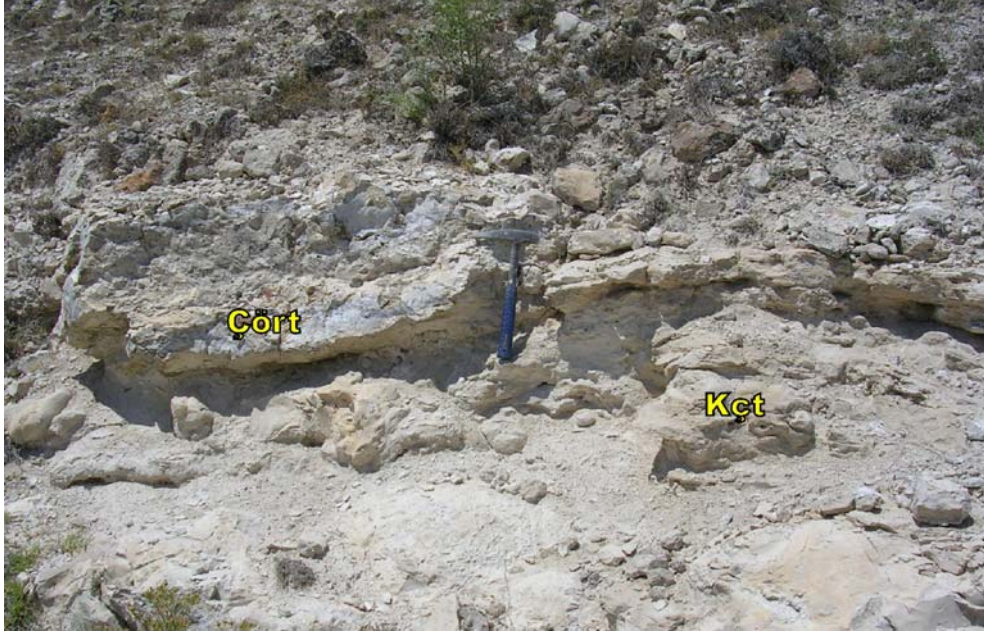
YAŞ		Fm.	Üye	K (m)	LİTOLOJİ	
KUVATERNER	Holosen	KEPEN			Alüvyon	
	Pleyistosen				20	
NEOJEN	Üst Miyosen - Pliyosen	SAKARYA	Üst Kireçtaşı	70		Bej-krem renkli gastrapod ve ostrokodlu killi kireçtaşı
			Killi Dolomit	220		Dolomit, sepiyolit, manyezit ardalanması
	Alt Kireçtaşı		30		Bol kök izli, gastrapod ve ostrokodlu jipsli, killi kireçtaşı	
	Jips		55		Yeşil-beyaz renkli kil ardalanmalı masif ve kristalli jips	
	Alt-Orta Miyosen		İLYASPAŞA	125		Kıvrımlı çörtlü kireçtaşı marn ardalanmalı, turba arakatkılı killi kireçtaşı
PALEOZOYİK						Kristalize kireçtaşı, mermer mika şist, serisit şist

Ölçeksiz

Şekil 2.16 İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir) ve civarının genelleştirilmiş kolon kesiti (Karakas, 1992)



Şekil 2.17. İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir) ve civarının jeolojisi haritası (Karakaş; 1992'den değiştirilerek) ve alınan kayaç, mineral ve yeraltı suyu örnek noktaları.



Şekil 2.18 İlyaspaşa formasyonuna ait çörtlü kireçtaşları

Bu birimler üzerine düşük açılı bir uyumsuzlukla gelen Sakarya Formasyonu üst seviyelerinde sepiyolitli birimleri içermektedir. Beyaz-yeşil renkli dayanımı düşük kıltaşı, marn ve dolomit arılanmasından oluşan en alt seviye saçılma ve çatlak dolgusu şeklinde jips kristallerine sahiptirler. Jipsler genelde formasyonun alt seviyelerinde iri kristalli, diskoidal, jips gülü ve kırlangıç kuyruğu ikizi formlarına sahip kahverengi ve yeşil renklere gözlenir. Killerin ve dolomitlerin içinde serbest büyüme ve çatlak dolgusu olarak oluşmuşlardır.

Bu seviyenin üzerine Gastropod, Ostrokod ve kök izleri içeren dolomitler gelmektedir. Beyaz renkli, yer yer kahverengi sepiyolit, beyaz renkli dolomitli sepiyolit ve dolomit arılanmaları istifin üst seviyelerinde gözlenir (Şekil 2.19). Formasyon bol gastropod fosilli, kök izlerine ve erime boşluklarına sahip ince-kalın tabakalı kireçtaşları ile son bulur. Bölgede akarsu kökenli fasiyeslerle temsil edilebilen genelde kırmızı renkli, Pleyistosen yaşlı çakıltaşı, çamurtaşı ve kumtaşı arılanması Üst Miyosen-Pliyosen yaşlı kayalar üzerine açılma uyumsuzlukla çökelmiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.19 İlyaspaşa GD'sunda Killiğünüstü Tepenin yamacında bulunan kısmen işletilmiş sepiyolit merceği ve alt seviyelerindeki yeşil-kırmızı dolomitik marn-dolomit ardalanması.

İlyaspaşa bölgesinde sedimanter sepiyolit oluşumları Killiğünüstü Tepenin yamaçlarında gözlenmektedir (Şekil 2.17 ve 2.19). Türbe tepenin kuzeyinde araştırma amaçlı açılan yarmada da sepiyolitli dolomitler arasında içinde ince bir tabakada sepiyolit zenginleşmesi gözlenmiştir.

Sakarya Nehri vadi tabanından Killiğünüstü Tepeye kadar alınan ölçülü kesit boyunca birimler yakından incelenmiş ve örneklemeler yapılmıştır (Şekil 2.22). En altta yeşil renkli karbonatlı killerle ardalanmalı olarak ince tabakalı beyaz renkli dolomitler bulunmaktadır (Şekil 2.21). Yeşil ve kırmızı renkli karbonatlı killi birim yaklaşık eşit miktarda kil ve dolomit içermelerinden dolayı dolomitik marn olarak da isimlendirilebilirler. Bu birimlerin içerisinde büyüklüğü 1-2 cm.'den 15-20 cm.'ye kadar değişen boyutlarda genelde sarımsı kahve ve kahverengi tonlarında jips kristalleri gözlenir (Şekil 2.20). Marnlar içerisinde serbest büyümüş, diskoidal ve kırılma kuyruğu ikizi yapılarında gözlenirken, hem marnların hem de dolomitlerin çatlakları boyunca prizmatik ve ikizlenmeli olarak bulunur. En alt seviyede yaklaşık 10 m.'lik marn-dolomit ardalanması içerisinde kısmında jips kristalleri yoğun olarak bulunur.



Şekil 2.20 Sakarya Formasyonunun alt seviyelerinde gözlenen jips kristalleri içeren marn ve üzerine gelen killi dolomit.

Dolomitler, kirli beyaz renkli, mikritik, masif olarak gözleendiği seviyelerde sert ve kalın tabakalı, ince tabakalı olduğu seviyelerde ise çoğunlukla laminalı ve dayanımı düşüktür. Dikine çatlaklar ve erime boşlukları sahiptirler. Bu boşluklar bazen ikincil karbonat ve jipsler tarafından doldurulur. Bu dolomitlerle ardalanmalı olarak bulunan yeşil ve kırmızı renkli marnlarda az miktarlarda detritik kırıntılı malzemeler bulunmaktadır.

Dolomit-marn ardalanması üzerine yaklaşık 10 m.'lik kalın tabakalı, beyaz renkli üst seviyelerinde sepiyolit içeren dolomit tabakası yer alır (Şekil 2.22). Dolomitlerin üzerine açık kahverenkli dolomitli sepiyolitler ve organik içeriği yüksek siyah renkli masiv sepiyolitler gelir. Yaklaşık 2-3 m.lik kalınlığa sahip üst seviyelerinde kök izli, masiv siyah sepiyolitlerin üzerine 1 m. kalınlığında dolomit ve onun da üzerine 4-5 m. kalınlığında masiv ve yer yer breşik olarak gözlenen dolomitli sepiyolitler bulunur. Bu birim sepiyolit oranı düşerek dolomitlere geçiş gösterir. En üstte gastrapod fosilleri içeren mikritik kireçtaşları yer alır.

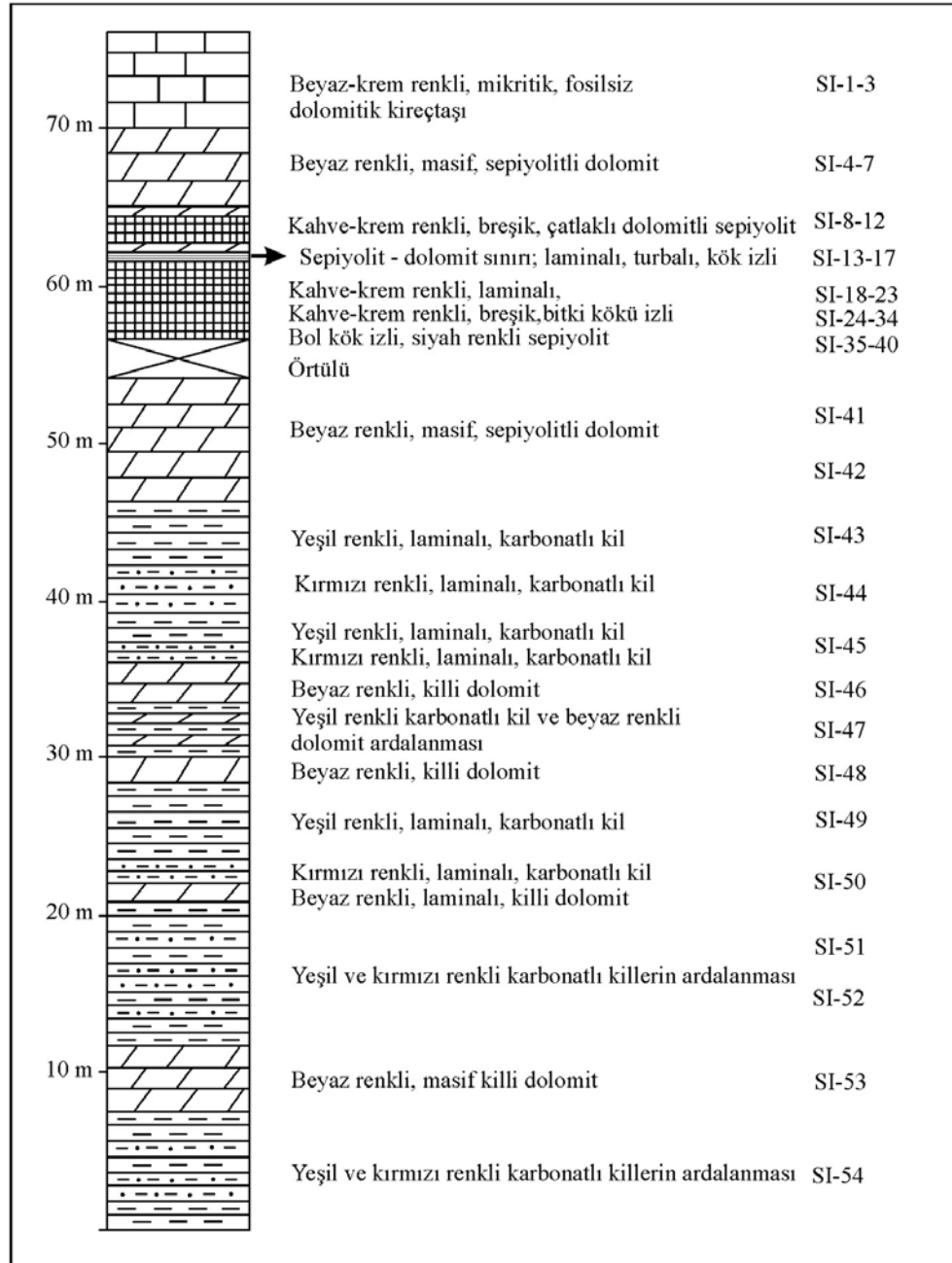


Şekil 2.21 Sakarya Formasyonunda yeralan yeşil marn killi dolomit ardalanması.

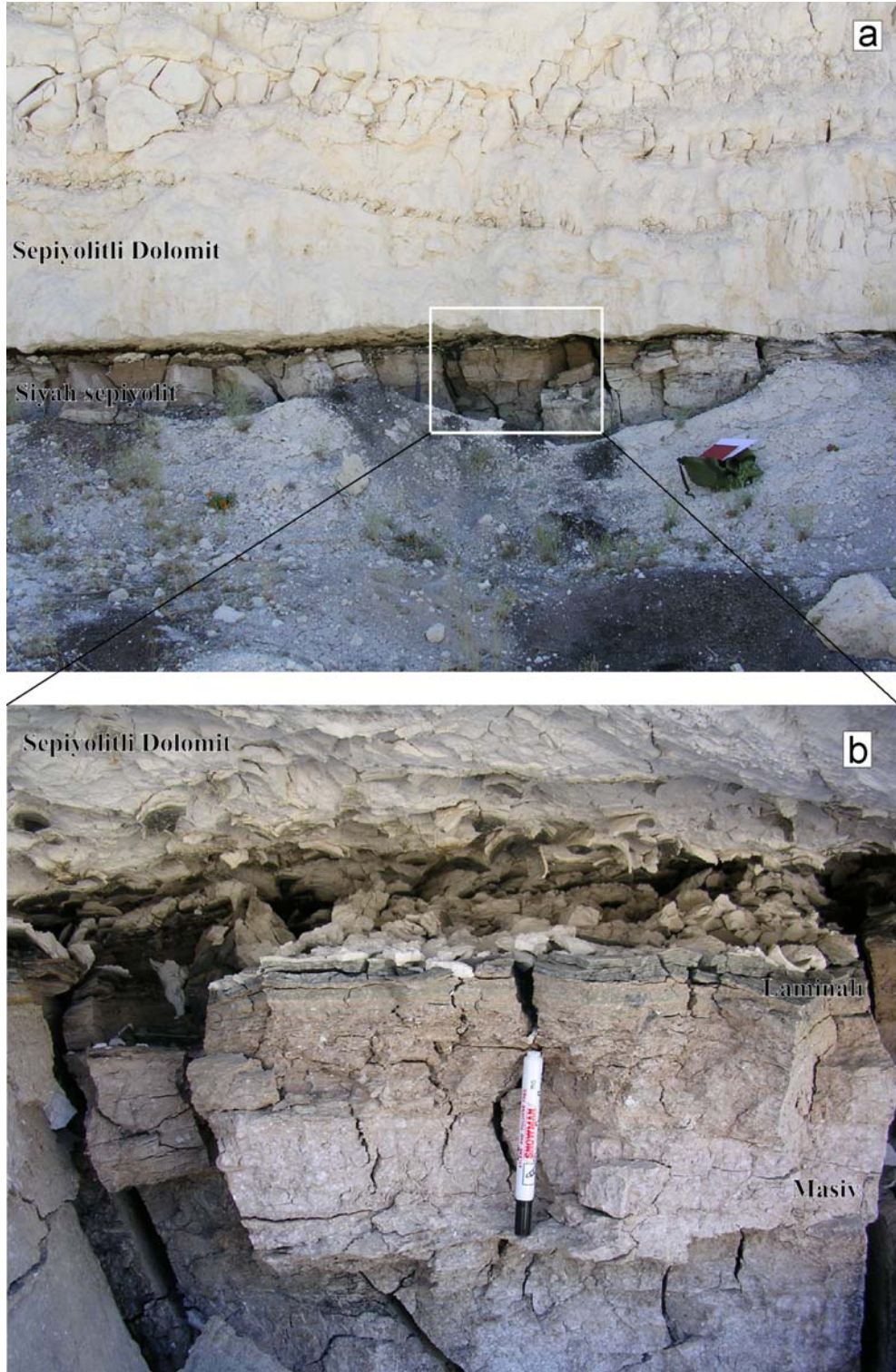
Organik madde içeriğinden dolayı arazide açık kahve ve siyah rengiyle tanınabilen sepiyolit, dolomitli sepiyolitlerle birlikte en kalın yerinde yaklaşık 8-9 m. kalınlığa ulaşır. Tamamen sepiyolitten oluşan siyah renkli sepiyolitler sepiyolitli dolomitlerin üzerinde yeralır. Üst seviyesinde organik içeriği ve bitki kök izleri artar ve son 2-3 cm.lik kısmı laminalı oldukça yüksek turba içermesi ile üzerindeki dolomitlerle oldukça keskin bir dokanak oluşturur (Şekil 2.23). Yüzeyde, birimlerin su kaybından dolayı dokanak boyunca açılmalar gözlenir. Sepiyolit ıslak olduğunda yumuşak ve sabunumsu ve daha koyu kahve renktedir. Kuru olduğunda oldukça hafiftir ve dile yapışma özelliği gösterir.

Siyah sepiyolitinin üzerindeki dolomit tabakası dereceli olarak dolomitli sepiyolitlere geçer. Genelde masiv yapıda gözlenen açık kahvemsî renkli dolomitli sepiyolitler, alt seviyelerinde breşik bir yapıda bulunur. İçerdikleri nemi yüzeyde kaybettiklerinde çoğunlukla dikey, düzensiz çatlaklar oluşur (Şekil 2.24). Alt

seviyeleri yanal yönde açık kahverenkli 20-30 cm. kalınlıklarında laminalı sepiyolitlerle birarada bulunur.



Şekil 2.22 Killiginüstü Tepe ölçülü stratigrafik kesiti (S-1).



Şekil 2.23 İlyaspaşa bölgesi; bitki kök izlerine sahip, siyah sepiyolit ve dolomit dokanağı (a), masiv ve çatlaklı sepiyolitin en üst seviyeleri laminalı ve organik maddece daha zengin olarak görülür (b).



Şekil 2.24 Kalın tabakalı, masiv, dikey çatlaklı dolomitli sepiyolit ve masif sepiyolitli dolomit.

Yenidoğan köyü Tekke Tepe sırtlarında, İlyaspaşa'daki sepiyolit merceğine benzer fakat kalınlığı ve yanal yönde devamlılığı daha fazla olan bir sepiyolit oluşumu daha bulunmaktadır (Yeniyol, 1992). İlyaspaşa'daki oluşumdan farklı olarak bu bölgedeki sepiyolit oluşumunun alt seviyelerinde daha yüksek organik içeriğe sahip ıslak rengi siyaha yakın koyu kahve renkli sepiyolit seviyeleri ve üst seviyelerde ise laminalı organik içeriği oldukça düşük açık kahverenkli sepiyolitler bulunmaktadır.

Bu bölgedeki sepiyolitler, Dolsan Madencilik Şirketi tarafından yıllardır işletilme olduğundan oluşumlarla ilgili bir çok yapı açılan yarmalarda takip edilebilmektedir. Sepiyolitler yeni açılan yarmalarda ıslak ve sabunumsu koyu renkli gözlenirken, su içeriğini kaybettikçe dikey çatlaklar oluşturur. Çatlaklar boyunca bitki kök izlerinin oluşturduğu yapılar ve kükürtlü su çıkışları gözlenir (Şekil 2.25). Yenidoğan sepiyolit yatağının yaklaşık 4 km. güneybatısında arazi çalışmalarının yürütüldüğü 2004 yılında yeni işletilen sepiyolit yatağında; 2.5-3 m. kalınlığında iki farklı seviyede bulunan siyah renkli saf sepiyolit tabakaları işletilmektedir (Şekil 2.26). Bu yeni bulunan sepiyolit yatağı haricinde Ahiler, Kurtşeyh, Türktaciri gibi bilinen oluşumları, Sivrihisar bölgesinde daha birçok sedimanter sepiyolit oluşumunun varolabileceğini göstermektedir.

Organik maddece zengin, bitki kök izlerine sahip bu tür sepiyolit oluşumlarının küçük gölcüklerde, bataklık koşullarında magnezyum ve silis konsantrasyonu yüksek

olduğu sıg göl suyundan direk çökelerek oluştuğu belirtilmiştir (Yenişol, 1992; Yenişol, 1993; Gençoğlu ve İrkeç 1993a; Karakaş, 1993; Ünlü ve diğer., 1995).



Şekil 2.25 Yenidoğan bölgesi açık kahverenkli masif sepiyolit oluşumları ve kükürtlü su çıkışları.



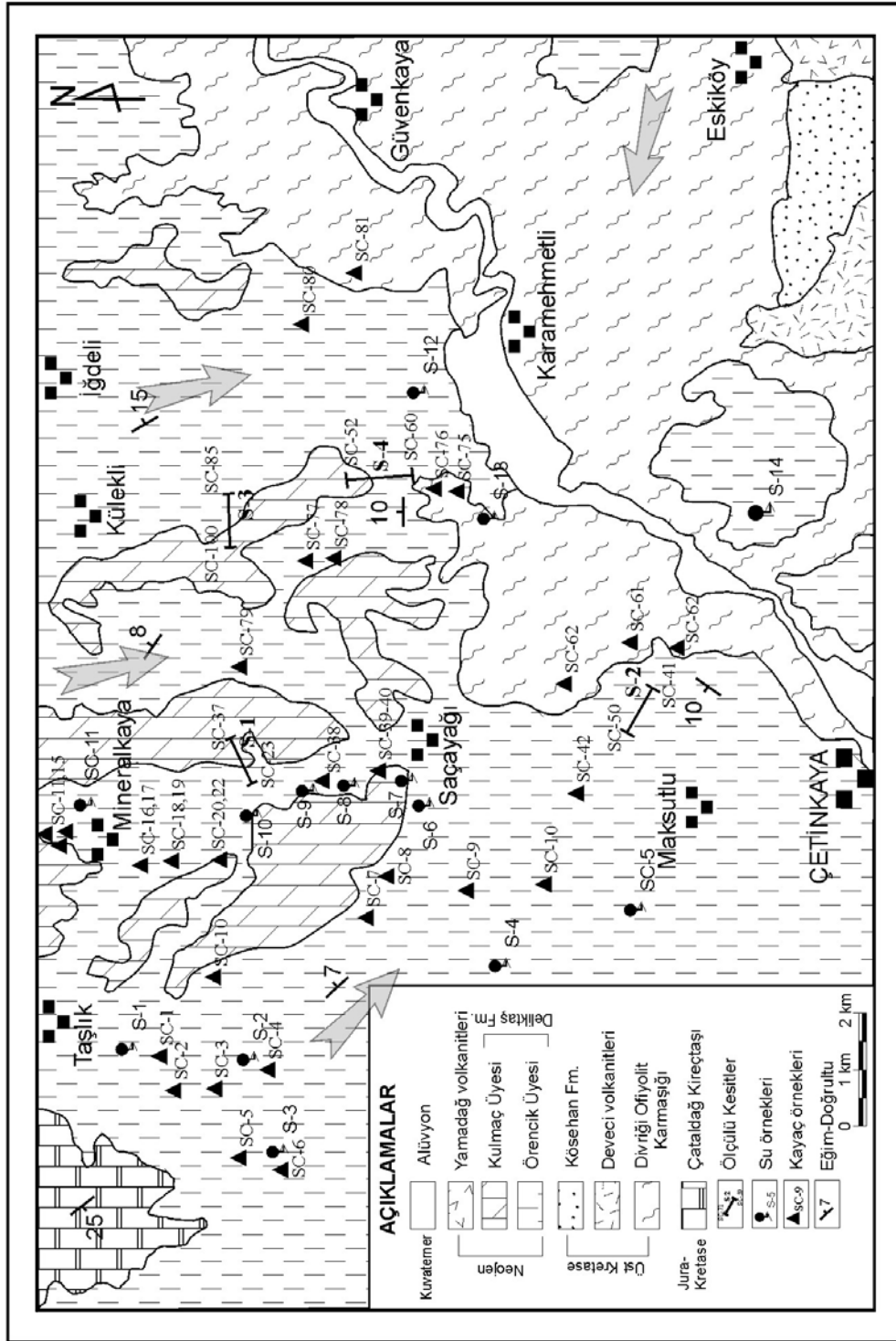
Şekil 2.26 Yenidoğan sepiyolit yatağının yaklaşık 4 km.güneybatısında işletilen sepiyolit yatağı; iki ayrı seviyede siyah renkli, saf sepiyolit oluşumları bulunmaktadır.

2.4 Çetinkaya (Kangal-Sivas) bölgesi

Çalışma alanı Sivas'ın yaklaşık 150 km. güneydoğusunda Çetinkaya bölgesinin kuzeyinde yer alan Neojen yaşlı sedimanter kayalar kapsmaktadır. Üst Jura-Alt Kretase yaşlı Çataldağ kireçtaşı, Üst Kretase yerleşim yaşlı Divriği ofiyolitli karmaşığı (İnan, Öztürk ve Gürsoy, 1993) filiş fasiyesindeki killi-kumlu-karbonatlı kayalar ve volkanikler gölge istifin temel kaya birimlerini oluştururlar. Çataldağ kireçtaşları havzanın kuzeybatısında, yeşil renkli serpantinleşmiş peridotit, gabro ve silisleşmiş-karbonatlaşmış ultramafiklerden oluşan Divriği ofiyoliti havzanın güneydoğusunda yer almaktadır (Şekil 2.27). Kösehan formasyonu killi kumtaşı, dolomitli marn ve kireçtaşı, Deveci volkanitleri koyu renkli çoğunlukla bozunmuş traki-andezitler ile temsil edilmektedir (Bozkaya ve Yalçın, 1992).

Gölge sedimanter kayalar Deliklitaş Formasyonu (Orta-Üst Miyosen) olarak adlandırılmıştır (İnan ve diğ., 1993). Formasyonun alt seviyelerini sarımsı, yeşil renkli kiltası, lütitik kiltası, karbonatlı killi birimler ve marn aralanmasından oluşan ve havzanın kenar fasiyeslerinde kumtaşı ve çakıltaşları içeren Örencik Üyesi oluşturmaktadır (Şekil 2.27). Havzanın merkezi kesimlerinde gözlenen gölge gastrapoda fosilleri içeren killi kireçtaşı ve kireçtaşı arakatkılı beyaz renkli killi dolomit ve dolomitler Kulmaç Üyesi olarak tanımlanmıştır. Gölge istifin tektonik açıdan sakin, yarı-kurak veya kurak iklim koşullarında ve alkalın göl ortamında çökeldiği bildirilmiştir (Yalçın ve Bozkaya; 1995).

Çalışma alanının kuzeyinde ve kuzeybatısında Örencik üyesine ait olan kayalar, çakıltaşları, killi karbonatlı kayalar ve dolomitlerin aralanması olarak gözlenir. Havza kenarına yakın olan bu kısımlarda yuvarlaklaşması iyi, ince çakıllardan oluşan kum ve kil aramaddeli çakıltaşları ve/veya çakıllı kumtaşları killi ve karbonatlı kayalarla yanal ve düşey geçişli olarak gözlenir. Kalınlıkları 1-2 metreyi geçmez. Güneye doğru gidildikçe Örencik üyesinin alt seviyelerinde dolomit ve yeşilimsi-sarımsı renkli karbonatlı kiltası gözlenir. İnce tabakalı dolomitler 0.5-1 m. kalınlıklarında dayanımı iyi, killi birimlerse 0.5-1.5 m. kalınlıklarda dayanımı kötü olarak gözlenir (Şekil 2.28).



Şekil 2.27. Çetinkaya Havzası ve civarının jeolojî haritası (Yalçın ve Bozkaya, 1995) ve alman kayaç, mineral ve yeraltısu örnek noktaları



Şekil 2.28 (a) Sivas-Çetinkaya bölgesi, Örencik üyesi alt seviyelerinde gözlenen yeşil ve sarımsı kilaşları ve dolomit, (b) tamamen smektitten oluşan sabunumsu yeşil kilin yakından görünümü.

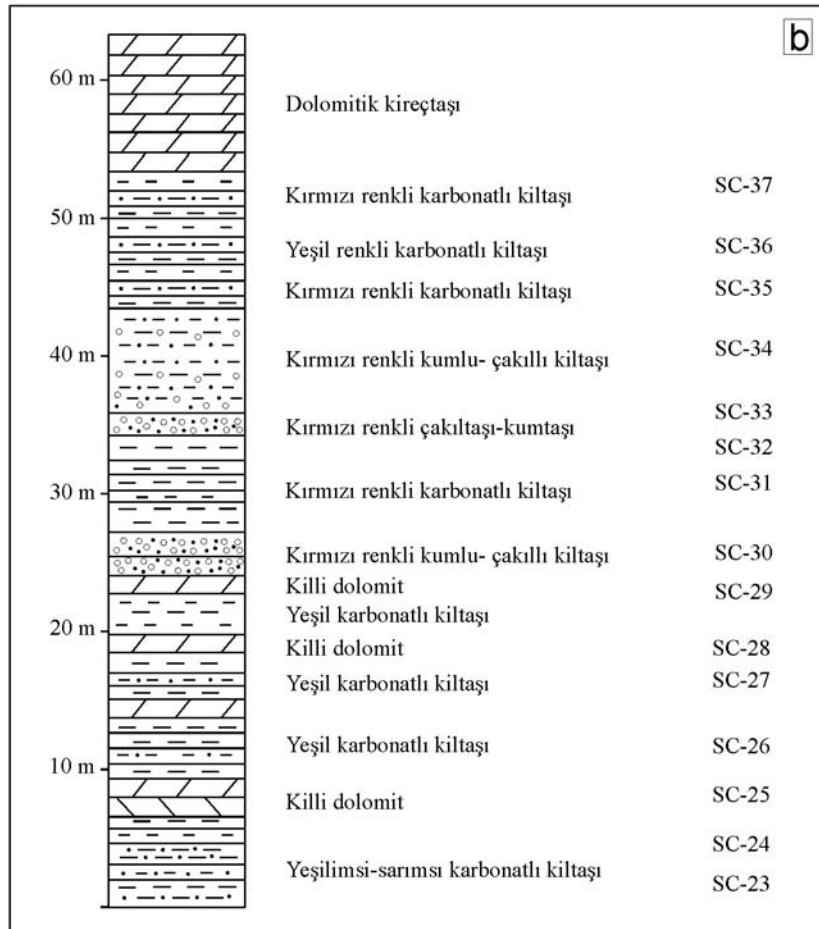
Neojen havzasının merkezi kesimlerinde yeşilimsi-kırmızımsı renklere gözlenen Örencik üyesini, beyaz renkli dolomitik kireçtaşlarından oluşan Kulmaç üyesi uyumlu olarak üzerler (Şekil 2.30a). Her iki üyeye ait birimler genelde yatay ve yataya çok yakın olarak bulunurlar.

Minarekaya Köyü güneyinde ölçülen stratigrafik kesitin (S-1) en altında yeşil, sarı ve beyaz renklere gözlenen killi karbonatlı birimler ve killi dolomit ardalanması bulunur (Şekil 2.30b). Yaklaşık 20-25 metre devam eden bu kayaçların üzerine kırmızı renkli daha çok çört çakıllarından oluşan kumlu-çakıllı kilitaşları gelir. Çakıllar 3-4 cm yi geçmeyen boyutlarda, dayanımı düşük kilitaşları içerisinde %20'yi geçmeyen oranlarda dağınık olarak bulunur. Kalınlığı 8-9 metre olarak ölçülen kırmızı karbonatlı kilitaşlarıyla devam eden istif 1 m. kalınlığında kil ve kum aramaddeli çakilitaşlarına geçer. Bu birimin üstünde kırmızı renkli çakıllı kilitaşları ve daha sonra çakıl bulunmayan kırmızı renkli karbonatlı kilitaşları bulunur. Kulmaç üyesine ait kalın tabakalı, beyaz renkli dolomitik kireçtaşları ve killi dolomitler uyumlu olarak kilitaşlarının üzerine gelir (Şekil 2.29).

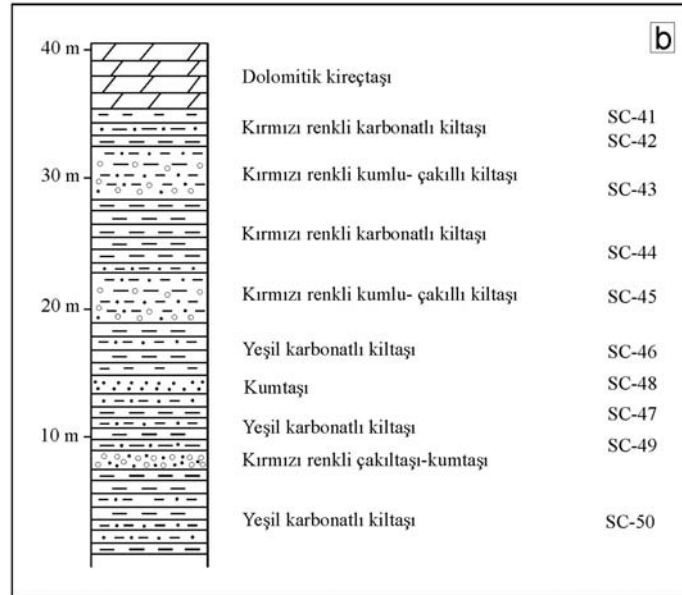


Şekil 2.29 Sivas-Çetinkaya bölgesi, Kulmaç üyesine ait kalın tabakalı dolomitik kireçtaşları ve dolomitler.

Saçayağı köyünün doğusunda ölçülen stratigrafik kesitte benzer birimlerin farklı kalınlıklarda buldukları gözlenir (Şekil 2.31). Çetinkaya havzasının merkezi kesimlerinde, (Külekli köyü güneyi) Neojen göl çökelleri daha kalın istifler oluşturur.



Şekil 2.30 (a) Minarekaya köyü güneyinde Örencik ve Kulmaç üyelerinin oluşturduğu Neojen göl çökelleri, ve (b) bu kayalardan alınan ölçülü stratigrafik kesit.



Şekil 2.31 (a) Saçayağı köyünün doğusunda Örencik ve Kulmaç üyelerine ait birimler, (b) bu birimlerden alınan ölçülü stratigrafik kesit ve örnek numaraları.

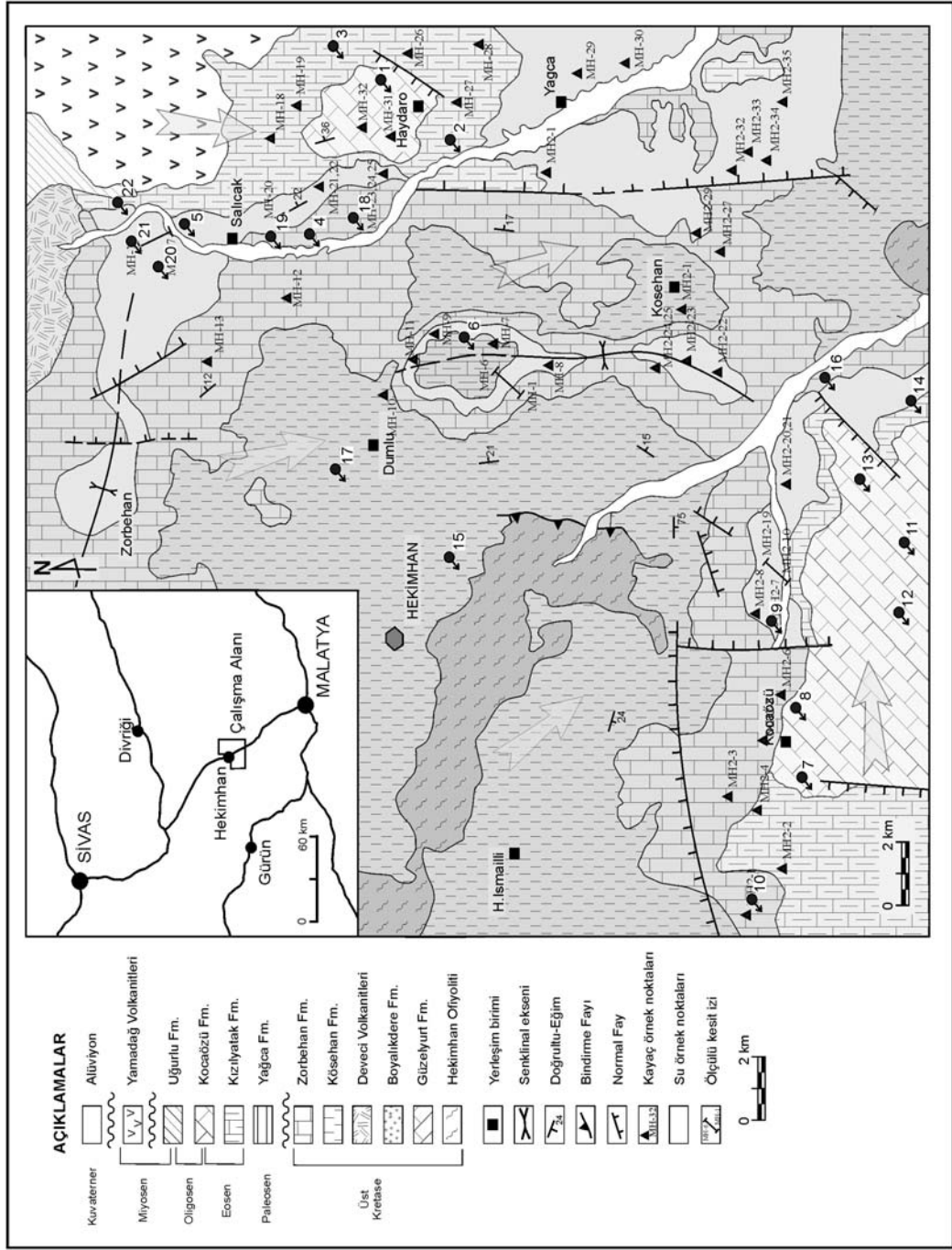
2.5 Hekimhan (Malatya) Bölgesi

Hekimhan havzası, Malatya ilinin yaklaşık 90 km. kuzeybatısında yer alır. Üst Kretase-Alt Miyosen yaşlı düzenli bir sedimanter istiften oluşur. Türkiye'deki diğer oluşumlardan farklı olarak sepiyolit ve paligorskit mineralleri denizel ortamda çökelmiş killi-karbonatlı kayaçlar içerisinde yer alırlar (Yalçın ve Bozkaya, 1995).

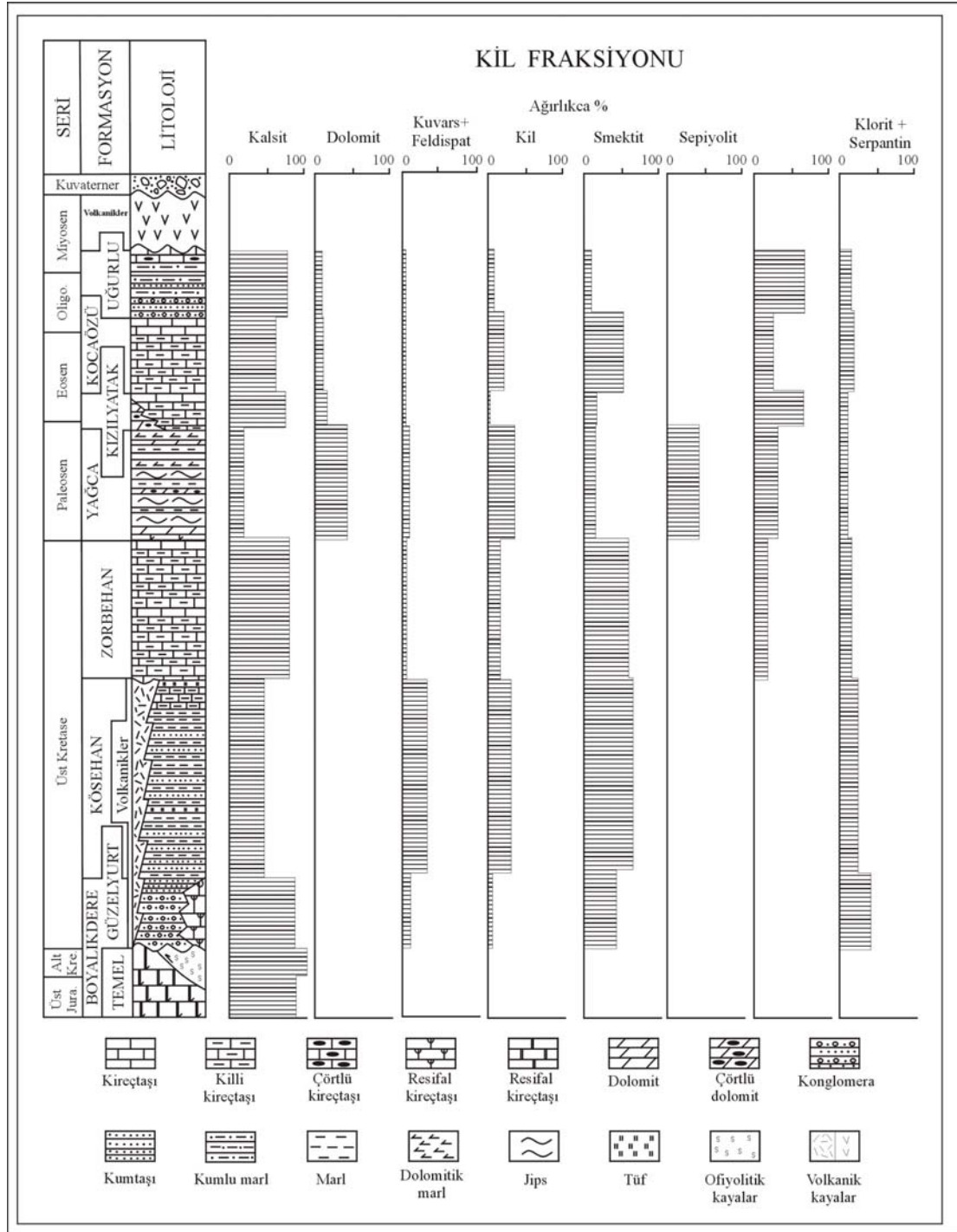
Çalışma alanın temelini Üst Jura-Alt Kretase yaşlı kristalize kireçtaşı ve tektonik dokanaklı serpantinleşmiş peridotit, piroksenit, gabro ve granodiyorit ve silisli sedimanter kayaçlardan oluşan ofiyolitik birimler (Hekimhan ofiyoliti) oluşturmaktadır (Bozkaya ve Yalçın, 1992).

Bu birimlerin üzerine Üst Kretase yaşlı resifal kireçtaşları (Güzelyurt formasyonu), kaba detritik kayaçlar (Boyalıkdere formasyonu) ve zeolitli tuf arakatkılı-kırıntılı karbonatlı kayaçlar (Kösehan formasyonu) uyumsuzlukla gelir. Zorbehan formasyonuna ait killi karbonatlar Kösehan formasyonunun üzerine uyumlu olarak çökelmiştir. Tüm bu birimleri Üst Kretase yaşlı volkanik kayaçlar (Deveci volkanitleri) kesmektedir. Bu kayaçların üzerine Paleosen yaşlı jips-kiltaşı-dolomit aralanmasından oluşan evaporitik seri (Yağca formasyonu) gelmekte ve uyumlu bir dokanakla Üst Paleosen-Orta Eosen (Kızılyatak formasyonu) karbonatlı kayaçlar ve Üst Eosen-Alt Oligosen (Kocaözü formasyonu) karbonatlı killi kayaçları tarafından üzerlenmektedir. Üst Oligosen-Alt Miyosen yaşlı kırıntılı-karbonatlı kayaçlar (Uğurlu formasyonu) ve Orta Üst Miyosen yaşlı volkanik-piroklastik kayaçlarla (Yamadağı volkanitleri) istif son bulmaktadır (Bozkaya ve Yalçın, 1992), (Şekil 2.32 ve 2.33).

Arazi çalışmaları daha çok sepiyolit ve paligorskit minerallerinin yer aldığı Üst Kretase'nin sonundan başlayıp Alt Miyosen'e kadar devam eden sedimanter kayaçların yaygın olarak bulunduğu Hekimhan ilçesinin doğusunda ve güneyinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. Hekimhan Havzası ve civarının jeolojisi haritası (Yalçın ve Bozkaya, 1995) ve alman kayaç, mineral ve yeraltısuyu örnek noktaları.



Şekil 2.33 Hekimhan Havzası ve civarının genelleştirilmiş kolon kesiti ve mineral düşey yönde dağılımları (Yalçın ve Bozkaya, 1995).

Zorbehan Formasyonu yeşilimsi gri renkli, orta tabakalı, konkoidal kırınımlara sahip, sert, killi kireçtaşlarından oluşur. Genelde biyomikritik karakterdedir, çok az miktarda detritik kuvars, feldispat ve mika mineralleri bulunur (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 (a) Zorbehan Formasyonuna ait ince tabakalı kireçtaşları ve (b) Kızılyatak Formasyonuna ait iri katmanlı killi kireçtaşları

Kızılyatak formasyonu çoğunlukla fosilli kireçtaşları ve az miktarda da killi kireçtaşlarından oluşur. Fosil içeriğinin yüksek olması biyokimyasal sedimentasyonun etkin olduğu bir ortamda çökelediğini göstermektedir. Genellikle sparitik dokulu kalsit mineralinden oluşur. Bu minerale dolomit, kuvars, plajiyoklas,

biyotit, klorit ve çok az miktarda kil ve opak mineraller eşlik etmektedir (Bozkaya ve Yalçın, 1991).

Sepiyolit ve paligorskit minerallerinin beraber ve ayrı bulunduğu Paleosen yaşlı Yağca Formasyonu sığ denizel ortamda çökelmiş evaporitik seriden oluşur (Bozkaya ve Yalçın, 1993). Alt seviyelerinde masif jipsler, dolomitik kireçtaşı-marn aralanmaları gözlenirken, üst seviyelerde çörtlü dolomit-marn aralanmalarından oluşur (Şekil 2.35). Optik mikroskop incelemelerinde kalsit ve dolomitin yaygın olarak bulunduğu, genellikle köşeli detritik kuvars, plajiyoklas mineralleri, kalsedon/opal-CT, jips, kil mineralleri ve opak minerallerin bulunduğu belirlenmiştir. Demir oksit minerallerinden kaynaklanan koyu kırmızı renk masif jipsler hariç formasyonun tümünde görülmektedir.

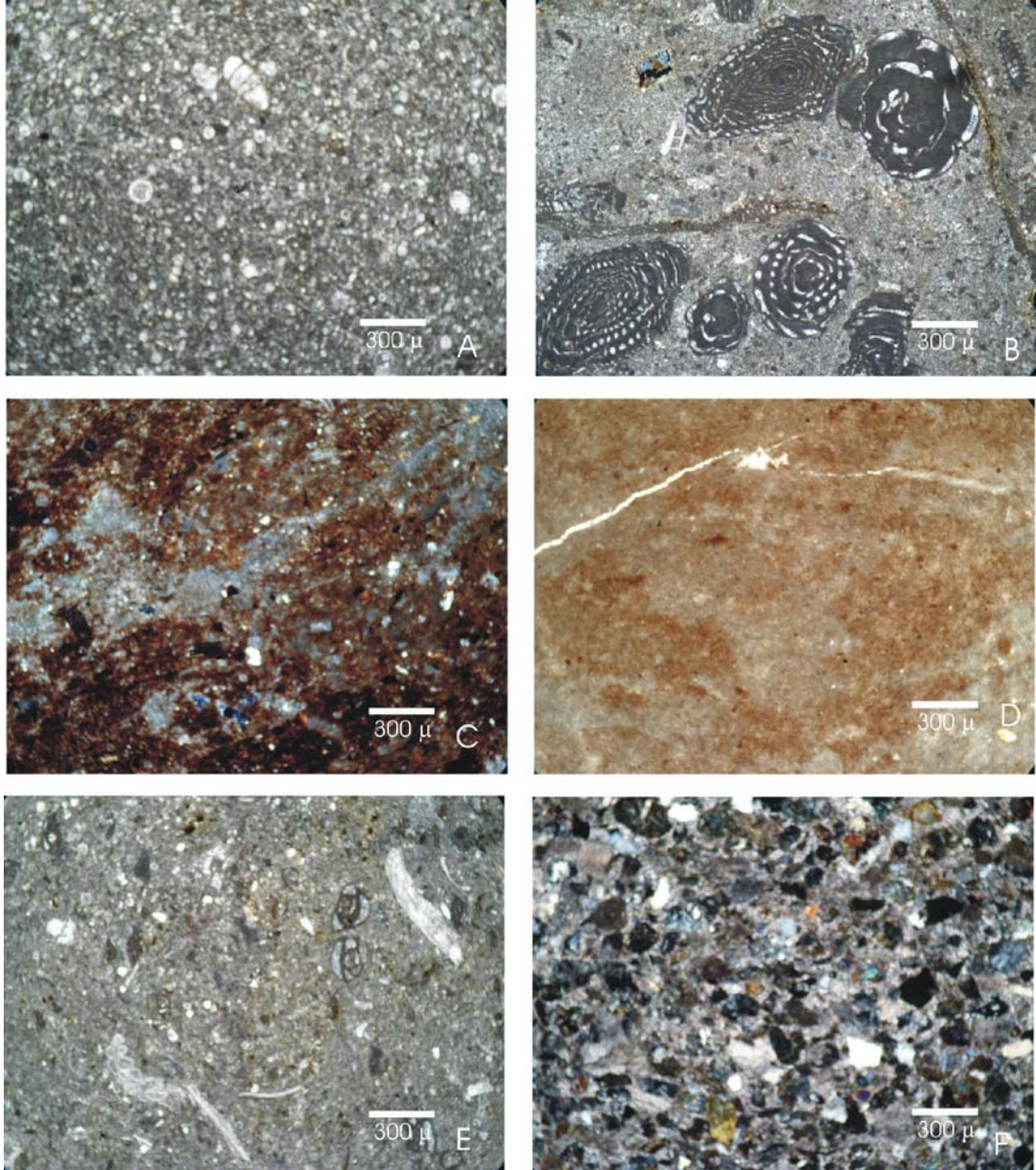
Kocaözü formasyonu, kireçtaşı, killi kireçtaşı ve marnlardan oluşur. Kalsit, dolomit, kil ve çok az detritik kuvars minerallerinden oluşur. Fosil miktarı yüksek, sparitik ve mikritik dokuludur.

Uğurlu formasyonu kumtaşları, kumlu killi karbonatlı kayalar ve çakıltı birimlerinden ve bu birimlerin aralanmasından oluşur. Kalsit, dolomit, kuvars, kalsedon, plajiyoklas, piroksen, hornblend, klorit, biyotit, muskovit ve kil minerallerinden oluşur.



Şekil 2.35 Yağca Formasyonu; Formasyonun alt seviyeleri kıvrımlı, kırmızı-yeşil dolomitik marn ve jips ardalanması Hekimhan'ın doğusu (a), Formasyonun üst seviyeleri, çörtlü dolomit-marn ardalanması, Hekimhan'ın güneyi (b).

Karbonat mineralleri özellikle kalsit tüm birimlerde baskın olarak bulunur. Optik mikroskop incelemesi kayacın dokusunu ve detritik olarak bulunan diğer bazı mineralleri belirlemede yardımcı olmuştur (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 Hekimhan havzasındaki kayaçların optik mikroskoptaki görüntüleri; A: fosilli kireçtaşı (zorbehan fm.) B: fosilli kireçtaşı (Kızılyatak fm.) C-D: kırmızı renkli marn (Yağca fm.) E: fosilli kireçtaşı (Kocaözü fm.) F: kumtaşı (Uğurlu fm.)

BÖLÜM ÜÇ

MİNERALOJİ

3.1 Giriş

Çalışma alanlarındaki mineral topluluklarını belirlemek amacıyla X-ışını difraktometre analizleri yapılmış ve sepiyolit, paligorskit ve eşlik eden diğer minerallerin dağılımları, özellikleri belirlenmeye çalışılmış ve yarı kantitatif yüzdeleri hesaplanmıştır.

Sepiyolit ve paligorskit oluşumlarını ve ilgili minerallerin mikro-morfolojileri, kristal yapıları ile bu minerallerin birbirleriyle ve diğer minerallerle olan dokusal ve kökensel ilişkilerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmaları yapılmıştır. İncelemeler esnasında gerekli görülen minerallerde, hem kimyasal içeriğini belirlemek, hem de benzer morfolojiye sahip mineralleri, özellikle sepiyolit ve paligorskit, kimyasal analizi ile tanımlayabilmek amacıyla Enerji Dispersif Spektroskopi (EDS) analizleri yapılmıştır.

XRD analizlerinde sepiyolitler (110) yansıma yüzeyine ait yaklaşık 12.2 Å'daki en şiddetli piki ile kolayca tayin edilirler. 2θ değeri arttıkça 4.5 Å, 4.3 Å, 3.75 Å ve 3.34 Å'daki şiddetleri yüksek diğer pikler sepiyolit tanınmasında yardımcı olurlar (Tablo 3.1). Paligorskit minerali 10.4 Å'da en şiddetli piki ve 4.48 Å, 4.25 Å ve 3.25 Å'daki diğer önemli pikleriyle tanımlanır (Tablo 3.2).

Çalışma alanlarında parajenezde yer alan karbonat minerallerinden kalsit, dolomit, ve magnezit sırasıyla 3.03 Å, 2.89 Å ve 2.74 Å yer alan en şiddetli pikleriyle tanımlanırlar. Bu mineraller yüksek kristallenme derecelerine sahip olmalarından dolayı, şiddeti yüksek ve dar pikleriyle kayadaki az miktardaki varlıkları bile kolaylıkla tespit edilebilir.

Tablo 3.1 Sepiyolit mineraline ait XRD verileri (Brindley, 1959).

1: Little Cottonwood, Utah, ABD, 2: Vallecas, İspanya, 3: Kenya, 4: Eskişehir, Türkiye

<i>hkl</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>d</i> (obs.)			
		1	2	3	4
020	13.48	—	—	—	—
110	12.07	12.05 (100)	12.1 (100)	12.1 (100)	12.3 (60)
130	7.482	7.47 (10)	7.5 (7)	7.7 (5B)	7.6 (5)
200	6.750	—	—	—	—
040	6.742	6.73 (5)	6.7 (4B)	6.7 (5B)	—
220	6.036	—	—	—	—
001	5.255	—	—	—	—
150	5.008	5.01 (7)	5.04 (3B)	5.0 (5B)	4.9 (6B)
021	4.896	—	—	—	—
111	4.818	—	—	—	—
240	4.780	—	—	—	—
060	4.495	4.498 (25)	4.49 (25)	4.47 (18)	4.5
310	4.438	—	—	—	—
131	4.301	4.306 (40)	4.29 (35)	4.31 (25)	4.3
201	4.146	—	—	4.17 (5)	—
041	4.145	—	—	—	—
330	4.023	4.022 (7)	4.02 (7)	—	—
221	3.963	—	—	—	—
260	3.741	3.750 (30)	3.738 (25)	3.738 (20)	3.746 (20B)
170	3.705	—	—	—	—
151	3.626	—	—	—	—
241	3.532	3.533 (12)	3.506 (5)	—	3.49 (5)
350	3.455	—	—	—	—
061	3.416	—	—	—	—
311	3.391	—	—	—	—
400	3.375	—	—	—	—
080	3.370	3.366 (30)	3.339 (45)	3.339 (35)	3.34
420	3.274	—	—	—	—
331	3.195	3.196 (35)	3.181 (15B)	3.187 (12)	—
261	3.048	3.050 (12)	—	3.048 (5)	—
171	3.028	—	—	—	—
440	3.018	—	—	—	—
280	3.016	—	—	—	—
370	2.928	2.932 (4)	2.950 (5)	—	2.98
190	2.925	—	—	—	—
351	2.887	—	—	—	—
401	2.840	—	—	—	—
081	2.837	2.825 (7)	—	—	—
421	2.778	2.771 (4)	—	2.79? (4)	—
460	2.699	—	—	—	—
0,10,0	2.697	—	—	—	—
510	2.687	2.691 (20)	2.66 (8NR)	2.675 (8NR)	2.67
002	2.627	—	—	—	—
441	2.618	—	—	—	—
281	2.617	2.617 (30)	2.59	2.59	—
530	2.586	2.586 (NR)	—	—	—
022	2.580	—	(45NR)	(40NR)	2.56(40NF)
112	2.567	—	—	—	—
371	2.557	2.560 (55)	—	—	—
191	2.556	—	2.56	2.56	—
2,10,0	2.505	—	—	—	—
390	2.495	—	—	—	—
132	2.479	2.479 (5)	—	—	2.49
202	2.448	—	—	—	—
042	2.448	2.449 (25)	—	—	—
550	2.414	—	2.43	2.44	2.43
1,11,0	2.412	—	—	—	—
222	2.409	2.406 (15)	2.395	2.39	2.36
461	2.401	—	—	—	—
062	2.268	—	—	—	—
312	2.261	2.263 (30)	2.256 (20)	2.259 (18B)	2.24 (20B)
2,10,1	2.260	—	—	—	—
620	2.220	—	—	—	—
570	2.211	2.206 (3)	—	—	—
332	2.200	—	—	—	—
640	2.134	—	—	—	—
2,12,0	2.130	2.125 (7)	2.117 (4B)	2.117 (5)	—
4,10,0	2.107	—	—	—	—

Tablo 3.2 Paligorskit mineraline ait XRD verileri (Christ, Hathaway, Hostetler ve Sheppard, 1969)

Sapillo, N. M., No. 21				Zaachila, Mexico				Attapulugus, Ga.				Glasgow, Va.			
<i>hkl</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i> (obs.)	<i>hkl</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i> (obs.)	<i>hkl</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i> (obs.)	<i>hkl</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i> (obs.)
110	10.37	10.44	100	110	10.40	10.42	100	110	10.43	10.54	100	110	10.34	10.35	100
200	6.362	6.36	13	200	6.390	6.38	15	200	6.411	6.42	10	200	6.341	6.33	19
130	5.395	5.395	9	130	5.403	5.385	15	130	5.416	5.418	7	130	5.387	5.382	13
040	4.468	4.466	20	040	4.471	4.464	31	040	4.481	4.479	23	040	4.463	4.462	29
121	4.260	4.262	22	121	4.240	4.262	34	121	4.244	4.258	15	121	4.258	4.258	11
310	4.127 s	4.129	2	310	4.144	4.146	6	310	4.158 s	4.137	10	121	4.132	4.129	15
				201	4.033 s	4.004	3					201	3.985	3.988	4
				131	3.746	3.753	14								
131	3.760	sh						131	3.751	sh					
221	3.686	3.679	15	221	3.676	3.678	64	221	3.682	3.681	7				
								240	3.673	sh					
150	3.441 s	3.440	2	150	3.445 s	3.436	11	150	3.453 b	3.444	5	240	3.649	3.648	10
231	3.347	3.348	7	231	3.340	3.347	47			Q		131	3.649		
311	3.243	sh		311	3.241	3.250	34	311	3.247	3.246	20	150	3.436 s	3.436	3
												231	3.358	3.351	7
												311	3.222	3.223	16
400	3.181	3.179	12	400	3.195	3.191	23	400	3.206	3.205	18	311	3.194	sh	
321	3.094	3.096	16	321	3.092	3.104	23	321	3.098	sh		400	3.170	3.170	23
331	2.885	2.889	4	241	2.995	2.992	3					321	3.087	3.088	11
411	2.689	sh		411	2.691	2.698	6	411	2.698	2.698	4	331	2.890 s	2.885	3
251	2.679	2.679	8	251	2.676	2.680	9	251	2.681	sh		411	2.674	2.673	6
421	2.602	sh		421	2.604	2.603	10	421	2.610	2.601	10	341	2.602	2.605	10
012	2.593	sh		440	2.600			440	2.607			421	2.596		
440	2.591	2.589	10					061	2.590			440	2.584	2.585	15
061	2.590														
102	2.567	2.567	12	012	2.573	2.566	14					421	2.566	sh	
												161	2.563	sh	
112	2.541	2.539	20	161	2.535	2.536	34	102	2.548	2.548	13b	012	2.550	sh	
161	2.538							161	2.539			061	2.530	2.536	17
												102	2.511	2.507	12
												112	2.500		
												161	2.481	sh	

Sapillo, N.M. No. 21 $a = 12.725$, $b = 17.872$, $c = 5.242$ Å, Orthorhombic.

Zaachila, Mex. $a = 12.781$, $b = 17.885$, $c = 5.199$ Å, Orthorhombic.

Attapulugus, Ga. $a = 12.823$, $b = 17.925$, $c = 5.199$ Å, Orthorhombic.

Glasgow, Va. $a = 12.681$, $b = 17.864$, $c = 5.127$ Å, $\alpha = 92.23^\circ$, Monoclinic.

Smektit grubu kil minerallerin XRD analizleri sonucu tanımlanması ve türlerinin belirlenmesi oldukça zordur. Tabakalar arası boyutlar katyon doygunlaşması ve bu katyonların cinsine, içerdiği su miktarı (nem) ve tabakalar arasındaki yük etkisiyle değişebilir. Tabaka boyunun 12.5 Å civarında olması tabaka arasına bir mol H₂O bulunduğunu ve Na⁺ ve K⁺ un değişebilir katyonlar olduğunu belirtir. Tabaka boyutunun 14-15 Å yakınlarında olması iki mol H₂O bulunduğunu ve tabakalar arasında tipik olarak Ca²⁺ ve Mg²⁺ un yereldiğini gösterir. Tabaka boyunun 18 Å olması durumunda üç mol H₂O varlığını gösterir.

Bu gruba ait mineraller bazal yansımalarının tabakalar arası değişebilir katyonların cinsine, bazı organik moleküllerle (etilen glikol, gliserol vb.) etkileşimine ve ısı etkilerine göre değişebilmesi yardımıyla tanımlanır ve karakterize edilirler. Bazal olmayan diğer XRD pikleri yayvan ve yüksek 2θ açılara doğru asimetrik olarak, $\sim 4.5 \text{ \AA}$, 2.61 \AA , 1.70 \AA ve 1.50 \AA değerlerinde gözlenir.

Tablo 3.3 Smektit grubuna ait bazı minerallerin $d(001)$ yansıma değerleri (Çoban ve Ece, 1999; Yıldız, 2002).

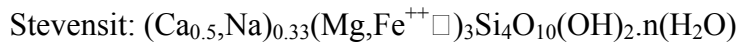
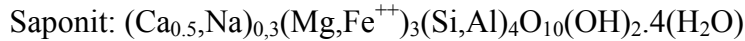
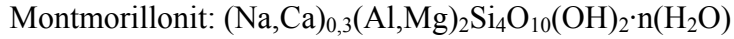
Mineral	Orjinal	Etilen Glikollü	Fırınlı (550 °C)
Montmorillonit (Ca)	15.40	17.60	9.83
Montmorillonit (Na)	12.41	17.33	9.51
Beydellit	15.10	17.65	-
Nontronit	15.60	16.90	-
Saponit	14.20	17.00	12.3
Hektorit	15.80	-	-
Sasonit	16.62	-	15.4

Smektit türü kil mineralleri oktaedrik tabakasındaki katyon sayısına bağlı olarak dioktaedral ve trioktaedral olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Brown, 1961). Kimyasal bileşim değişikliğine bağlı olarak kristallografik b parametresinin uzunluğu da değişir ve bu parametrenin (060) yüzeyindeki yansımasının $2\theta=59-63^\circ$ aralığında ölçümüyle smektit mineralinin hangi gruba ait olduğu bulunabilir. Dioktaedral smektitlerde b parametresinin değeri $1.49-1.50 \text{ \AA}$, trioktaedral smektitlerde ise $1.52-1.55 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir (Brown ve Brindley, 1980). Bazı kil ve mika minerallerinin $d(060)$ yansıma değerleri tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Kil mineralleri ve bazı mikaların $d(060)$ ve 2θ değerleri (Brown ve Brindley, 1980).

Mineraller	$d(060)$	2θ
Montmorillonit	1.492-1.504	62.22-61.67
İllit (Muskovit)	1.499	61.90
Saponit	1.520	60.95
Stevensit	1.525	60.72
Hektorit	1.530	60.51
Serpantin	1.531-1.538	60.47-60.16
Klorit	1.538-1.549	60.16-59.69
Sepiyolit	1.540-1.550	60.07-59.65
Paligorskit	1.560	59.23

Çalışma alanlarının, özellikle sepiyolit ve paligorskitin bulunduğu birimlerin jeokimyasal özellikleri göz önüne alındığında (kayaç ve su kimyası, bölüm 4) ortamların Mg²⁺ iyonunca zengin olduğu görülmektedir. Bölgelerdeki smektitlerinde çoğunlukla Mg'lu smektitler olabileceği ve dioktaedral mg-montmorillonit ve trioktaedral saponit ve/veya stevensit olası smektit mineralleri olarak parajenezlerde yer alabileceği XRD analizlerinde araştırılmıştır. Bu minerallerin genel formülleri:



olarak sadeleştirilebilmesine rağmen, hem oktaeder tabakasında, hem de tetraeder tabakalarında farklı katyonların yerdeğişimi olabilir (Güven, 1988).

Bölgelerdeki mineral parajenezlerine az veya çok miktarda silis mineralleri de eşlik etmektedirler. Kuvars 3.34 Å'daki şiddetli ve keskin piki ve 4.26 Å'daki zayıf pikleri yardımıyla kolaylıkla tanınabilirler. Kuvarsın diğer polimorfları kristobalit ve tridimit yüksek sıcaklıklarda oluşur ve çok nadiren killerle birlikte ancak metastabil olarak bulunabilir. Doğada silis mineralleri amorf ve sulu hallerde kristobalit ve tridimit benzeri yapıların düzensiz olarak biraraya gelmesiyle oluşan amorf ve sulu hallerde yağın olarak bulunabilirler. Bunlardan en düzensiz, neredeyse amorf sulu silikat olarak bulunan Opal-A 6-2.8 Å arasında yayvan ve sürekli yansımaya ve 4.1 Å'da çok geniş bir pike sahiptir. Sulu silikaların en bol bulunanı formu olan Opal-CT 4.3 4.1, 3.9 ve 2.5 Å'da geniş yansımalar verir, hatta ilk üç pik ayrılmayabilir. Düzgün kristobalit yapısına sahip olan opal-C 4.04 Å'daki yansımasıyla tanımlanabilir (Brown, 1980). X-ışını difraktomlarında $2\theta = 18^\circ$ den itibaren grafiğin tabanının (background) yükselmesi amorf bir malzemenin varlığını gösterir. Bu yükselme volkanik cam veya amorf silikanın varlığından kaynaklanmaktadır.

Çalışma alanlarında bölgelerdeki ofiyolitik kayaçlardan sedimanter havzalara detritik olarak mineral parajenezine katılan serpantin grubunun doğada en yaygın bulunan mineralleri krizotil, lizardit ve antigorittir. Bu minerallerin en kuvvetli bazal yansımaları 7.3, 4.59, 3.65 ve 2.49 Å civarındadır. Serpantin mineralleri benzer

yansımalar sunmalarından dolayı özel türlerinin XRD analizleriyle ayırte edilmesi oldukça zordur. Lizarditin diğerlerinden farklı olarak 3.09 Å'da yansıması vardır. Antigoritte farklı olarak 1.56 Å'da piki vardır ve (060) yüzeyinin yansıması 1.54 Å'da iken krizotilin 1.53 Å'da, lizarditin ise 1.50 Å'dadır (Karakaya, 2006).

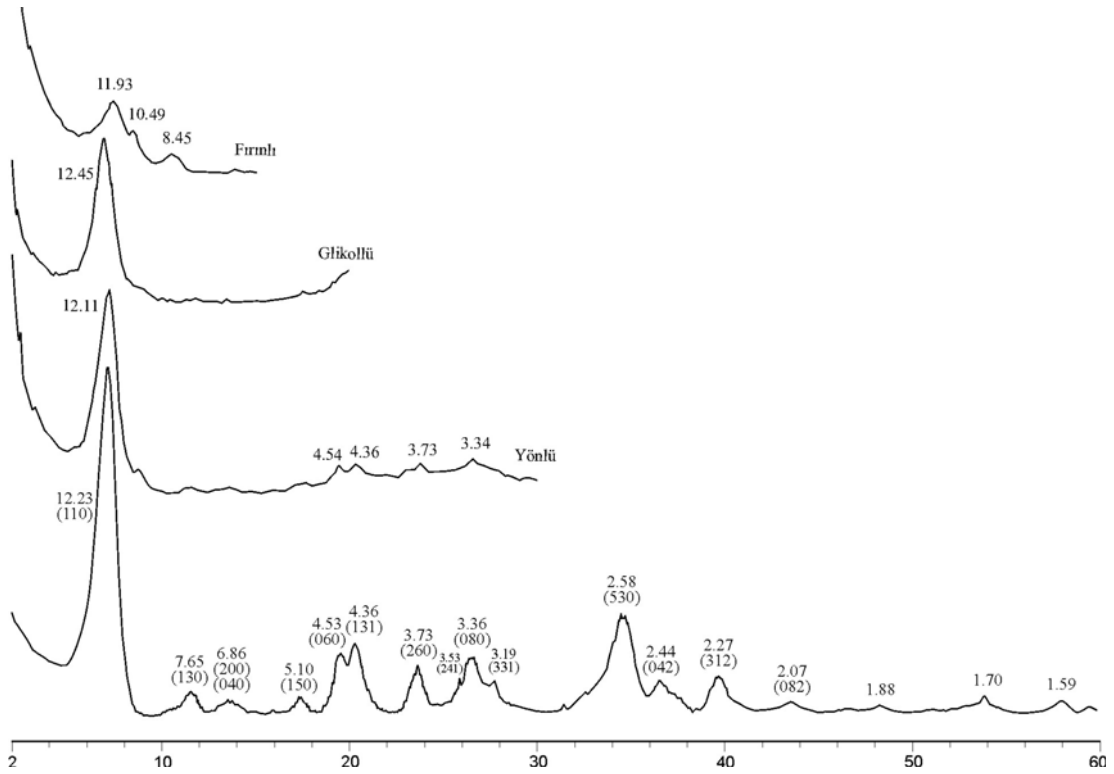
İlyaspaşa ve Hekimhan bölgelerinde evaporitik kayalarda jips minerallerinin varlığı 7,65 Å'da (020) yüzeyine ait kuvvetli kırınımıyla belirlenmiştir. Bu minerale ait diğer pikler 4.29, 3.80, 3.06, 2.88, 2.78 ve 2.68 Å'da yer alırlar.

3.2 Sarısu (Eskişehir) Bölgesi

3.2.1 X-Işın İncelemeleri:

Eskişehir-Sarısu bölgesindeki lületaşı olarak da bilinen sepiyolit oluşumları magnezit damarları içeren serpantinleşmiş ultrabazik kayaların üzerine ve yine bu kayalarla sınırlandırılmış karasal havzanın kenarında çökelmiş alüviyon yelpazesi çakıltaşları içerisinde yer alırlar. Örneklemeler ve mineralojik incelemeler kaynak kayalar olan serpantinit ve magnezit oluşumlarında, çakıltaşları ve içerisindeki sepiyolit nodulleri, magnezit, serpantin ve ultrabazik kayaç çakıllarında gerçekleştirilmiştir.

Sepiyolit yumruları mineralojik ve kimyasal olarak oldukça saf olarak bulunurlar. XRD grafiklerinde 12.23, 4.53, 4.36 ve 2.58 Å'daki yansımalarıyla tanınabilmesine rağmen sepiyolite ait diğer kristallografik yüzeylerin kırınımını görmek mümkündür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sarısu bölgesi sepiyolit nodülüne (lületaşı) ait X-ışını difraktogramı ve yansıma yüzeyleri ve aynı örneğin yönlü, etilen glükollü ve 550 °C’de fırınlandıktan sonraki XRD desenleri.

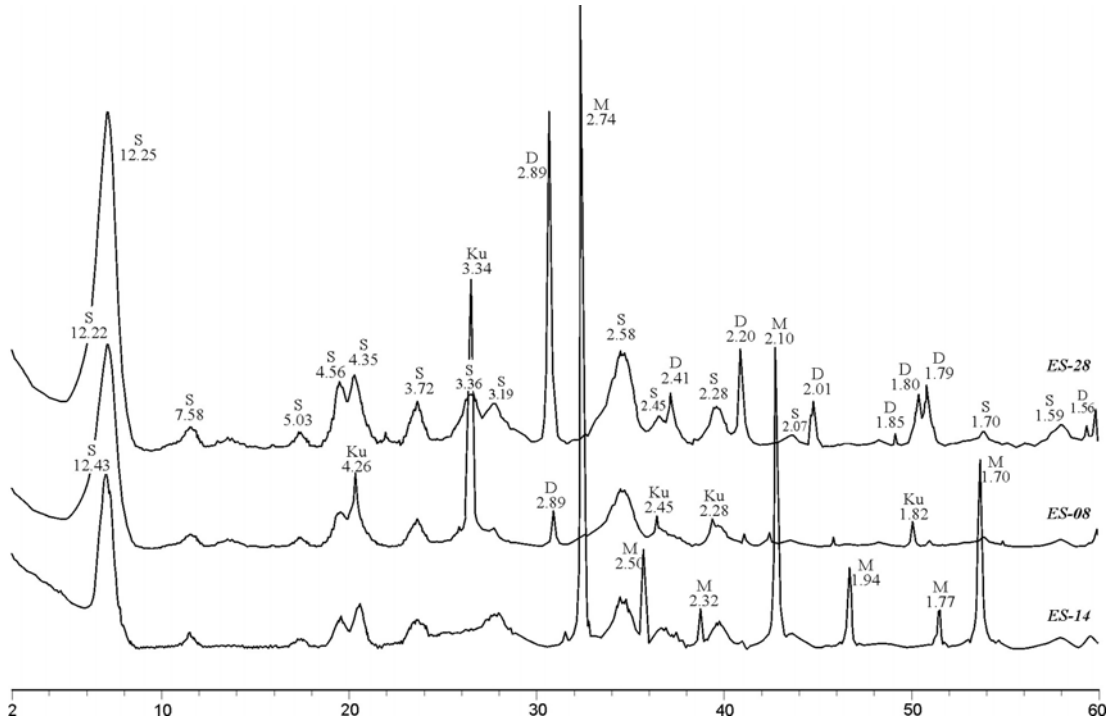
Saf sepiyolit örneğinin (ES-5) kil fazı ayırma işlemlerinden sonra yapılan yönlü ve etilen glükolle doyurulduktan sonraki XRD çekimlerinde sepiyolite ait pik şiddetlerinde azalma ve yansıma değerlerinde (d-değerleri) yok sayılabilecek oranda kaymalar gözlenmiştir. 550 °C’de ısıtıldıktan sonra (110) yansıma yüzeyi neredeyse tamamen yıkılmış ve 11.93 Å’a kayarken 10.46 ve 8.45 Å’da yeni yansımalar oluşmuştur.

Sepiyolit nodulleri içerisinde saflığı bozan fazlar olarak magnezit, dolomit ve kuvars tespit edilmiştir (Şekil 3.2, Tablo 3.5). Magnezit değişen oranlarda sepiyolitle birarada bulunurken, dolomit ve kuvars saf sepiyolit nodulleri içerisine ince kılcal damarlar şeklinde yerleşmiş olarak gözlenir.

Tablo 3.5 Sarısu bölgesindeki çakıldaş matriksi, sepiyolit nodülleri, magnezit ve serpantin çakıllarının XRD analizlerine göre mineral bileşimleri ve örnek içerisindeki yarı-nicel mineral oranları.

Örnek No:	Litoloji	Se	Pa	Sm	Ku	Do	Ka	Ma	Ser	Diğer
EG-03	Sepiyolit	+++++								
EG-05	Sepiyolit	+++++								
ES-01	Çakıldaş	+	+	+	e	++++			+	
ES-02	Sepiyolit	+++++								
ES-03	Sepiyolit	+++++				e				
ES-05	Sepiyolit	+++++								
ES-06	Magnezit							++++		
ES-07	Sepiyolit	+++++								
ES-08	Sepiyolit	+++++			e	e				
ES-09	Çakıldaş	+++	++		e	+	++		+	
ES-10	Magnezit	+						++++		
ES-11	Sepiyolit	+++++								
ES-12	Çakıldaş	++		+	++	+++		+	+	Op
ES-13	Çakıldaş	++	++	+	e	+++	+		+	
ES-14	Sepiyolit	++++						+		
ES-15	Magnezit	+++						+++		
ES-16	Serpantin				+				++++	
ES-17	Sepiyolit	+++++								
ES-18	Magnezit	+			e			++++		
ES-19	Serpantin								++++	
ES-20	Magnezit	++						++++		
ES-21	Çakıldaş	+			e	+++			+	
ES-22	Çakıldaş	+++	+++	+	++		e		+	
ES-24	Çakıldaş	++	++	+	e	+++	+		+	
ES-25	Çakıldaş	+			+++	+				
ES-26	Magnezit	+				+		+++		
ES-27	Çakıldaş	++			e	+++	+		+	
ES-28	Sepiyolit	++++				+				
ES-30	Çakıldaş	+	+			+++			+	
ES-33	Çakıldaş	+	+			+++			+	
ES-35	Magnezit							+++++		
ES-40	Çakıldaş	+	++			++++		++	+	
ES-42	Çakıldaş	+++	+++			+++			++	
ES-43	Sepiyolit	+++++						e		
ES-45	Çakıldaş	++	+++	+		++++			++	
ES-46	Sepiyolit	++++			+		e			
ES-47	Çakıldaş		++	++	e	+++	++		+	
ES-48	Sepiyolit	++++	+++			++			+	
ES-52	Sepiyolit	+++++								
ES-53	Çakıldaş					e	++++	+	e	
ES-60	Serpantinit				+	+	e		+++	

Se: Sepiyolit, Pa: Paligorskit, Sm:Smektit, Ku: Kuvars, Do: Dolomit, Ma: Magnezit, Ka: Kalsit, Ser: Serpantin. (+: örnekteki mineral oranı, e: eser miktarda)



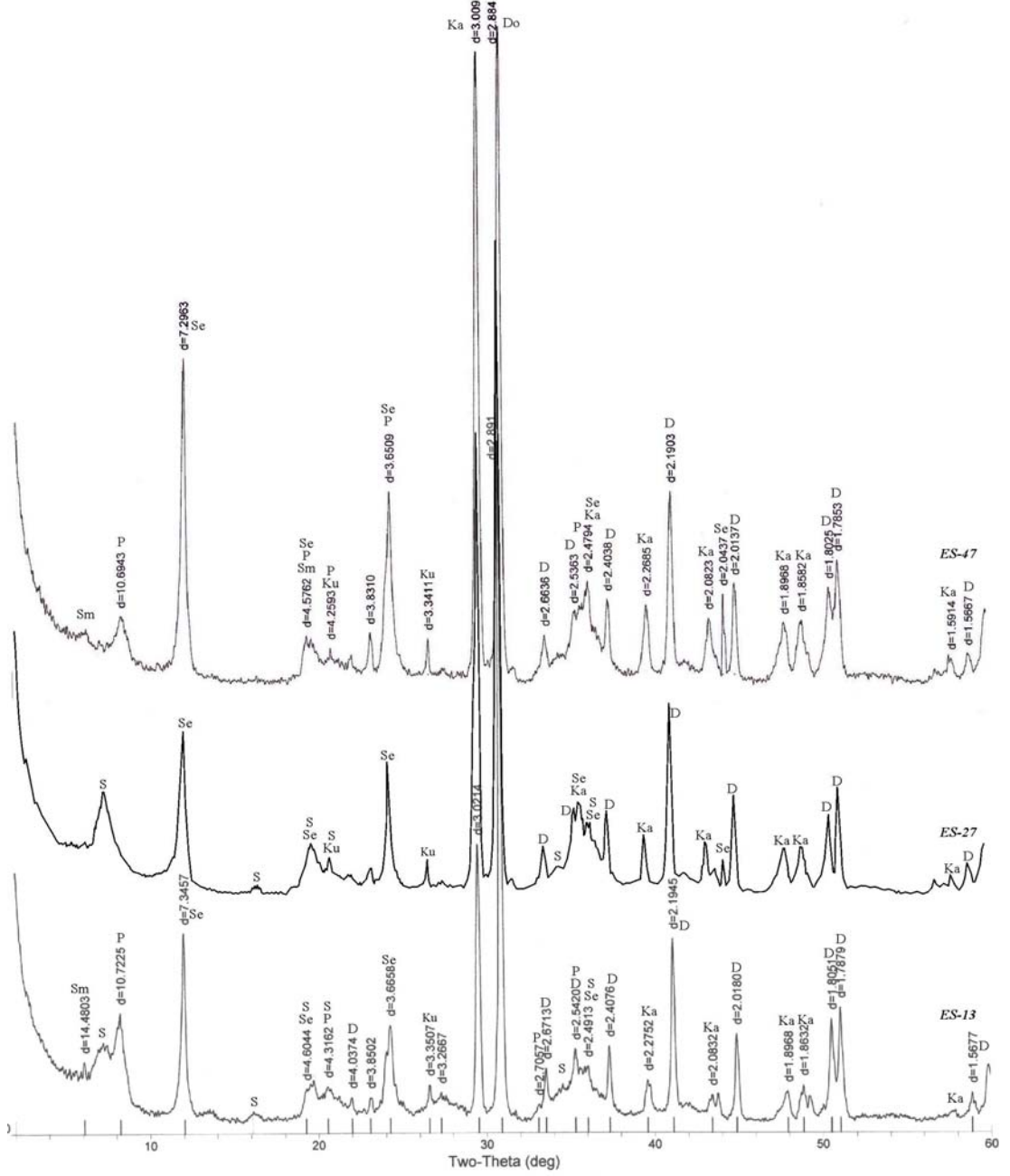
Şekil 3.2 Sarısu bölgesinde sepiyolit nodülü ve eşlik eden magnezit (M), Dolomit (D) ve Kuvars (Ku) minerallerine ait X-ışını difraktogram desenleri.

Bölgedeki lületaşı ocaklarından ve farklı seviyelerde bulunan çakıltaşının matrisinden yapılan XRD çalışmalarında baskın olarak dolomit, magnezit, kalsit ve serpantin mineralleri yer alır. Bazı çakıltaş matrislerinde smektit ve paligorskit mineralinin varlığı da belirlenmiştir (Şekil 3.3, Tablo 3.5). Paligorskit oluşumu daha çok çalışma alanının batısında yer alan lületaşı ocaklarından alınan örneklerde gözlenir.

Magnezitin fiziksel olarak bozunduğu, sertliğini ve sıkı yapısını kaybettiği veya toz haline geldiği örnekler bu bölgede oldukça yaygındır. Bu örnekler mineralojik olarak magnezit olarak belirlenirken, kuvars ve/veya sepiyolit az oranda eşlik eden mineraller olarak gözlenir.

Karbonatlı çimento çakıltaşlarında baskın olarak görülürken, neforme kil mineralleri olarak sepiyolit, paligorskit ve smektit mineralleri oluşmuştur (Şekil 3.3). Serpantin, magnezit ve birkaç örnekte eser miktarda klorit ve plajyoklas mineralleri

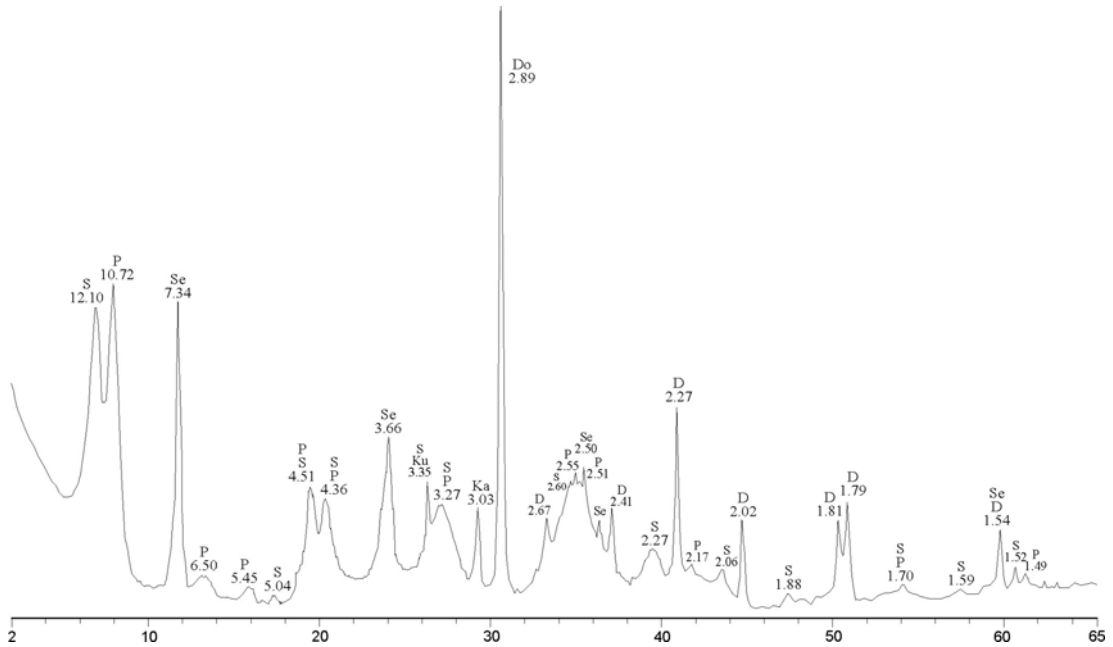
detritik mineraller olarak parajenezde bulunmaktadır. Smektitler d (060) yansıması 1.52 Å'da trioktaedrik karakterdedir.



Şekil 3.3 Sarısu bölgesinde çakıltaşı matrisine ait X-ışını difraktogram desenleri; (S: Sepiyolit, P: Palıgorskit, Sm:Smektit, Ku: Kuvars, D: Dolomit, Ka: Kalsit, Se: Serpantin)

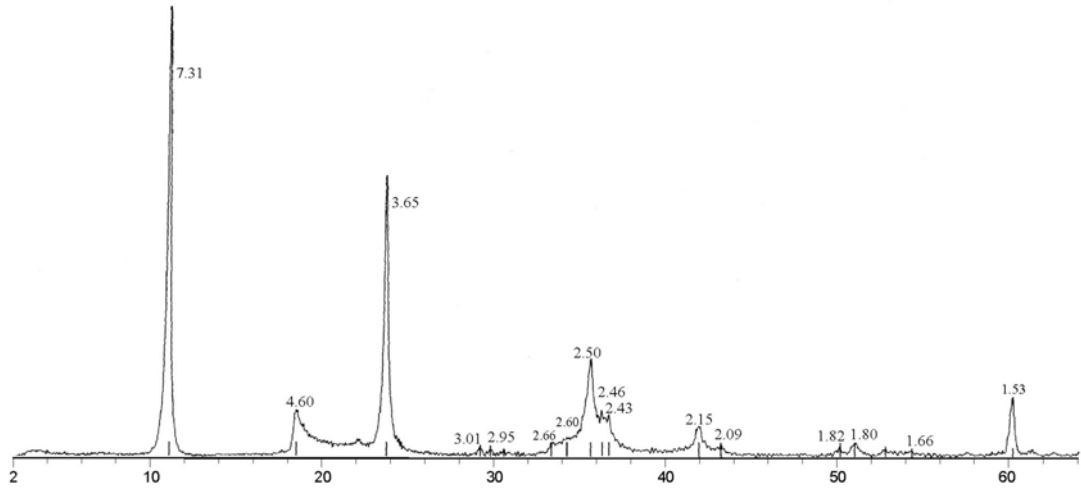
Paligorskit minerali kristal formu (ortorombik veya monoklinik) XRD desenlerinden belirlenebilmektedir (Christ, Hattaway, Hostetler ve Shepard, 1969). Ortorombik kristal sistemine ait paligorskitler 4.25, 3.09 ve 2.54 Å'da yansımalar sunarken, monoklinik sisteme ait olan paligorskitlerse 4.33-4.37, 4.13, 3.27, 2.55 ve 2.48 Å'da yansıma gösterirler.

Sarısu bölgesindeki paligorskitlerde monoklinik sistemden farklı olarak ortorombik sisteme ait olan pikler (4.25, 3.09 Å) gözlenmezken, monoklinik sisteme ait olan pikler de sepiyolit pikleriyle çakışık olarak gözlenir. Buna göre, bölgedeki paligorskitlerin daha çok monoklinik sistemde oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Sarısu bölgesinde sepiyolit ve paligorskit baskın çakıltaşı matrisine (ES-42) ait X-ışını difraktogramı.

Serpantinlerden ve çakıltaşı içerisindeki serpantin çakıllarından yapılan XRD analizlerinde difraktometre desenleri azda olsa farklılıklar göstermesi çalışma alanında bu minerale ait farklı türlerin varlığını göstermektedir. Serpantin grubu mineralleri benzer yansımalar sunmalarından dolayı özel türlerinin XRD analizleriyle ayırtılması oldukça zordur ancak bir örnekte (060) yüzeyinin 1.53 Å'daki yansımasıyla krizotil olarak belirlenmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Sarısu bölgesinde çakıltaşlarında bulunan serpantin çakılına ait X-ışını difraktogramı.

Çalışma alanından alınan örneklerde belirlenen mineral parajenezleri ayrıntılı olarak tablo 3.5’de verilmiştir. Buna göre bölgede;

Sepiyolit Nodullerinde;

- Sepiyolit
- Sepiyolit + Magnezit
- Sepiyolit + Magnezit +/- Dolomit +/- Kuvars
- Sepiyolit +/- Dolomit +/- Kuvars

Çakıltaşı Çimentosunda;

- Dolomit+Sepiyolit +/- Serpantin +/- Kuvars
- Dolomit+Sepiyolit+Smektit +/- Kuvars +/- Magnezit +/- Serpantin
- Dolomit+Sepiyolit+Paligorskit +/- Smektit +/- Magnezit +/- Serpantin +/- Kuvars
- Sepiyolit+Paligorskit+Dolomit +/- Serpantin +/- Kalsit
- Dolomit+Paligorskit+Smektit+Serpantin +/- Kuvars
- Dolomit+Paligorskit+Smektit +/- Sepiyolit +/- Serpantin +/- Kalsit
- Dolomit+Serpantin +/- Kalsit

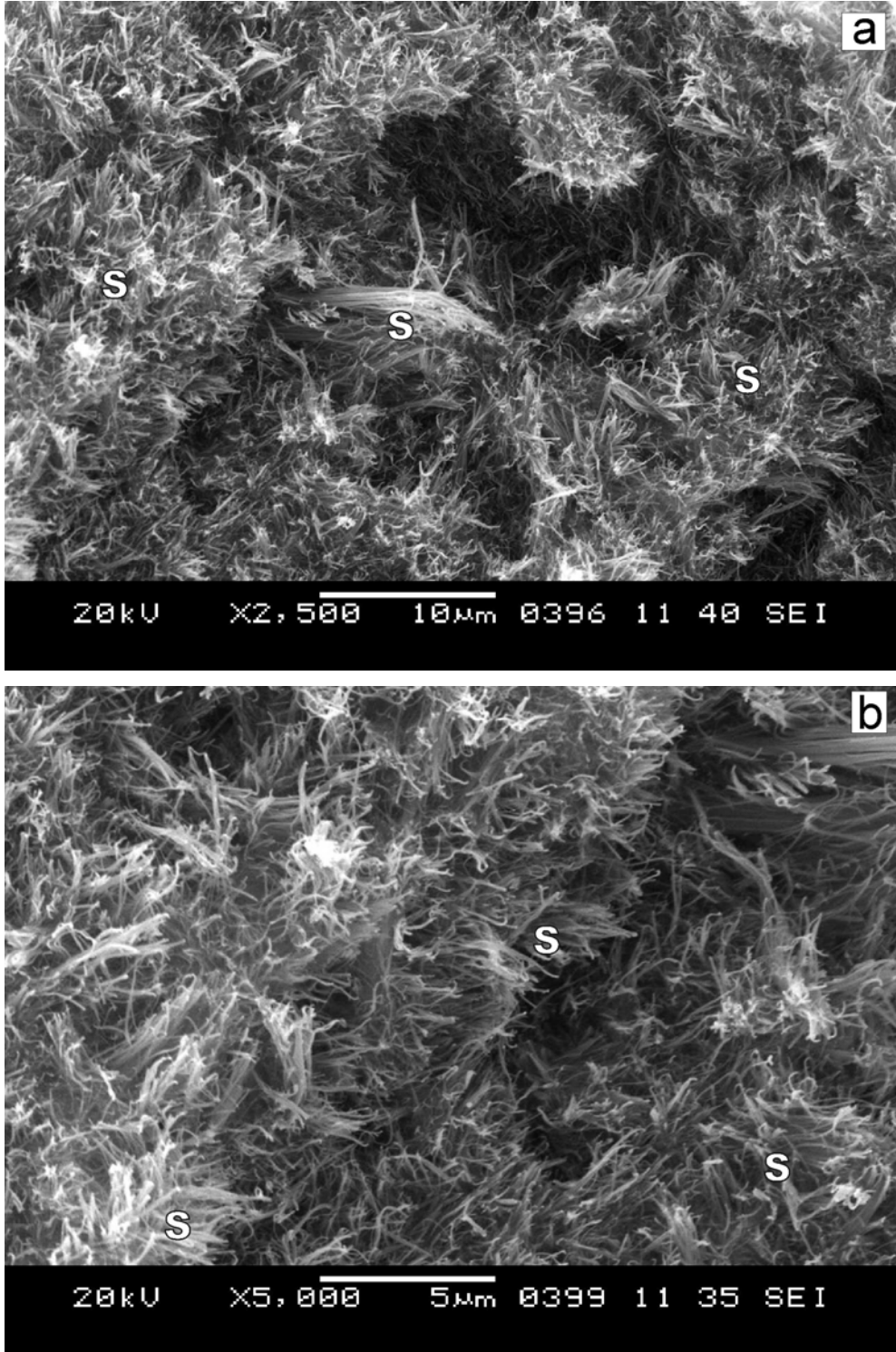
mineral toplulukları gözlenmektedir. Magnezit ve serpantin mineralleri detritik kökene sahipken, dolomit ve kalsit neoforme karbonat mineralleri, sepiyolit, paligorskit ve smektit mineralleri ise neoforme kil mineralleri olarak görünmektedir.

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri

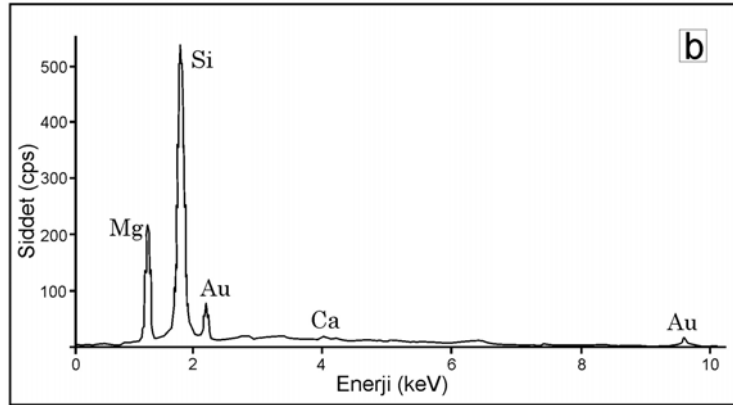
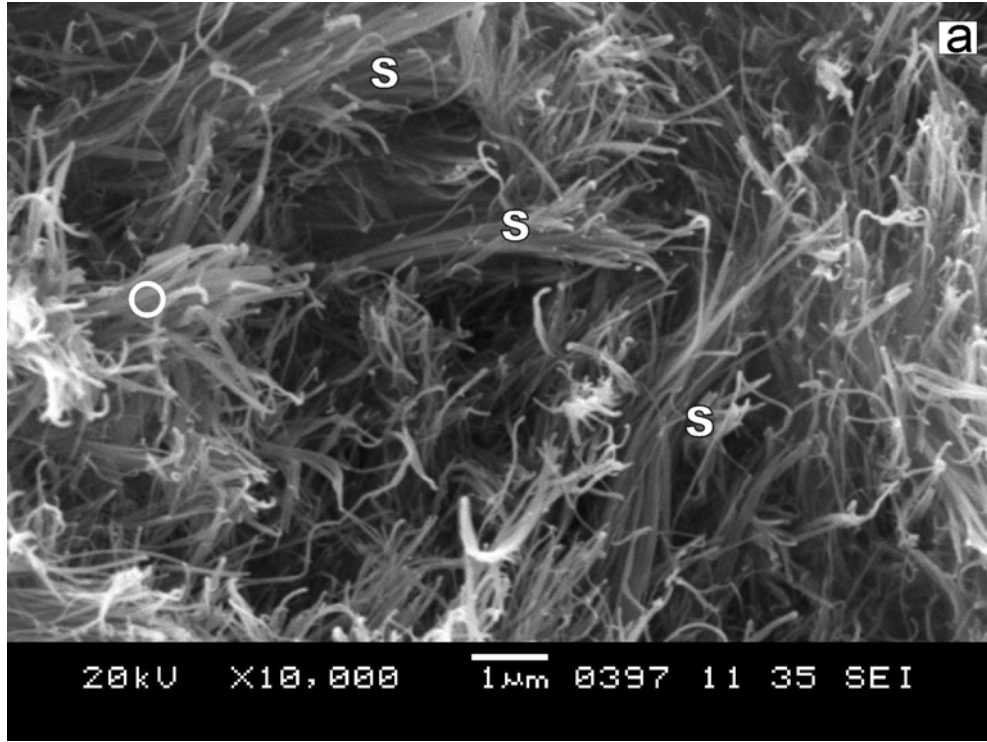
Eskişehir-Sarısu bölgesindeki saf sepiyolit örnekleri (ES-3 ve 17), SEM incelemelerinde 2-6 μm arası değişen uzunluklarda, birbirine karışmış, sıkı lif demetlerinden oluşan bir yapıya sahiptirler (Şekil 3.6). Genelde sepiyolit lifleri kısa (3-4 μm) ve heryönde büyüme göstererek ve kıvrılarak birbirleri içerisine girik halde bulunur. Liflerin bu şekilde büyümesi lületaşına aynı zamanda kırılmalara ve çatlamlara karşı sağlam bir yapı kazandırır. Lületaşı nodüllerinin bazı yerlerinde sepiyolit liflerinin birbirine paralel büyüdüğü gözlenir (Şekil 3.6a ve 3.7). Liflerin uç kısımları genelde geriye doğru kıvrılmış şekildedir (Şekil 3.6 ve 3.7). Sepiyolit liflerinden enerji saçınımı x-ışınları spektrometresi (EDX) ile belirlenen yarı-nicel kimyasal analizlerinde sepiyolitlerin ana bileşenleri olan Mg ve Si elementlerinden başka elementler bulunmamaktadır (Şekil 3.7b).

Magnezit ve sepiyolit birarada bulunduğu çakıllarda (ES-15) sepiyolit minerali, mikrokristalli (1-2 μm) magnezit kristalleri arasındaki çatlaklarda ve gözeneklerde oluşmaya başlamıştı. Magnezitler üzerinde 1-2 μm boyutunda ve farklı yönlerde uzamış lifler olarak gözlenir (Şekil 3.8a). Liflerin boyları tamamen sepiyolite dönüşmüş nodullerdeki sepiyolit liflerine oranla daha kısadır. Magnezit kristalleri arasında boşlukların arttığı yerlerde sepiyolit liflerinin de yoğunlaştığı ve daha iyi geliştikleri gözlenmektedir (Şekil 3.8b).

XRD analizlerinde çakılda çimentosunda sadece sepiyolit belirlenen paligorskit bulunmayan ES-13 nolu örnekte, sepiyolit lifleri ağörgülü yapısı çakıldaşlarının çimentosunda detritik minerallerin ve karbonatların üzerini saran şekildedir (Şekil 3.9a). Çatlaklar ve boşluklar boyunca sıkı dokunmuş lif örgüleri (Şekil 3.9c) ve detritik minerallerin aralarındaki boşluklarda yelpaze şekilli lif demetleri oluştururlar (Şekil 3.9b).

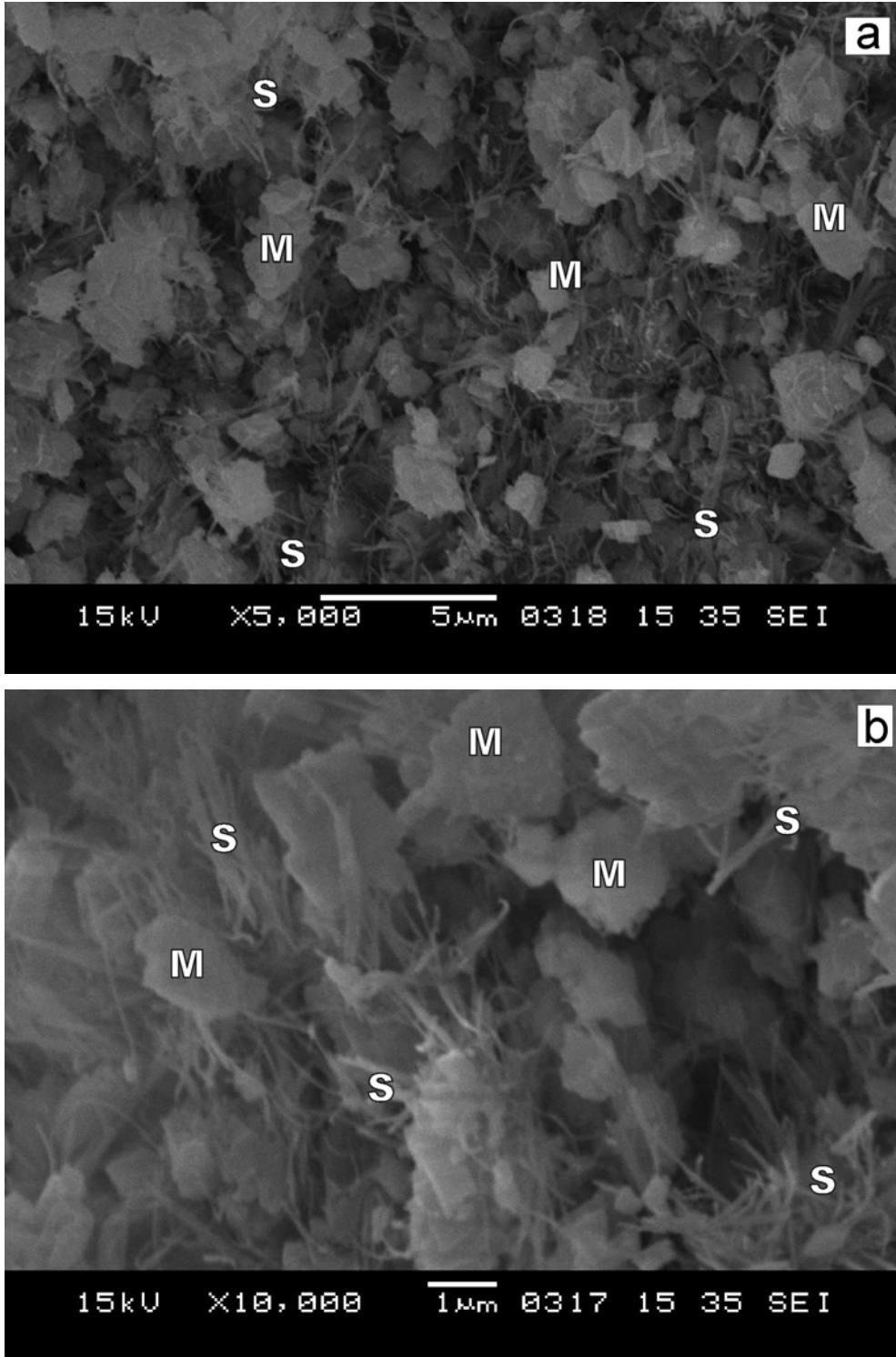


Şekil 3.6 Eskişehir-Sarısu bölgesindeki saf sepiyolit nodüllerinin (lületaşı) SEM görüntüleri (a:ES-3 ve b:ES-17); lifsi morfolojiye sahip, genelde 3-4 µm boyutlarındaki sepiyolit lifleri birbirlerine karışmış yığınlar şeklinde bulunurlar.

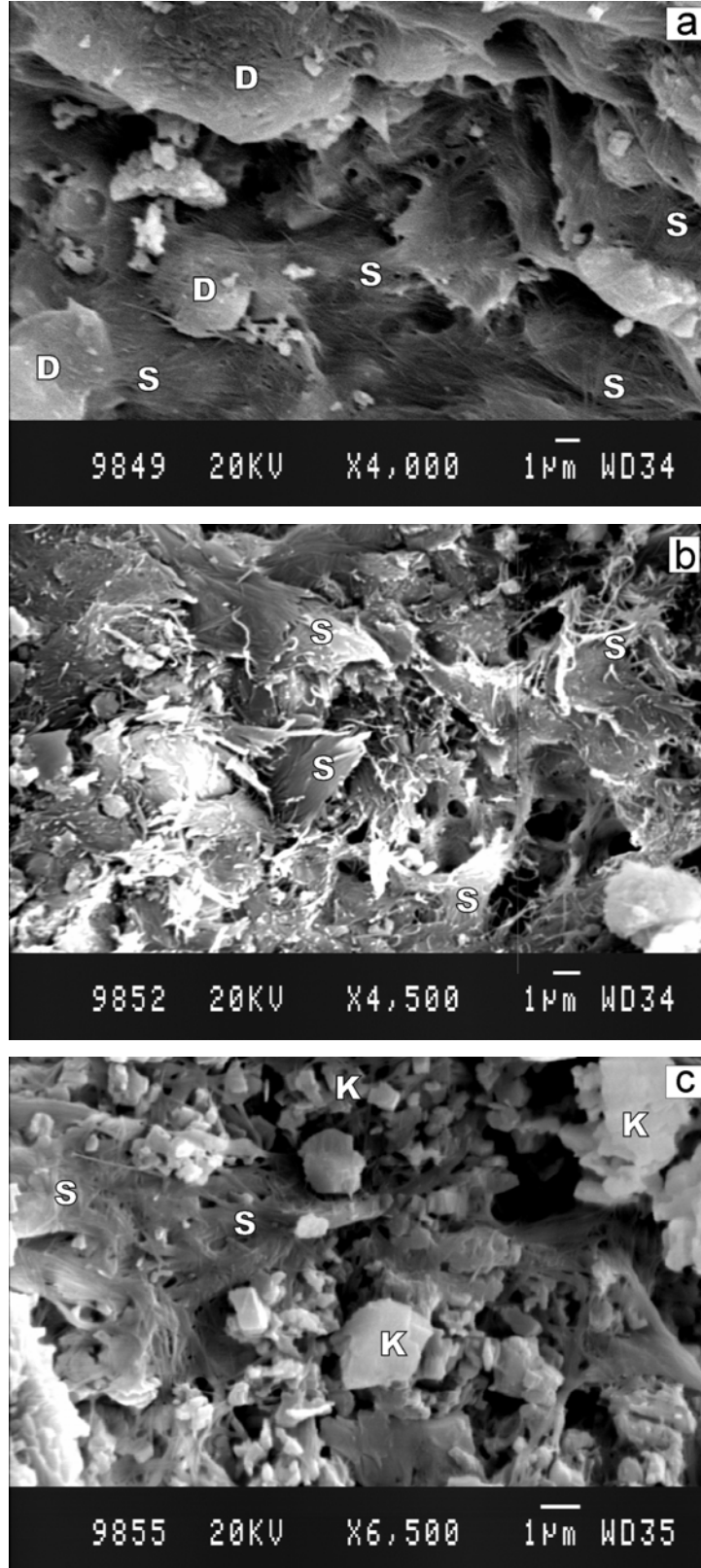


Şekil 3.7 (a) Sepiyolit nodüllerinde birarada ve birbirlerine paralel olarak büyümüş sepiyolit liflerinin SEM görüntüsü, (b) sepiyolit mineraline ait EDX analizi ve element bileşimi.

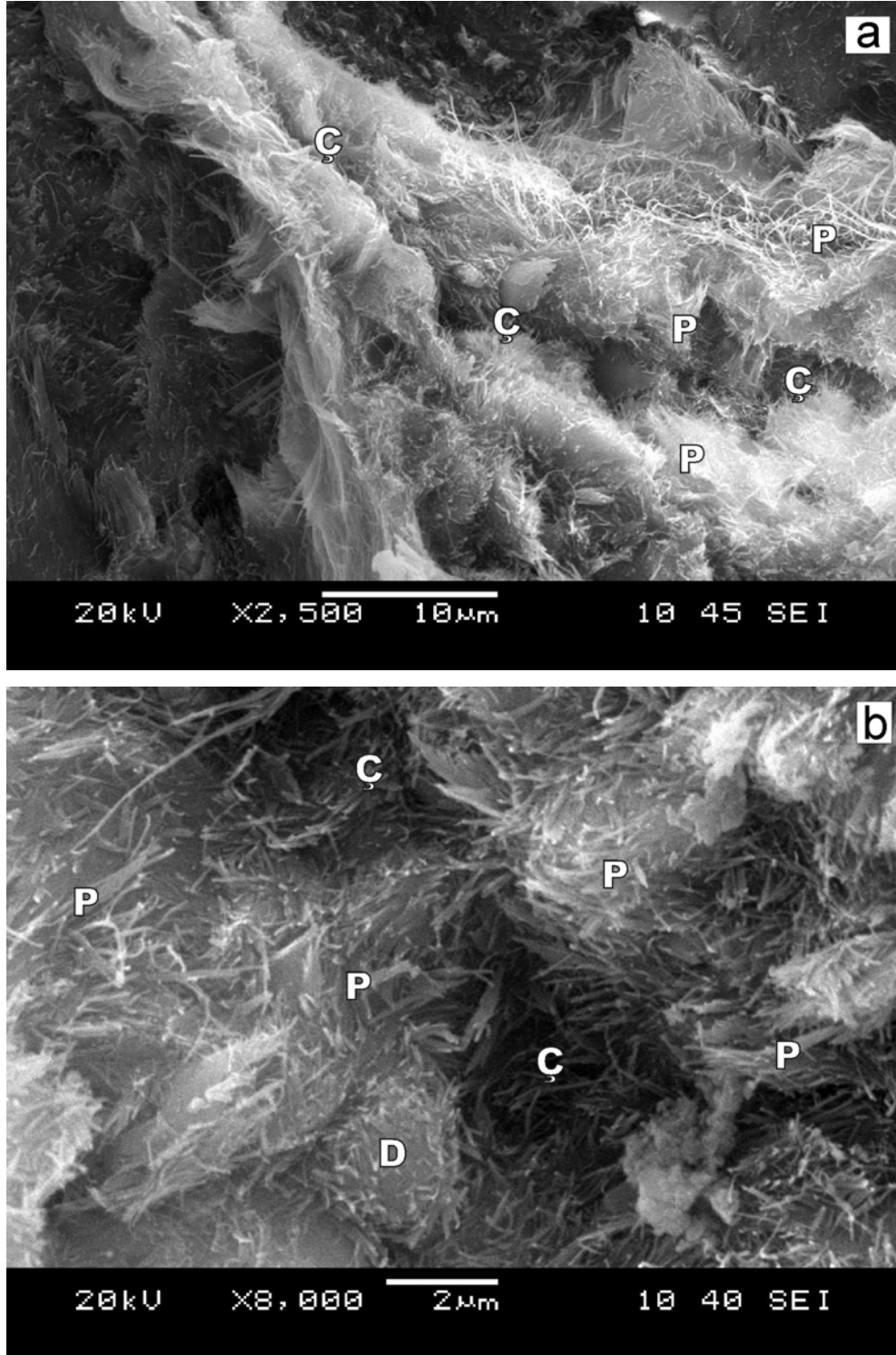
Çakıltası matriksinde paligorskit bulunan ES-37 nolu örneğin SEM incelemesinde 1-3 μm arasında değişen paligorskit liflerinin ve lif demetlerinin matriksdeki çatlaklar boyunca oluştuğu ve liflerin genelde çatlığın heriki yanından çatlığın merkezine doğru uzadıkları gözlenmiştir (Şekil 3.10). Daha seyrek büyümüş paligorskit lifleri, kıvrımlı ve 6-7 μm uzunluğuna kadar gelişmişlerdir (Şekil 3.10a). Paligorskit lifleri aynı zamanda matrikste yer alan diğer minerallerin de üzerini tamamen örterek gelişmişlerdir (Şekil 10b).



Şekil 3.8 Magnezit ve sepiyolitın birlikte bulunduğu çakıla ait SEM görüntüleri; (a) mikrokristalen yapıda magnezit mineralleri (M) ve (b) aralarındaki boşluklarda ve üzerlerinde gelişen sepiyolit lifleri (S).

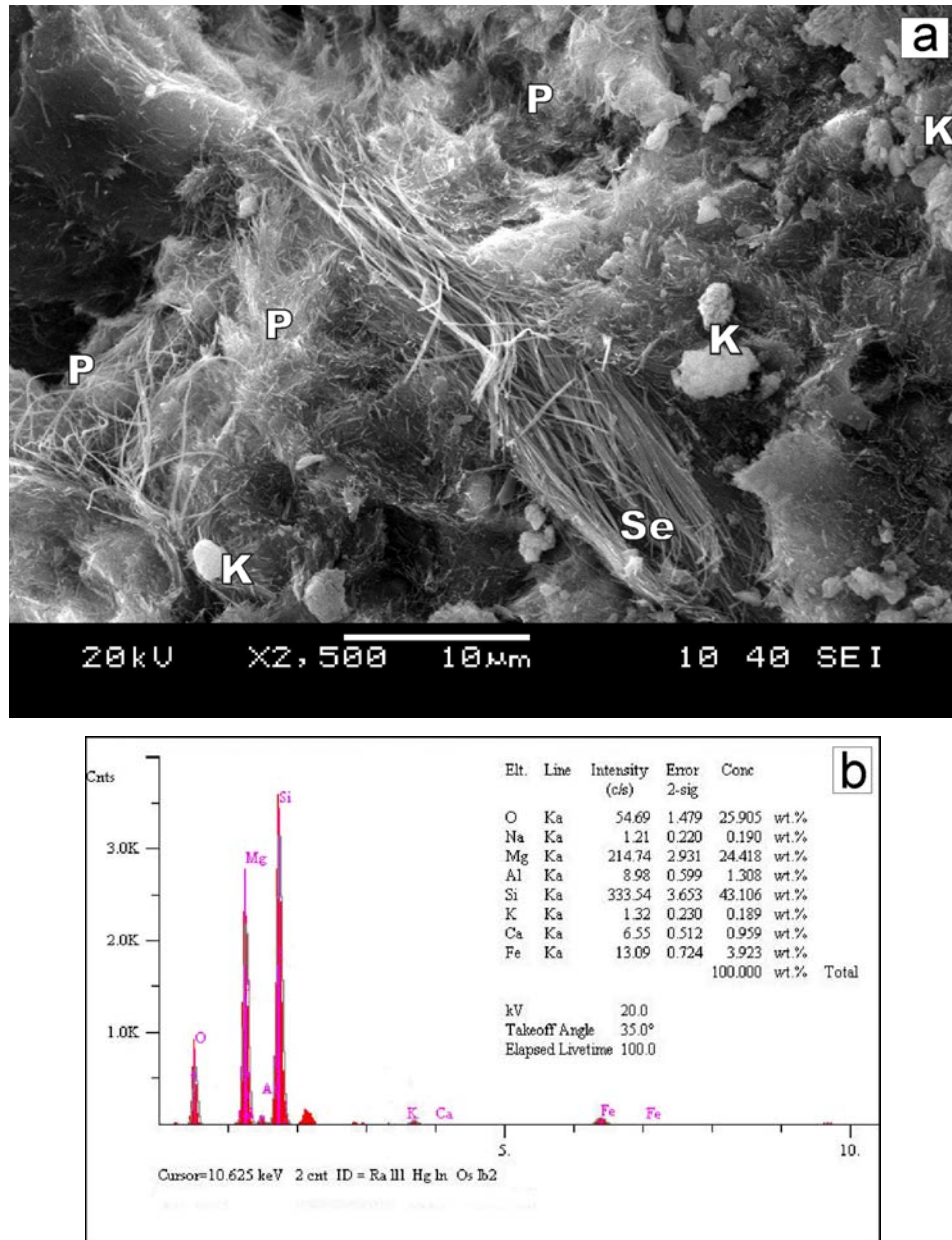


Şekil 3.9 Sepiyolit nodullerinin yer aldığı çakıltası matriksine ait SEM görüntüleri; (a) detritik ve/veya karbonat minerallerinin üzerini saran ağörgüsü dokulu sepiyolit lifleri, (b) matriks içerisindeki boşluklarda gelişmiş lifler ve lif demetleri, (c) karbonat mineralleri arasında gelişen ağörgülü sepiyolit lifleri.



Şekil 3.10 Çakıltası matriksindeki çatlaklar (Ç) ve çatlağın iki tarafından birbirlerine doğru gelişen paligorskit liflerinin (P) SEM görüntüleri; (a) çatlağın hemen üst kısmında 6-7 μm 'ye kadar uzamış kıvrılmış paligorskit lifleri (P); (b) diğer (D) minerallerin üzerini saran paligorskit lifleri.

Aynı örnekte yer alan serpantin minerali de lifsi morfolojiye sahiptir (Şekil 3.11). Ancak paligorskitlere oranla lifleri daha uzun ve kalın, daha düz ve birbirlerine paralel uzamış olarak gözlenir. Paligorskitler, serpantin mineralinin etrafındaki matriksi oluşturan kısa lifler şeklinde gözlenir (Şekil 3.11a). Serpantin mineralinin EDX analizinde ana katyonlar Mg ve Si iken çok az miktarda Fe ve Al'da içeriğinde yer alır (Şekil 3.11b).



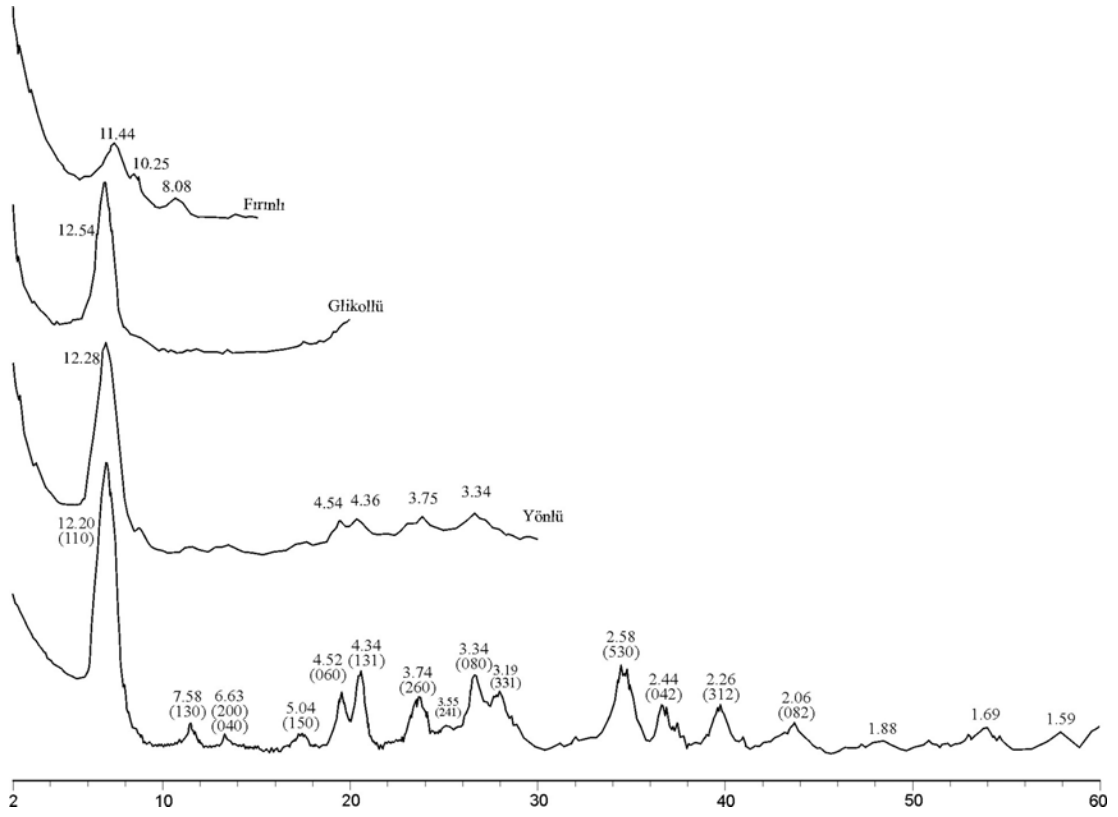
Şekil 3.11 Çakıltaşı matriksinde yer alan, paligorskite göre daha kalın ve uzun paralel liflerden oluşan detritik serpantin (Se) minerali ve etrafında oluşmuş paligorskit ve karbonat minerallerinin SEM görüntüsü, (b) serpantin mineraline ait EDX analizi.

3.3 Yunak Bölgesi

3.3.1 X-ışın incelemeleri

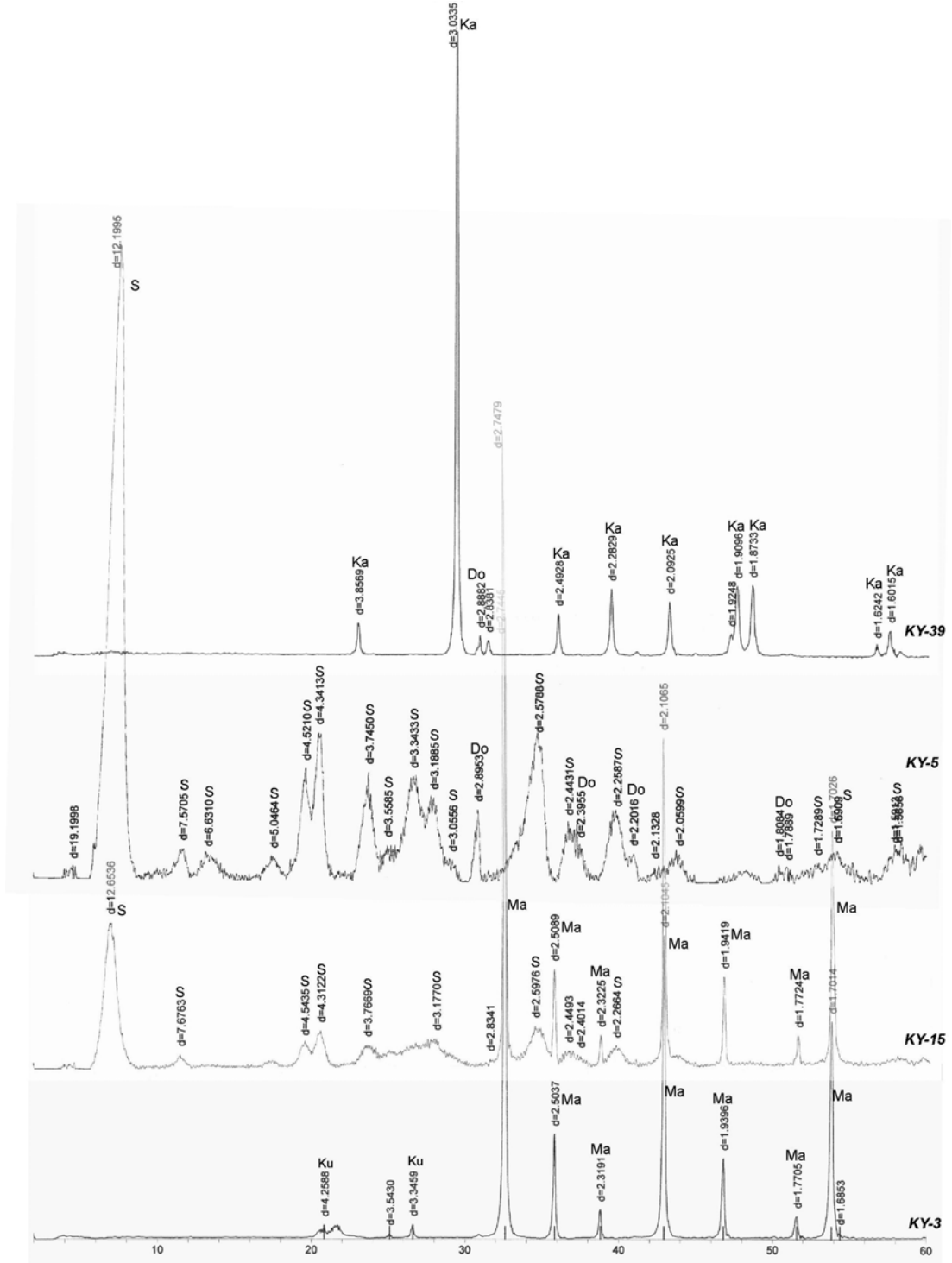
Konya-Yunak bölgesindeki sepiyolit nodülleri, çakıltaşları içerisinde magnezit çakılları ve değişik oranlarda magnezit-sepiyolit içeren çakıllarla birarada bulunurlar. Saf olan sepiyolit nodüllerinin X-ışın difraktogramları, oluşum yönünden benzerlikler sunduğu Eskişehir-Sarısu sepiyolitleri ile oldukça benzer XRD desenlerine sahiptirler (Şekil 3.12). Aynı örneğin (KY-1), yönlü ve glikolle doyurulduktan sonraki XRD analizlerinde sepiyolit pik şiddetlerinde azalma ve düşük 2θ açısı yönünde çok az (0.08 ve 0.34 Å) kayma gözlenmiştir. Sepiyolit yapıları muamele edilen HCl asitin derişimi ve muamele süresiyle doğru orantılı olarak bozulmaktadır (Dekany, Turi, Fonseca ve Nagy, 1999). Aynı şekilde, örneğin yönlü ve glikollü XRD analizlerinde sepiyolit mineralinin pik şiddetlerindeki azalma, örneğin kil fazı ayırma işlemlerinden geçirilmesi sırasında 0.1 M HCl asitle muamelesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 2,5 saat 550 °C'lik fırında bekletilen sepiyolit örneğinin (110) yüzeyine ait yansıma neredeyse tamamen yıkılarak 11.93 Å'a kayarken, 10.25 ve 8.08 Å'da yeni yansımalar oluşmuştur (Şekil 3.12).

Bölgedeki çakıltaşlarının alt seviyelerindeki magnezit çakıllarının bazıları tamamen sepiyolite dönüşmüş olarak bulunabildiği gibi, bozunmadan kalan saf magnezit çakılları olarak da bulunabilir. Bu çakıllarda nadiren kuvars damarcıkları gözlenebilir (Şekil 3.13, KY-3). Magnezit çakıllarının fiziksel ve kimyasal olarak bozunduğu örneklerde ise değişen oranlarda sepiyolit ve magnezit minerali bir arada bulunur (Şekil 3.13, KY-15). Magnezit çakıllarından sonra oluşan sepiyolit nodülleri çoğunlukla saf olarak bulunurken içerisine kılcal damarlar şeklinde yerleşmiş kuvars ve dolomit mineralleri bulunabilir (Şekil 3.13, KY-5). Çakıltaşlarının orta seviyelerinde gözlenen içi yıkanarak oyulmuş rekrystalize kireçtaşı çakılları tamamen kalsit ve eser miktarda dolomitten oluşan bileşime sahiptirler (Şekil 3.13, KY-39).

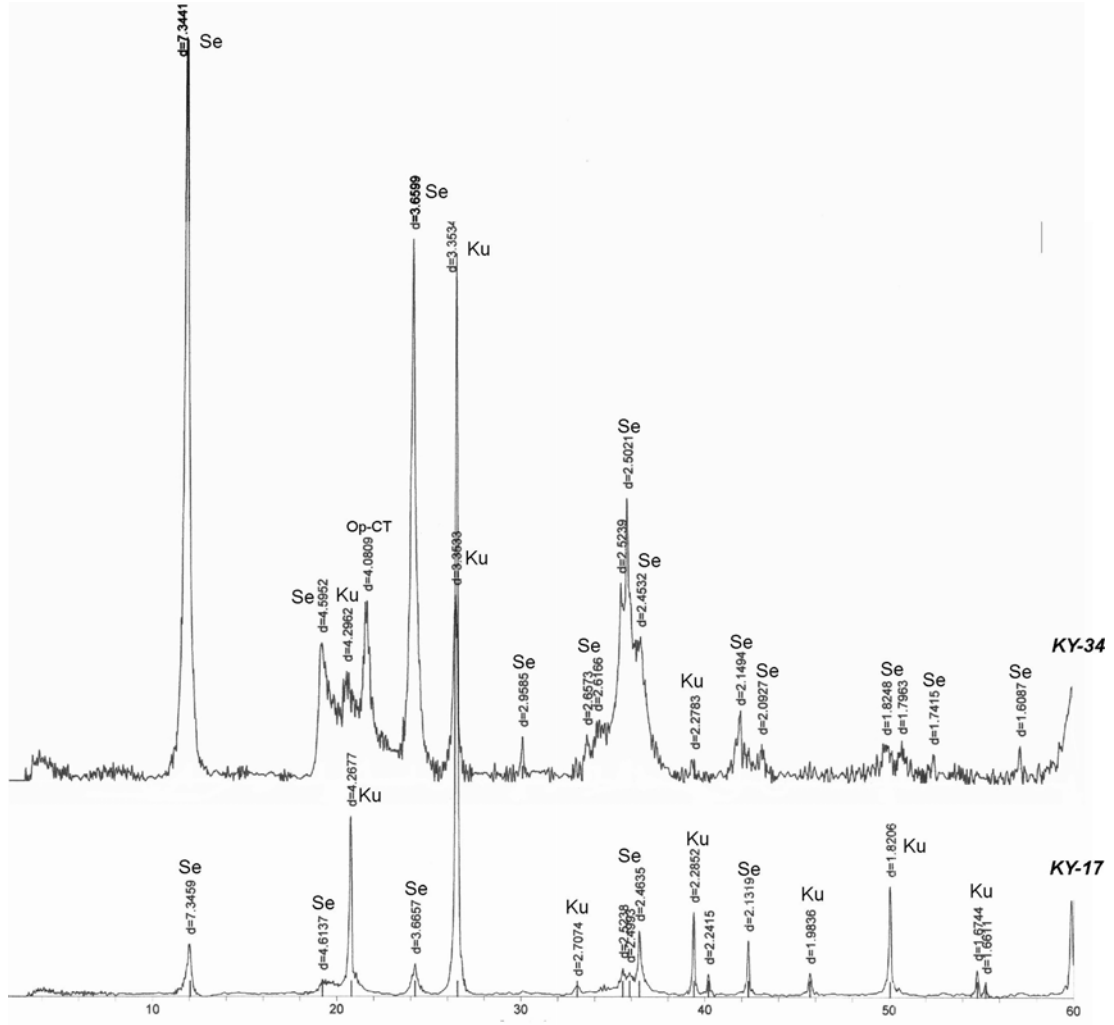


Şekil 3.12 Konya-Yunak bölgesi sepiyolit nodülüne (lületası) ait X-ışını difraktogramı ve yansıma yüzeyleri ve aynı örneğin yönlü, etilen glikollü ve 550 °C’de fırınlandıktan sonraki XRD desenleri.

Çakıllarda içerisinde yaygın olarak gözlenen serpantin çakılları genellikle silisleşmiş ve/veya çatlakları boyunca oluşmuş silis damarcıklarıyla birlikte bulunur. Silisleşmenin bütün çakılda gözlemlendiği örnekte (KY-34) serpantin mineraliyle birlikte opal-CT ve kuvars mineralleri yer alır (Şekil 3.14). Silis damarcıkları bulunan çakıllarda ise (KY-17) serpantin mineraliyle silis minerali olarak sadece kuvars gözlenir (Şekil 3.14).

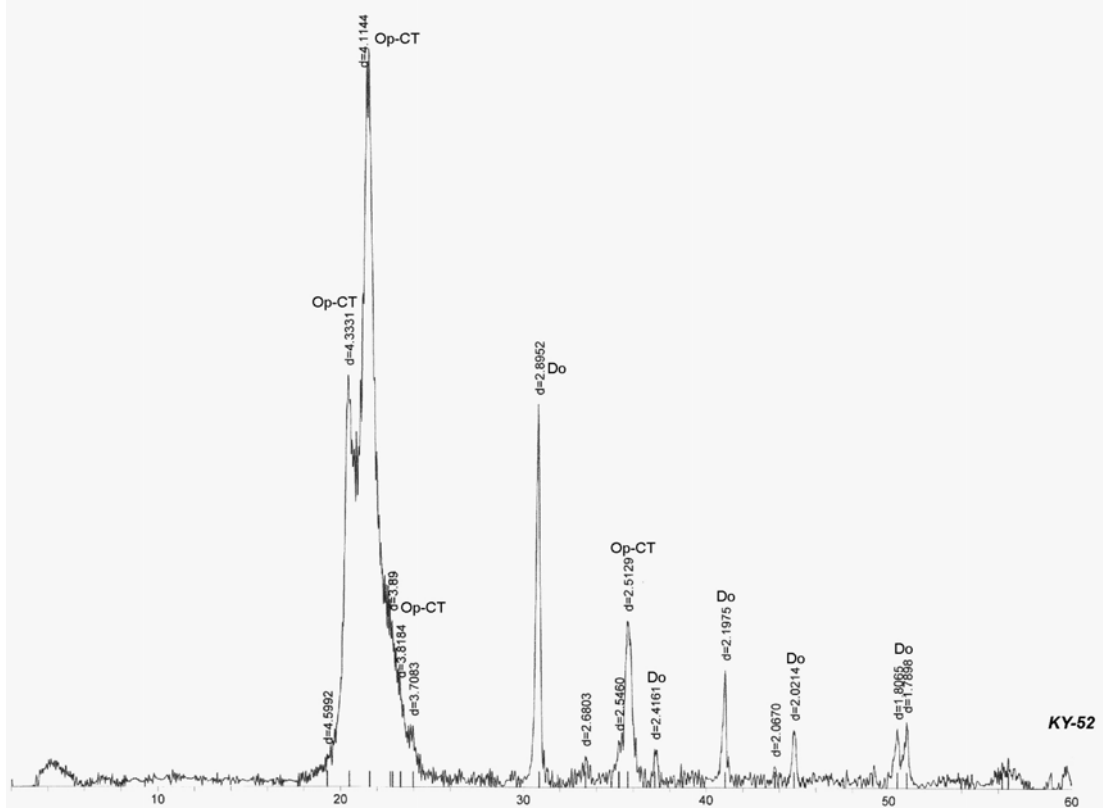


Şekil 3.13 Konya-Yunak bölgesinde çakıltaşları içerisinde bulunan magnezit çakılı (KY-3), sepiyolit-magnezit (KY-15), sepiyolit nodülü (KY-5), ve kalsit (KY-39) çakıllarına ait X-ışını difraktogramları; (S: Sepiyolit, Ku: Kuvars, Ma: magnezit, Do: Dolomit, Ka: Kalsit)

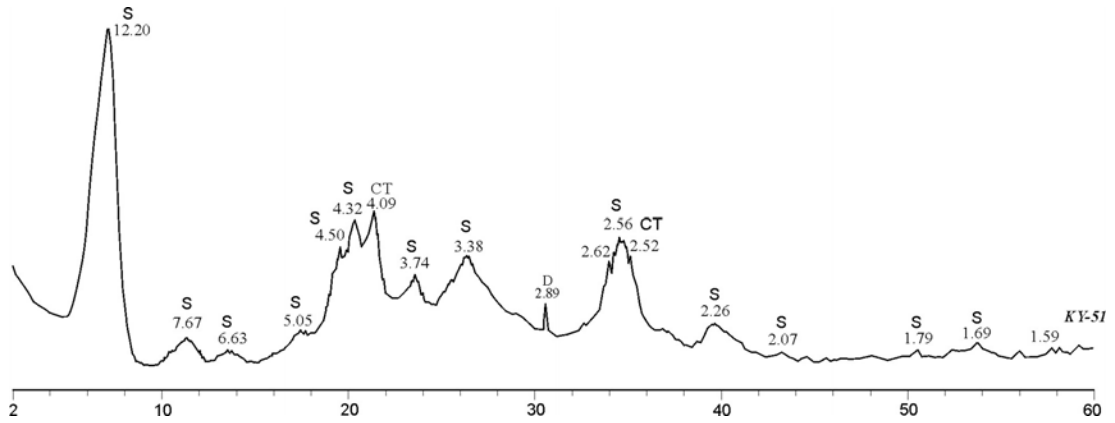


Şekil 3.14 Konya-Yunak bölgesinde çakıltaşları içerisinde bulunan serpantinit çakıllarına ait X-ışını difraktogramları; (Se: SeSerpantin, Ku: Kuvars, Op-CT: opal-CT)

Kartalkaya tepenin kuzey ve kuzeybatısındaki çakıltaşlarının orta ve üst seviyelerinde opal çakılları yaygın olarak yer almaktadır (Şekil 3.15). Xrd analizlerinde bu çakılların tamamen opal-CT'den oluştuğu görülür. Bu seviyelerde opal çakıllarıyla birlikte daha az oranda sepiyolit nodulleri de bulunur. Bazı opal çakıllarının etrafını saran ince bir tabakada sepiyolit oluşumu gözlenir (Şekil 3.16). Çakılın en fazla 1-2 cm'lik dış kısmında gözlenen sepiyolit mineralinin oranı çakılın merkezine doğru derceli olarak azalır. Çakılın merkezi ve büyük bir kısmı yine opal-CT'den oluşur.

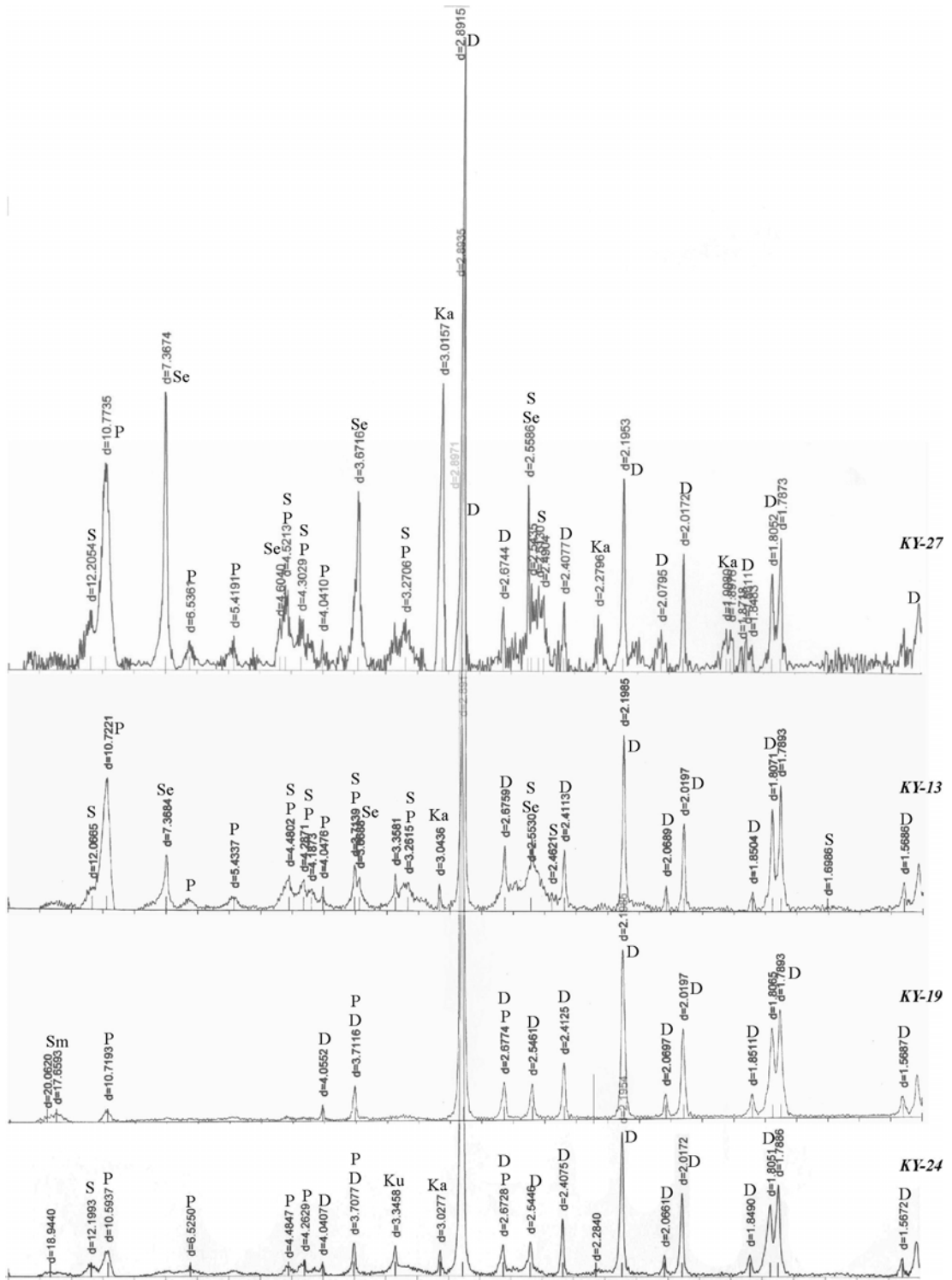


Şekil 3.15 Konya-Yunak bölgesinde çakıltaşları içerisinde bulunan opal çakıllarına ait X-ışını difraktogramı; (Op-CT: opal-CT, Do: dolomit)



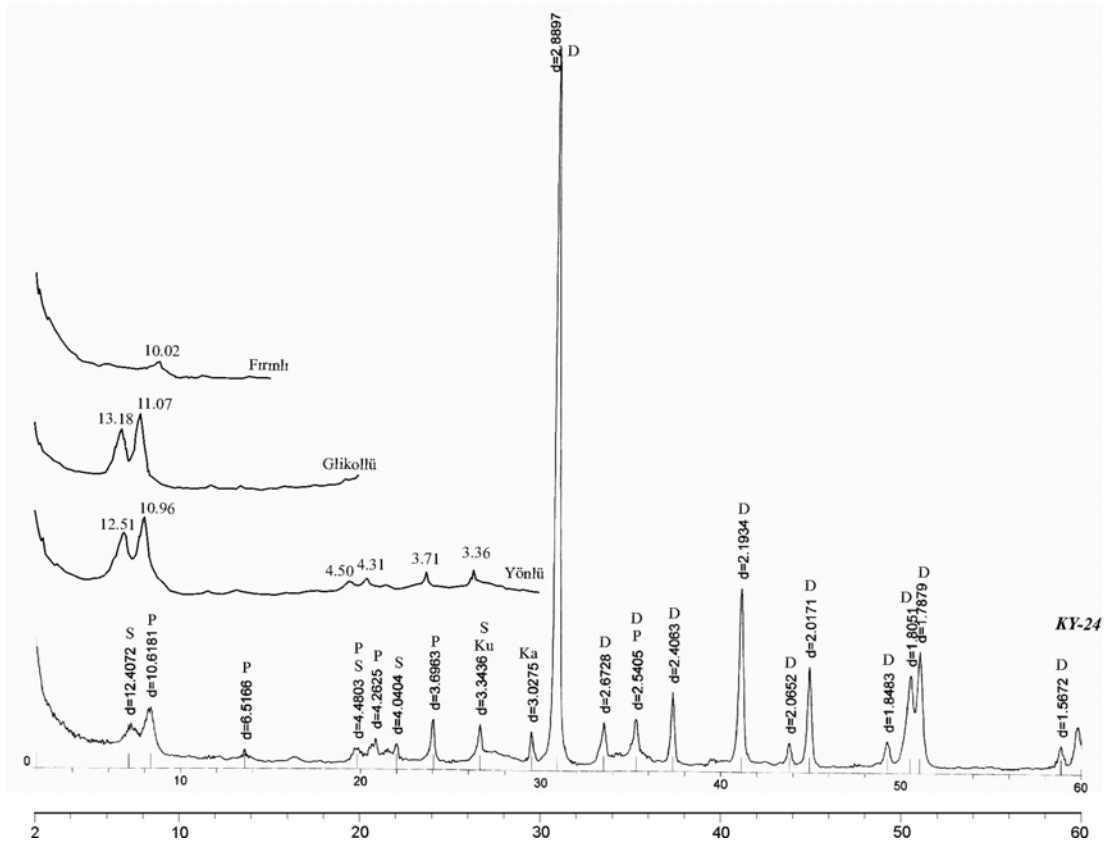
Şekil 3.16 Konya-Yunak bölgesinde çakıltaşları içerisinde bulunan opal çakıllarının etrafını saran sepiyolit oluşumlarına ait X-ışını difraktogramı; (Op-CT: opal-CT, Do: dolomit)

Farklı seviyelerde bulunan çakıltaşının matriksi iri çakıllar temizlendikten sonra öğütülerek XRD analizi yapılmıştır. Paligorskit ve dolomit mineralleri çakıltaşı çimentosundada baskın olarak tüm örneklerde bulunur (Şekil 3.17). Serpantin, sepiyolit, kalsit ve nadiren kuvars ve smektit türü kil mineralleri parajeneze eşlik etmektedir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 Konya-Yunak bölgesinde çakıltaşları matrisine ait X-ışını difraktogramları; (S: sepiyolit, P: palıgorskit, D: dolomit, Se: serpantin, Ku: kuvars, Ka: kalsit)

Paligorskitler çakıltaşının her seviyesinde gözlenirken bazen çakıltaşı matrisinde sepiyolitte birarada bulunur (Şekil 3.18). XRD analizinde sepiyolit ve paligorskit minerallerinin varlığı tespit edilen örneğin (KY-24) içerisindeki karbonat mineralleri astle temizlendikten sonra yönlü ve glikollü XRD çekimleri yapılmış her iki mineralinde (110) piklerinde düşük 2θ açısı yönünde çok az kayma gözlenmiştir. Sepiyolit ve paligorskit yönlenme ve glikolle doyurulduktan sonra şişme göstermeyen mineraller olmalarına rağmen minerallerin (110) yüzeyine ait d -değerleri çok azda olsa (0.1-0.7 Å) değişebilmektedir. Sepiyolit pikindeki kayma paligorskit pikine oranla daha yüksek oranda gerçekleşmiştir (Şekil 3.18). 550 °C'de ısıtılan aynı örnekte iki mineralin de bazal yansıma yüzeyleri yıkılmış, 10.02 Å'da düşük şiddetli yeni bir yansıma oluşmuştur.



Şekil 3.18 Konya-Yunak bölgesi çakıltaşı matrisine ait X-ışını difraktogramı ve aynı örneğin yönlü, etilen glikollü ve 550 °C'de fırınlandıktan sonraki XRD desenleri.

Tablo 3.6 Konya-Yunak bölgesindeki çakıldaş matriksi, sepiyolit nodülleri, magnezit ve serpantin çakıldaşlarının XRD analizlerine göre mineral bileşimleri ve örnek içerisindeki yarı-nicel mineral oranları. (*:işaretli örnekler magnezit damarından alınmıştır.)

Örnek No:	Litoloji	Se	Pa	Sm	Ku	CT	Do	Ka	Ma	Ser	Diğer
KY-01	Sepiyolit	+++++									
KY-02	Çakıldaş	+	+++				++			+	
KY-03	Magnezit				e				+++++		
KY-04	Sepiyolit	++++	+							e	
KY-05	Sepiyolit	+++++					e				
KY-06	Çakıldaş	e	+++	e			+			+	
KY-07	Magnezit	+					+		++++		
KY-08	Sepiyolit	+++++			+		+				
KY-09	Serpantin				+	+					++++
KY-10	Magnezit	+	e						++++		
KY-11	Sepiyolit	++	+						+++		
KY-12	Çakıldaş	+	+++				++			++	
KY-13	Çakıldaş	+	+++				++	e		e	
KY-15	Sepiyolit	++++							+		
KY-16	Sepiyolit	+++++					e				
KY-17	Serpantin				+						++++
KY-18	Sepiyolit	+++					+	+			
KY-19	Çakıldaş		++	+			+++				
KY-20	Sepiyolit	+++++									
KY-23	Kireçtaşı							+++++			
KY-24	Çakıldaş	++	+++				+++	e			
KY-25	Sepiyolit	+++++					e				
KY-27	Çakıldaş	+	+++			+	++	+		+	
KY-28	Magnezit	+	e						++++		
KY-30	Sepiyolit	+++++									
KY-32	Sepiyolit	+++++				+					
KY-34	Serpantin				+	+					++++
KY-37	Kireçtaşı						e	+++++			
KY-39	Kireçtaşı						e	+++++			
KY-40	Çakıldaş	e	+				+	+++			
KY-42	Çakıldaş		++				+	+++		++	
KY-44	Kireçtaşı							+++++			
KY-50	Opal				+	++++					
KY-51	Sepiyolit	++++				++					
KY-52	Opal					+++++					
KY-61	Serpantin				+++						++
KY-63	Magnezit*								+++++		
KY-65	Magnezit*				+++				++		
KY-70	Magnezit*								+++++		
KY-72	Serpantinit									+++++	
KY-86	Magnezit*								+++++		

Se: Sepiyolit, Pa: Paligorskit, Sm:Smektit, Ku: Kuvars, Do: Dolomit, Ma: Magnezit, Ka: Kalsit, Ser: Serpantin. (+: örnekteki mineral oranı, e: eser miktarda)

3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri

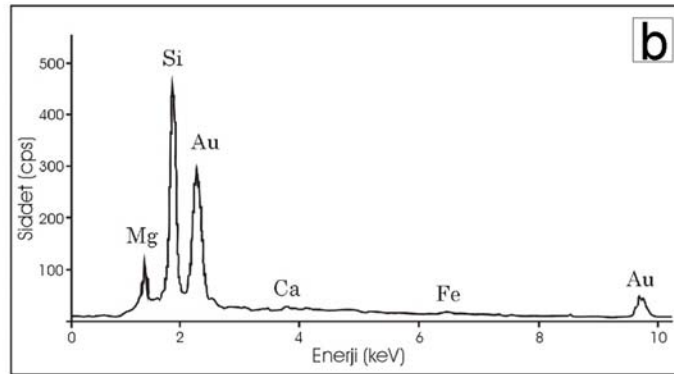
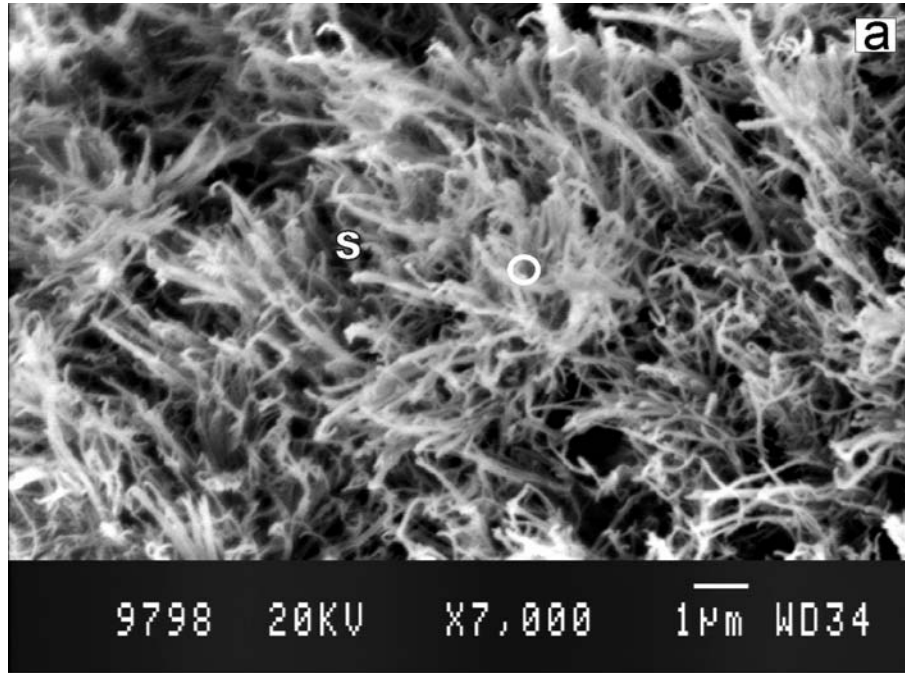
Konya-Yunak bölgesindeki XRD analizlerinde saf olduğu belirlenen sepiyolit yumrusunda (KY-1), paligorskit varlığı belirlenen çakıldaş matriksinde (KY-19) ve opal ve sepiyolit bir arada bulunduğu örnekte (KY-51) SEM incelemeleri yapılmıştır.

Saf sepiyolit örneğinde yelpaze şeklinde gelişmiş 2-6 µm arası değişen uzunluklardaki sepiyolit lifleri, içiçe geçmiş, çok iyi gelişmiş yapıda gözlenir (Şekil 3.19-3.20). Farklı yönlerde büyüme gösteren lifler birbirleriyle karışmış hallerde bulunur. Eskişehir-Sarısu bölgesindeki sepiyolit yumrularıyla SEM görüntüleri hemen hemen aynı özelliklere sahiptir. Sepiyolit liflerinden enerji saçınımı x-ışınları spektrometresi (EDX) ile yapılan yarı-nicel kimyasal analizlerinde sadece ana bileşenleri olan Mg ve Si elementleri tespit edilmiştir (Şekil 2.19b). Sarısu bölgesindeki sepiyolit örneğinin EDX analiz sonucuna (Şekil 3.7b) kıyasla daha çok Si ve daha az Mg içerir.

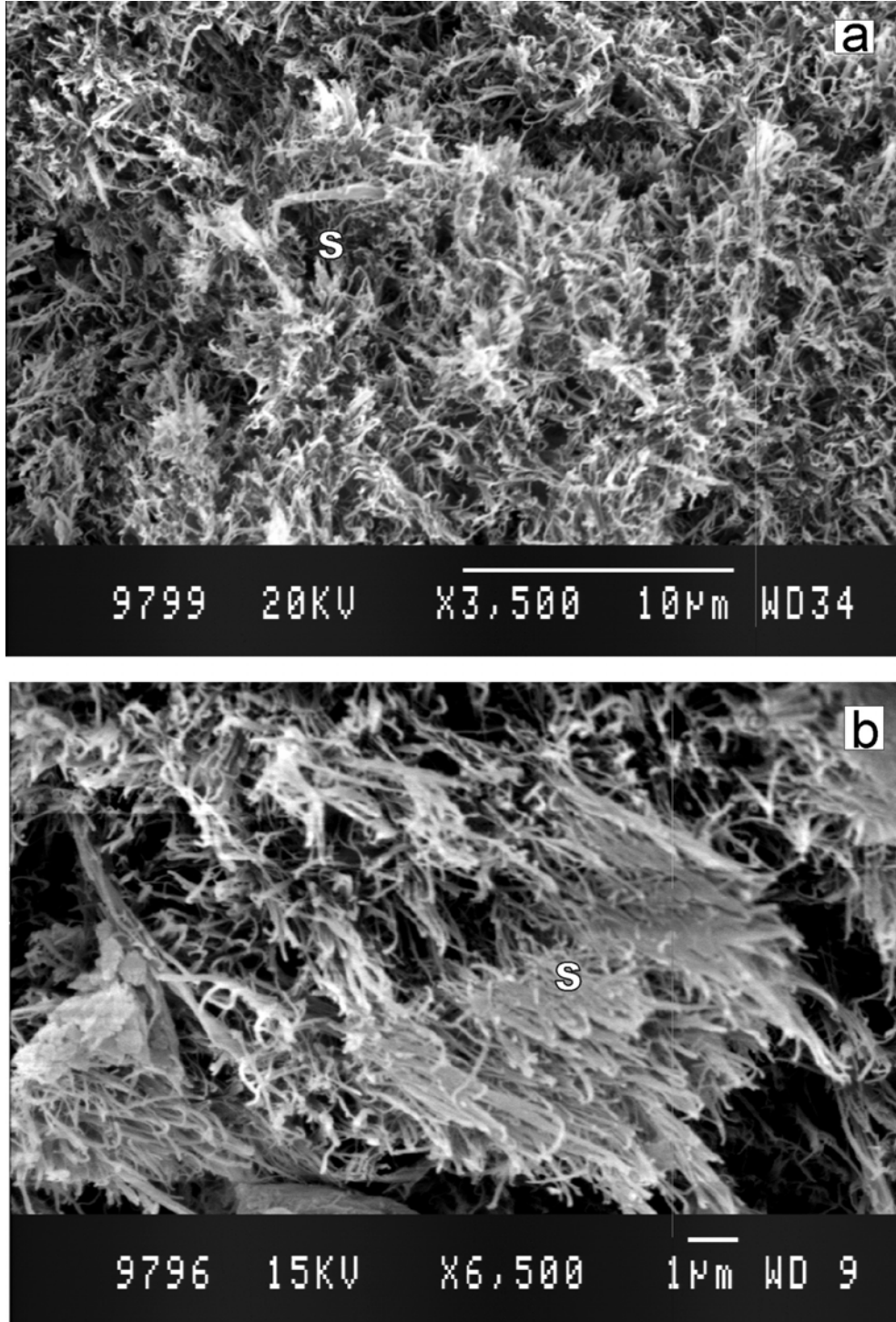
Opal-CT ve sepiyolitten oluşan KY-51 örneğinin SEM görüntülerinde, altta kalan tanelerin üzerini saran jelle benzer bir malzemenin bulunduğu ve sepiyolit liflerinin boşluklarda ve bu jelimsi malzemenin etrafında geliştiği gözlenmiştir (Şekil 21a,b). Bu yapının içerisinde seyrek olarak oluşmuş lifler 2-5 µm uzunluklarda değişir. Taneler arasında farklı yönlerde 20 µm'ye kadar uzamış jel türü malzemenin üzerinde ve uç kısımlarında daha ince lifler halinde sepiyolit oluşumları gözlenir (Şekil 21c). SEM görüntülerinde opal-CT 1-2 µm boyutlarında küresel, mikro taneler şeklinde yer alır (Şekil 21c).

Matriksinde paligorskit bulunan çakıldaş örneğinin (KY-19) matriksinde yapılan SEM incelemelerinde paligorskit minerali yoğun olarak değişik formlarda gözlenir (Şekil 22,23). Paligorskitlerse hemen hemen matriksin tamamında, boşluklarda gelişmiş, bağlayıcı madde olarak gözlenmekte ve diğer minerallerin (dolomit, kalsit veya detritik diğer minerallerin) üzerini örgülü olarak sarmaktadır (Şekil 22a,b). Bu örgülü kısımların ucunda daha iyi gelişmiş paligorskit lifleri bulunmaktadır (Şekil 22c,d). Yelpaze şekilli yapılarda gelişmiş şekillerde de (Şekil 22e,f) gözlenen

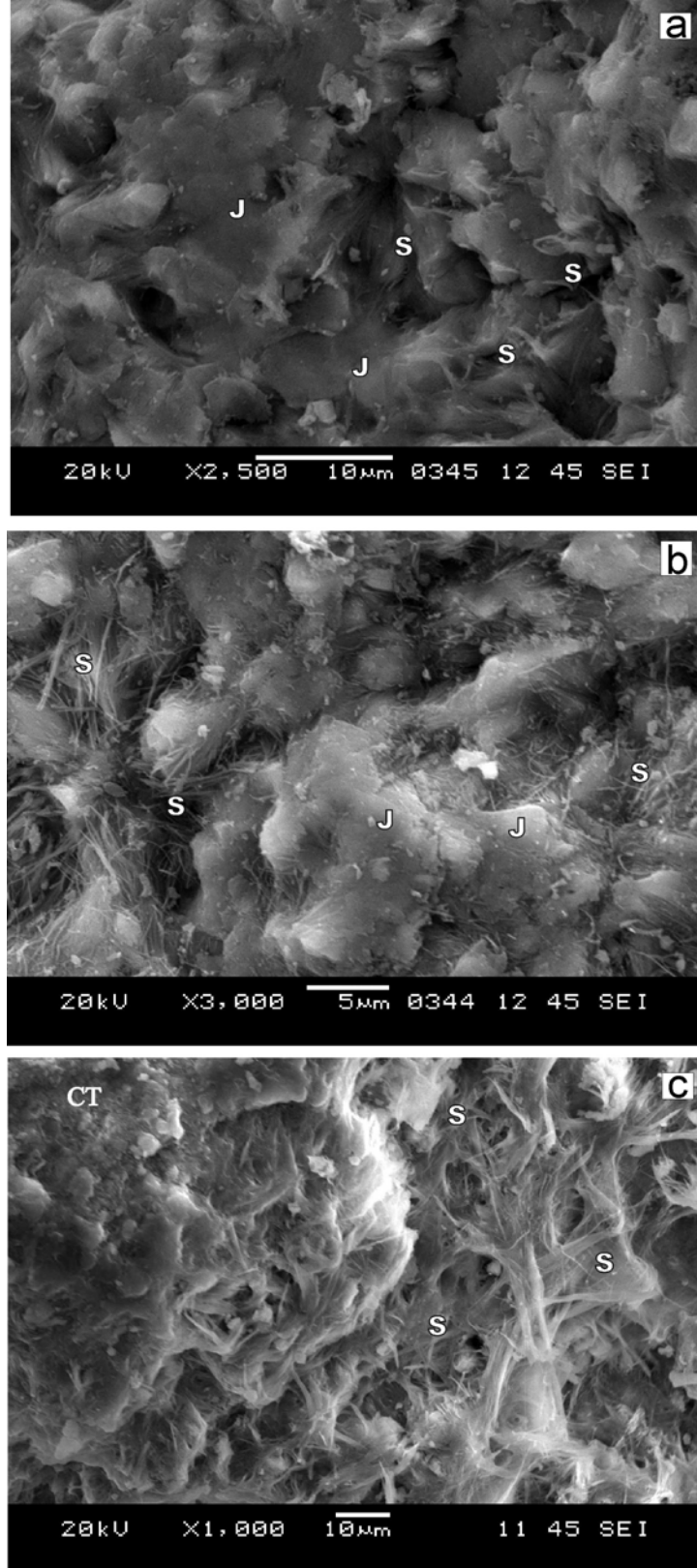
paligorskit lifleri kayaç içindeki boşluklarda heriki tarafıda bağlayıcı şekilde köprüler oluşturmuştur (Şekil 23a,b). Sepiyolitlere göre daha uzun, ipliğimsi ve bükülmüş olarak gözlenir (Şekil 23c). Her iki mineralde morfolojik olarak birbirlerine oldukça benzer yapılar sunmakta, fakat EDX analizlerinde Al element içeriğinin yüksek olmasıyla paligorskitler tanımlanabilmektedir (Şekil 23d).



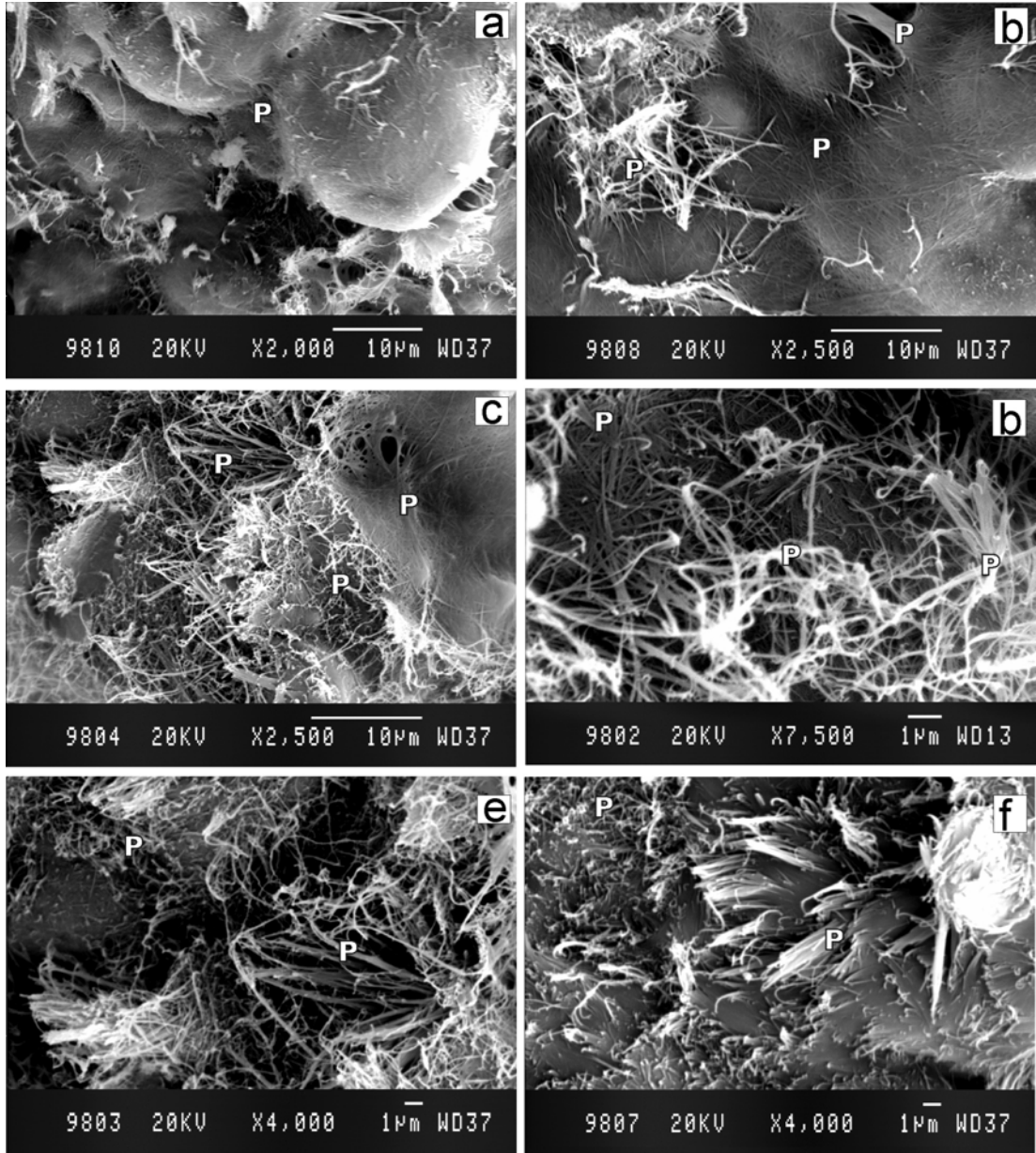
Şekil 3.19 Konya-Yunak bölgesindeki saf sepiyolit nodüllünün (lületaşı) SEM görüntüsü (a) birarada büyümüş 2-6 µm boyutlarındaki sepiyolit lifleri (b) sepiyolit mineraline ait EDX analizi ve element bileşimi.



Şekil 3.20 Konya-Yunak bölgesindeki saf sepiyolit nodüllünün (lületaşı) SEM görüntüleri (a): lifsi morfolojiye sahip sepiyolit lifleri 2-6 μm boyutlarında vesepiyolit birbirlerine içiçegeçmiş, uçları kıvrılmış olarak bulunurlar, (b) sepiyolit nodüllünün bazı yerlerinde sepiyolitler birarada ve birbirlerine paralel olarak büyümüş lifler halinde gözlenir.



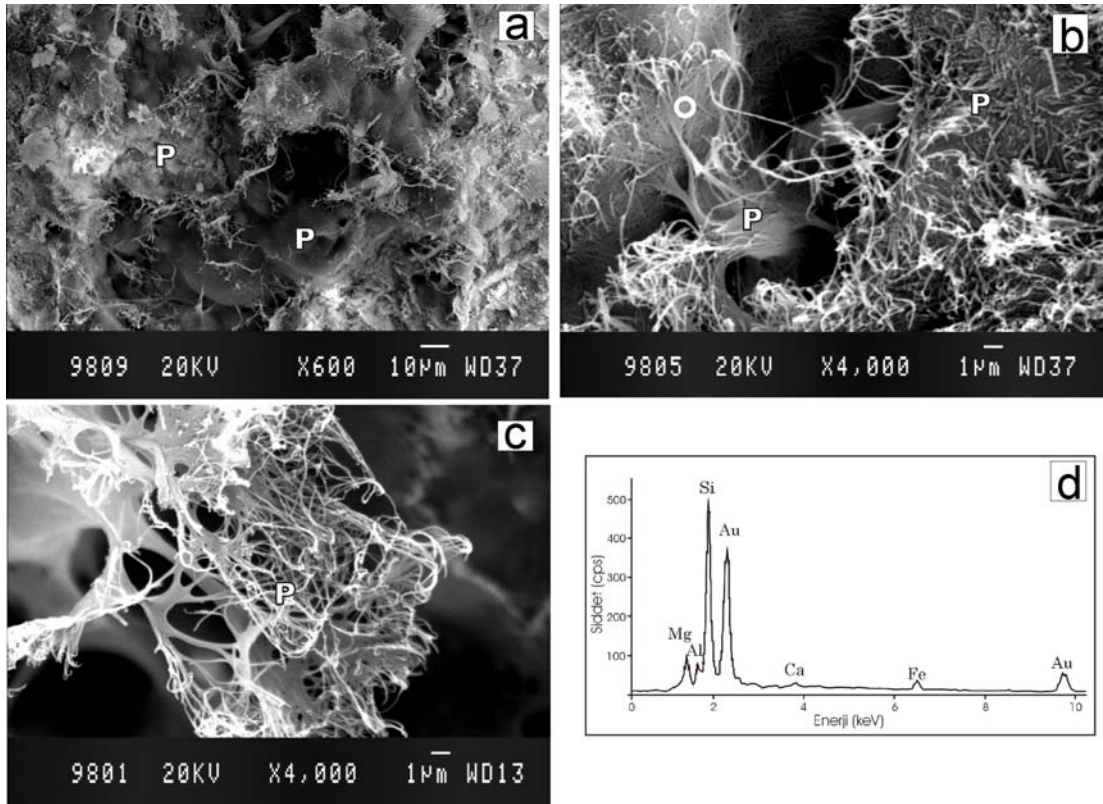
Şekil 3.21 Konya-Yunak bölgesinde opal ve sepiyolitın birarada bulunduğu örneğe (KY-51) ait SEM görüntüleri, (a,b) diğer tanelerin üzerini saran jele benzer malzeme üzerinde ve etrafında gelişmiş sepiyolit lifleri, (c) taneler arasında uzamış jel türü malzemenin uç kısımlarında ve üzerinde gelişen sepiyolit lifleri.



Şekil 22 Çakıldaş matriksi içerisinde yer alan paligorskit mineralinin farklı formları, (a,b) diğer minerallerin üzerine saran örgülü lifler, (c,d) örgülü yapının uç kısımlarında uzamış ve kıvrılmış lifler, (e,f) boşluklarda gelişmiş yelpaze şekilli lif demetleri.

Matriksinde paligorskit bulunan çakıldaş örneğinin (KY-19) matriksinde yapılan SEM incelemelerinde paligorskit minerali yoğun olarak değişik formlarda gözlenir (Şekil 22,23). Paligorskitlerse hemen hemen matriksin tamamında, boşluklarda gelişmiş, bağlayıcı madde olarak gözlenmekte ve diğer minerallerin (dolomit, kalsit veya detritik diğer minerallerin) üzerine örgülü olarak sarmaktadır (Şekil 22a,b). Bu

örgülü kısımların ucunda daha iyi gelişmiş paligorskit lifleri bulunmaktadır (Şekil 22c,d). Yelpaze şekilli yapılarda gelişmiş şekillerde de (Şekil 22e,f) gözlenen paligorskit lifleri kayaç içindeki boşluklarda heriki tarafıda bağlayıcı şekilde köprüler oluşturmuştur (Şekil 23a,b). Sepiyolitlere göre daha uzun, ipliğimsi ve bükülmüş olarak gözlenir (Şekil 23c). Her iki mineralde morfolojik olarak birbirlerine oldukça benzer yapılar sunmakta, fakat EDX analizlerinde Al element içeriğinin yüksek olmasıyla paligorskitler tanımlanabilmektedir (Şekil 23d).



Şekil 3.23 (a,b) Çakıltaşı matrisinde boşluklarda bağlayıcı şekilde gelişmiş paligorskit mineralleri, (c) birlikte gelişmiş ipliğimsi paligorskit lifleri, (d) paligorskit mineraline ait EDX analizi.

3.4 İlyaspaşa (Sivrihisar, Eskişehir) Bölgesi

3.4.1 X-ışın incelemeleri

Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesinde sedimanter sepiyolit oluşumları Sakarya formasyonuna ait sedimanter kayaçların üst seviyelerinde yer alır (Şekil 2.22). Arazide koyu kahve- siyah renginden kolayca tanınan organik madde içeriği en yüksek olan (~2,5%C) (Karakaş, 1992), sepiyolitler masiv, üst seviyelere doğru breşik yapıda ve bol kök izli, en üst seviyedeyse laminalı olarak bulunurlar. Sedimanter yapısından bağımsız olarak siyah renkli sepiyolitler tamamen sepiyolit mineralinden oluşurlar (Şekil 3.24), çok az dolomit ve/veya paligorskit bulunabilir, (Tablo 3.7). Bu sepiyolitlerin üzerine gelen ve sepiyolit içermeyen dolomit tabakası (SI-13) dereceli olarak dolomitli sepiyolitlere ve daha sonra da sepiyolit oranı daha yüksek masiv yapıda gözlenen açık kahvemsî renkli dolomitli sepiyolitlere geçer. Yaklaşık 5-6 m. kalınlığında gözlenen dolomitli sepiyolitler % 50-90 oranında sepiyolit minerali içerirler (Şekil 3.25). Yanal yönde devamında yer yer ince tabakalar halinde gözlenen laminalı kahvemsî sepiyolitlerle birarada bulunur.

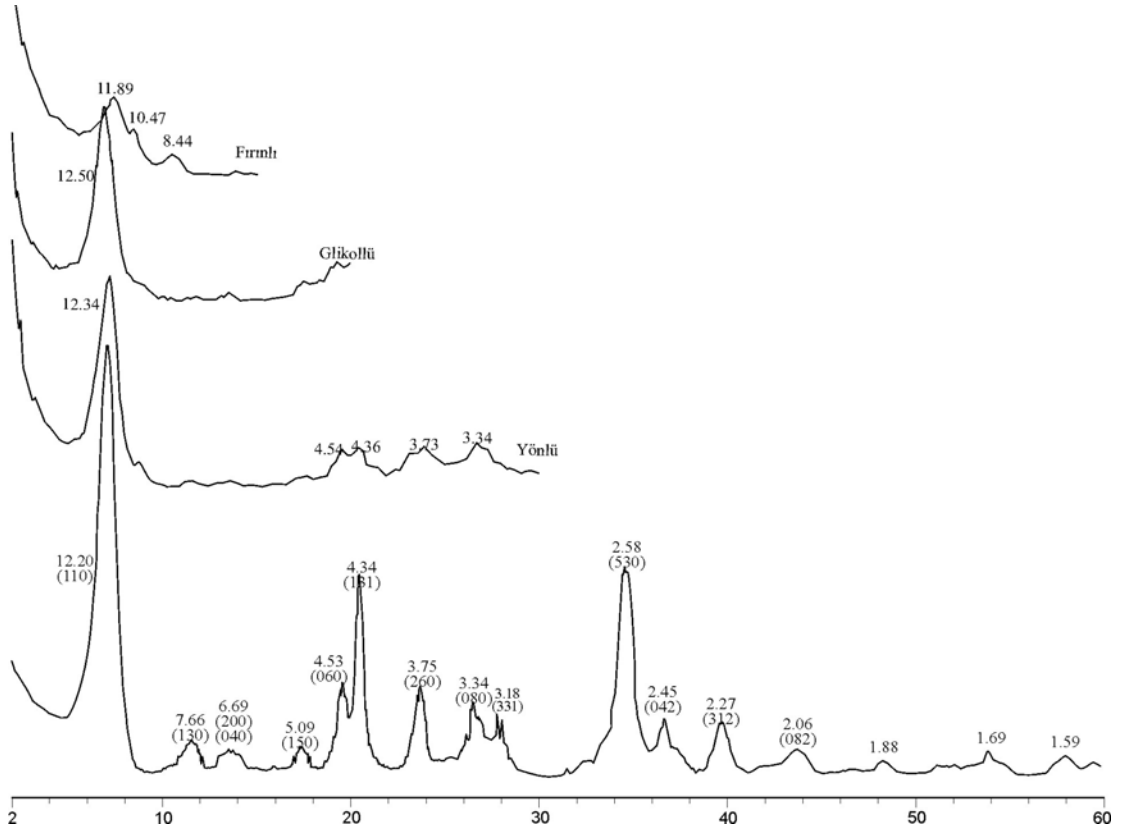
Sedimanter olarak oluşan İlyaspaşa sepiyolit, diyajenetik olarak oluşan yumrulu sepiyolitlerden daha yüksek şiddette ve keskin pik vermekte, 2θ değerlerinde de çok az miktarda farklılık sunmaktadır (Şekil 3.24).

İstifin alt seviyelerinde yer alan beyaz-yeşil renkli kıltaşı, marn ve dolomit araldanmasından oluşan en alt seviye kayaçlarında smektit, klorit, dolomit, kalsit, jips ve az miktarda paligorskit, illit, kuvars ve feldispat mineral birliktelikleri tespit edilmiştir (Şekil 3.26).

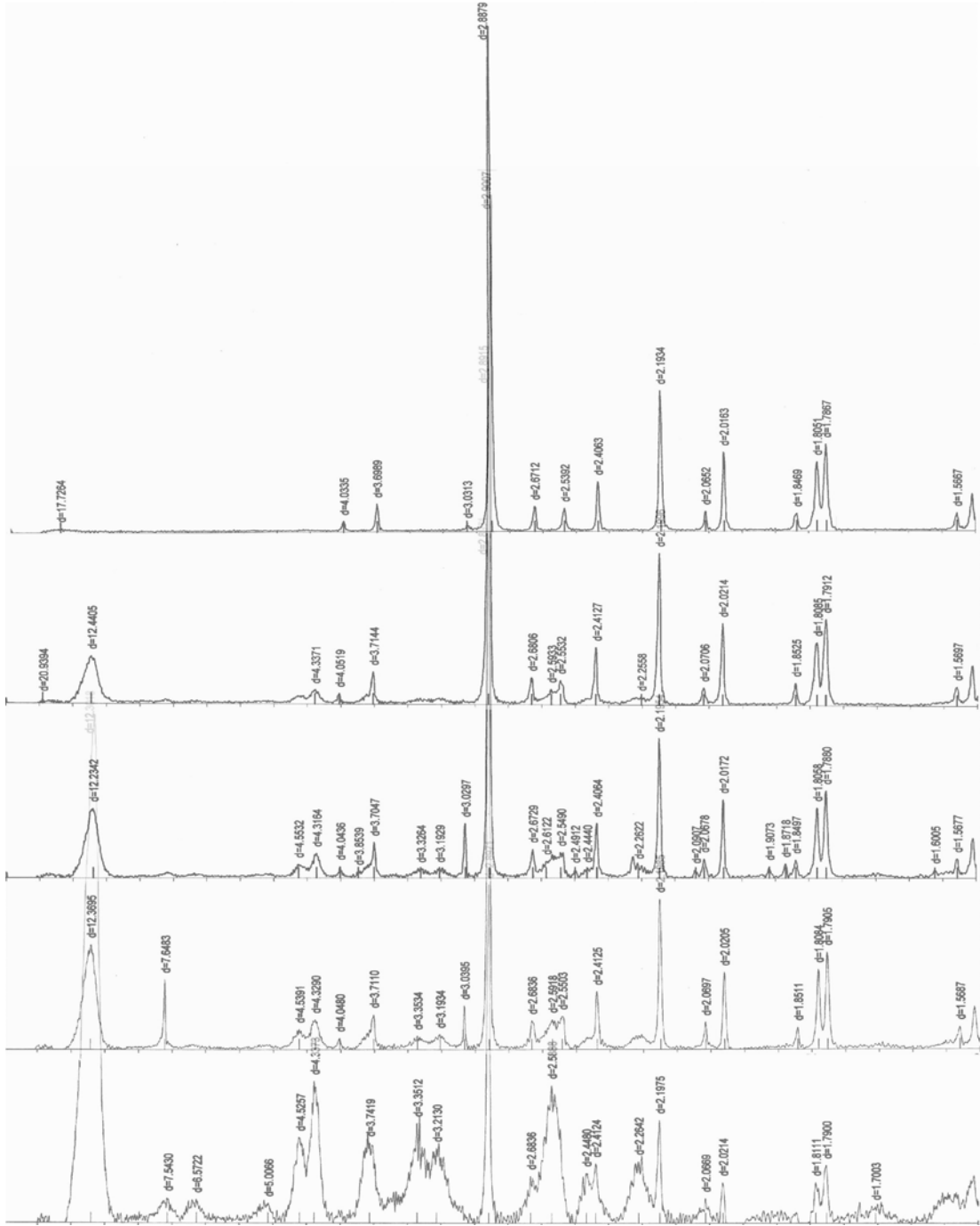
Tablo 3.7 Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesindeki sedimanter sepiyolit oluşumu ve alt seviyelerindeki yeşil-kırmızı renkli marn ve dolomit ardalanmasından oluşan kayaçların XRD analizlerine göre mineral bileşimleri ve örnek içerisindeki yarı-nicel mineral oranları. (SY kodlu tablonun sonundaki örnekler Yenidoğan sepiyolit yatağına aittir.)

Örnek No:	Litoloji	Se	Pa	Sm	Ku	CT	Do	Ka	Kl	Diğer
SI-03	Kireçtaşı						+	+++++		
SI-04	Dolomit						+++++	+		
SI-06	Dolomit	+					++++			
SI-07	Dolomit	++					+++			
SI-09	Breşik sep.	++++					++++			
SI-10	Breşik sep.	+++					++++			
SI-11	Breşik sep.	+					+++	+++		
SI-12	Breşik sep.	+++					++			
SI-13	Dolomit						+++++			
SI-14	Siyah laminalı sep.	++++	+		+		e			
SI-15	Kahve masiv kök izli sep.	+++++								
SI-17	Siyah masiv sep.	+++++								
SI-19	Breşik sep.	++++					++++	e		
SI-21	Breşik sep.	++++					+++			
SI-22	Kahve, laminalı sep	+++++				+				
SI-24	Kahve masiv kök izli sep	+++++								
SI-26	Siyah masiv sep.	+++++			+					
SI-27	Breşik sep.	+++++								
SI-29	Açık kahve masiv sep	++++	+		e					
SI-31	Açık kahve masiv sep	+++++			e		+			
SI-32	Kahve, laminalı sep	+++++					+			
SI-34	Breşik sep.	+++++								
SI-35	Kahve, laminalı sep	+++++	+				+			
SI-22	Breşik sep.	+++++	+							
SI-36	Kahve, laminalı sep	++++			e		++			
SI-38	Siyah masiv sep.	+++++					e			
SI-39	Siyah masiv kök izli sep.	+++++								
SI-44	Kırmızı marn			++	e		++	++		
SI-45	Yeşil marn			+++			++	+	+	
SI-49	Yeşil marn		+	+++	e		++	++	+	İllit-Jips
SI-51	Yeşil marn			++			+	++	+	Jips
SI-54	Yeşil marn			+	e		++	+	+	Jips
SY-01	Siyah masiv sep.	+++++					+			
SY-05	Kahve, masiv sep	+++++			+					
SY-07	Kahve, masiv sep	+++++				+				
SY-11	Kahve, laminalı sep	+++++						+		
SY-14	Siyah masiv sep.	+++++			e					
SY-16	Dolomit	+					++++			

Se: Sepiyolit, Pa: Paligorskit, Sm:Smektit, Ku: Kuvars, Do: Dolomit, Kl: Klorit, Ka: Kalsit, CT: opal-CT, (+: örnekteki mineral oranı, e: eser miktarda)



Şekil 3.24 Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesi Siyah masiv sepiyolite ait X-ışını difraktogramı ve yansıma yüzeyleri ve aynı örneğin yönlü, etilen glikollü ve 550 °C’de fırılandıktan sonraki XRD desenleri.



Şekil 3.25 İlyaspaşa bölgesindeki açık kahve renkli, masiv ve breşik sepiyolitlerde farklı oranlarda sepiyolit-dolomit birlikteliği.

3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) incelemeleri

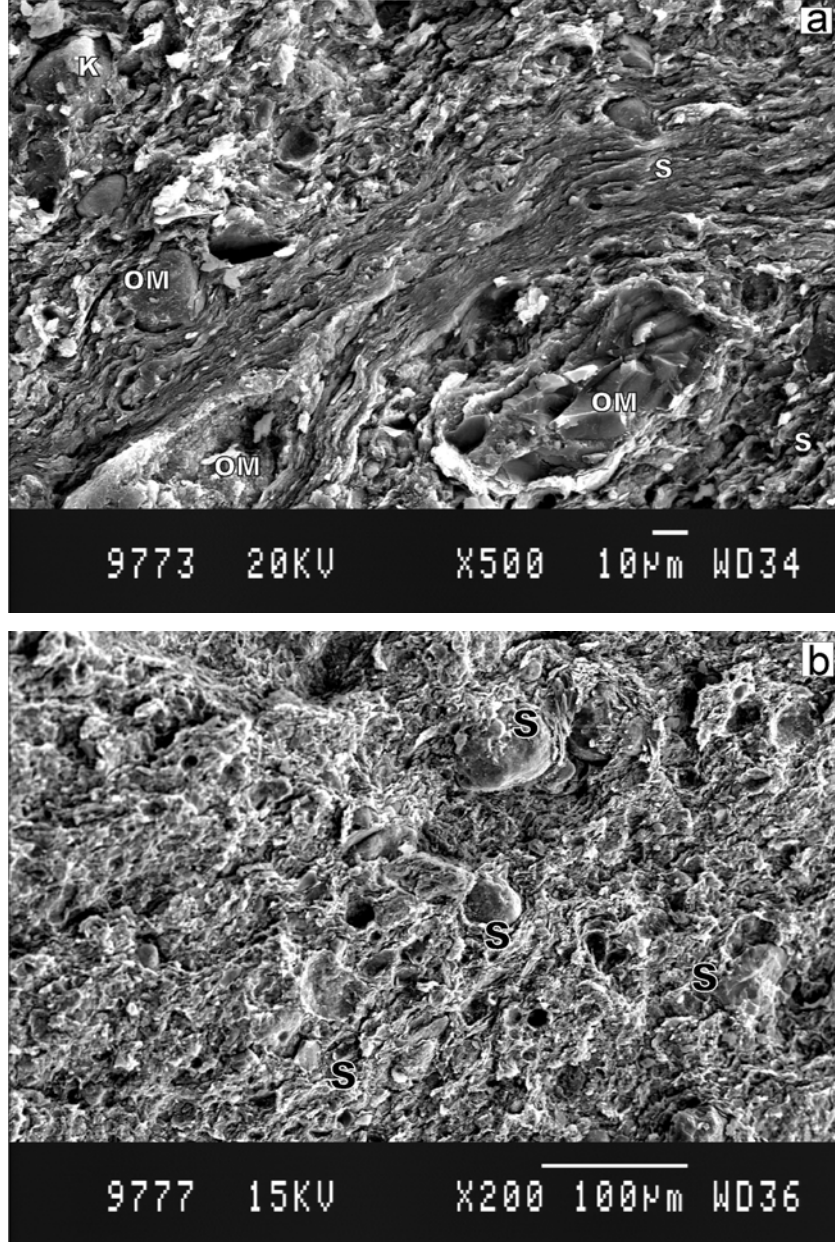
İlyaspaşa sepiyolit merceğinin en üst seviyesinde dolomitlere ani geçiş yaptığı noktadan alınan, organik içeriği oldukça yüksek, bitki kök izleri bulunan, siyah, laminalı (SI-14) örneğinde SEM incelemeleri yapılmıştır.

Örnekte x200 ve x500 büyütmelemlerde sepiyolit liflerinin, organik maddelerin, bitki kök kalıntılarının ve boşluklarının oluşturduğu karmaşık bir iç yapı gözlenmiştir (Şekil 3.27). Daha yakın incelemelerde sepiyolit liflerinin çok iyi gelişmediği laminasyon yönünde sıralandıkları, bitki kök boşlukları ve diğer organik kalıntıların laminasyon içinde düzensiz şekilde dağıldıkları gözlenmiştir. İçerisinde sepiyolit lifleri tarafından sarılmış küresel şekilli taneler bulunmaktadır. Bu taneler yakından incelendiklerinde tamamen sepiyolit mineralinden oluştuğu görülür. Su seviyesinin düştüğü zamanlarda sepiyolitlerin oluştuğu gölcüklerin kenarında kalan daha önceden oluşan sepiyolitler, aşınarak tekrar havza içine taşınır ve yeni oluşan sepiyolitinin içerisinde detritik görünümde sepiyolit taneleri şeklinde yerleşir (Yeniyol, 2008, sözlü görüşme).

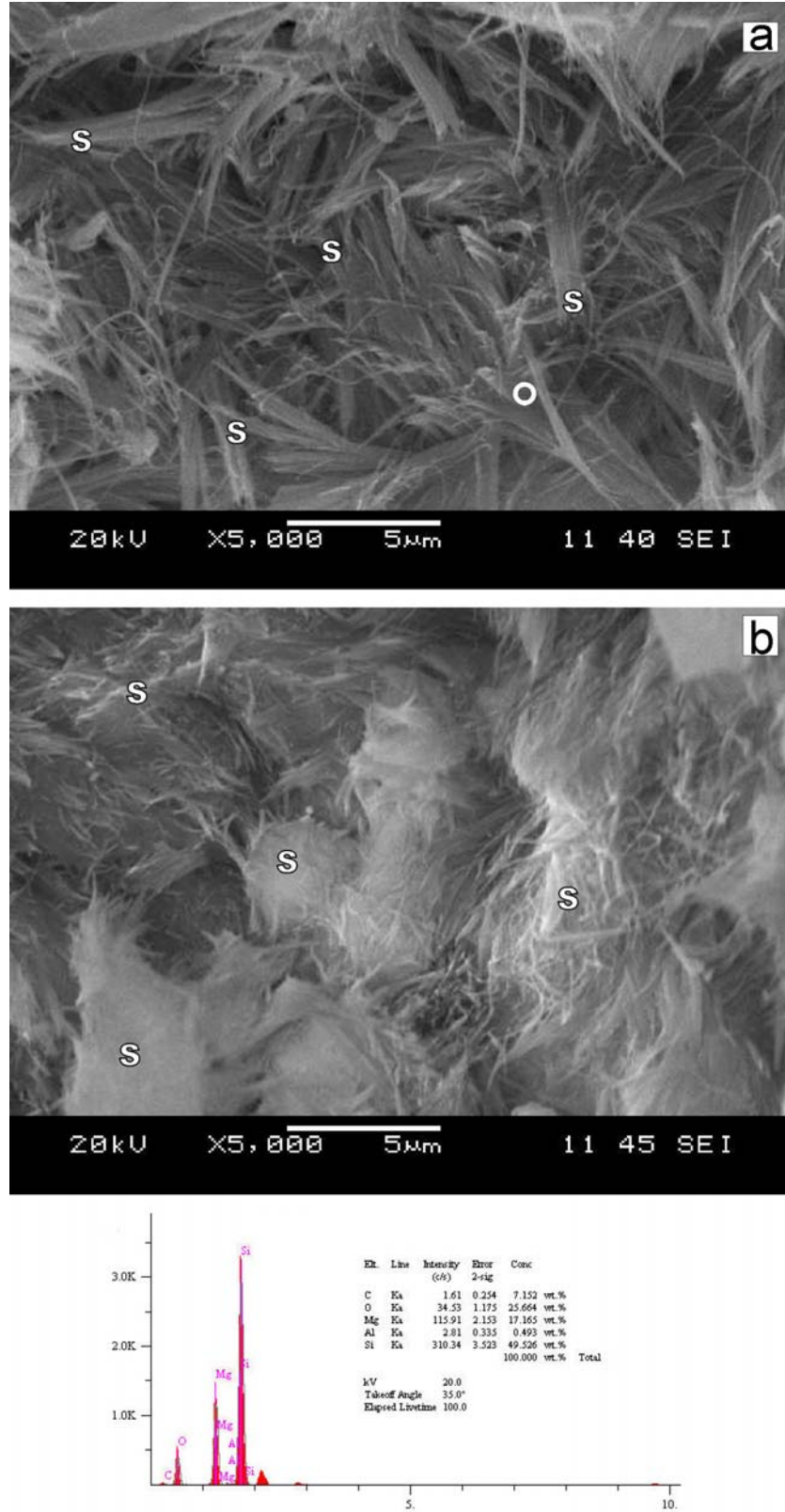
Açık kahverengi, laminalı sepiyolit örneğinde (SI-32) sepiyolit lifleri aynı düzlemde birbirlerine paralel ve yapışık demetler şeklinde bulunduğu görülür (Şekil 3.28a). Laminasyon düzlemleri arasında ve boşluklarda laminasyon düzleminden farklı yönlerde gelişen lifler de bulunmaktadır (Şekil 3.28b). Örneğin genelinde örgülü bir yapıda bulunurlar ve boşluklarda bu yapının üstüne gelişmiş lifsi, ipliğimsi sepiyolit kristalleri gözlenir. EDX analizlerinde Al elementinin olmayışı paligorskitin var olmadığını göstermektedir (Şekil 3.28c).

Masiv ve bazı seviyelerde breşik olan açık kahverengi dolomitli sepiyolitlerden alınan örneklerde sepiyolit lifleri ve dolomit kristallerinin birarada ve içiçe geliştikleri görülür (Şekil 3.29 a ve c). Örneğin dolomitin bulunmadığı bazı noktalarda sepiyolit liflerinin örgülü yapılarda yoğunlaştığı ve çatlak ve boşluklarda liflerin gelişmeye devam ettiği görülür (Şekil 3.29b).

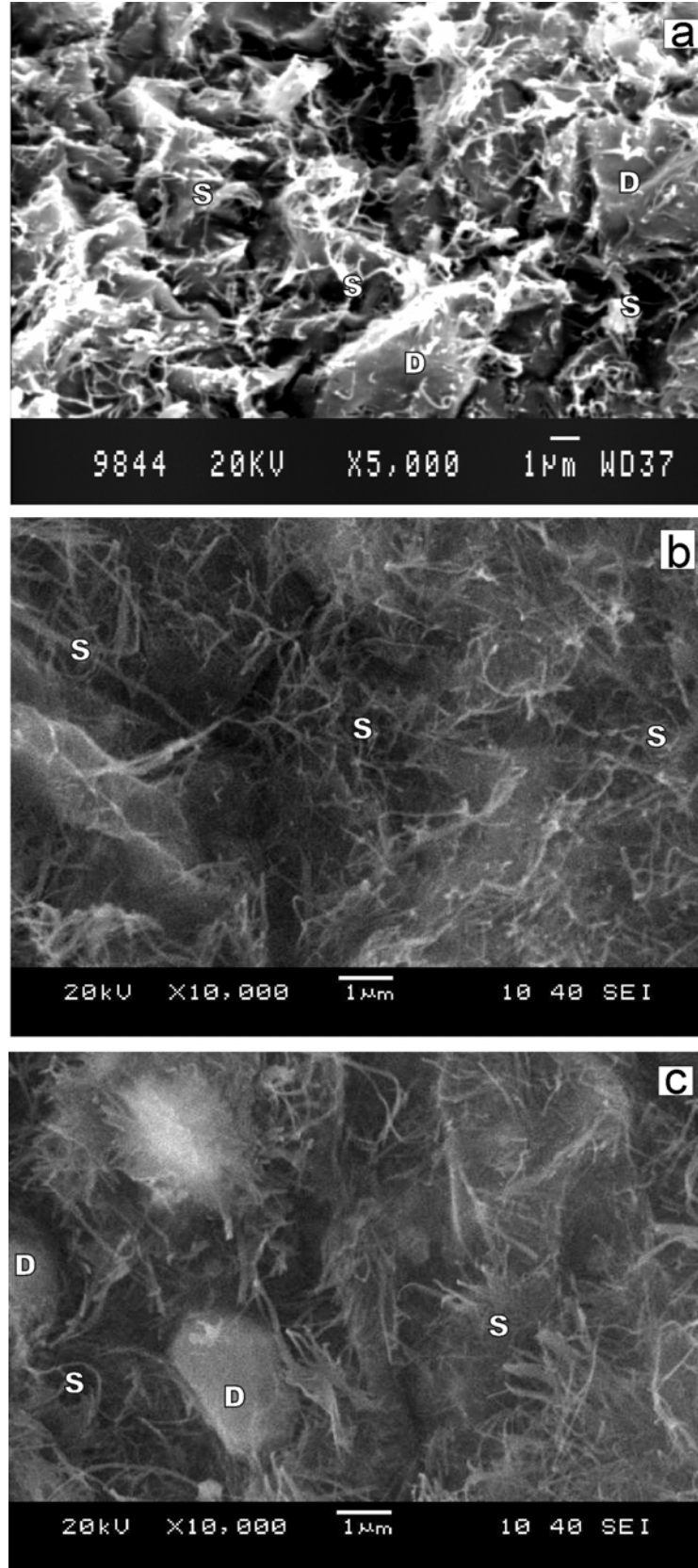
Dolomit örneklerinde, mikrokristalen yapılı $1\ \mu$ 'dan küçük boyuttaki dolomitler gözeneksiz ve boşluksuz oldukça sıkı bir yapı oluştururlar (Şekil 3.30b).



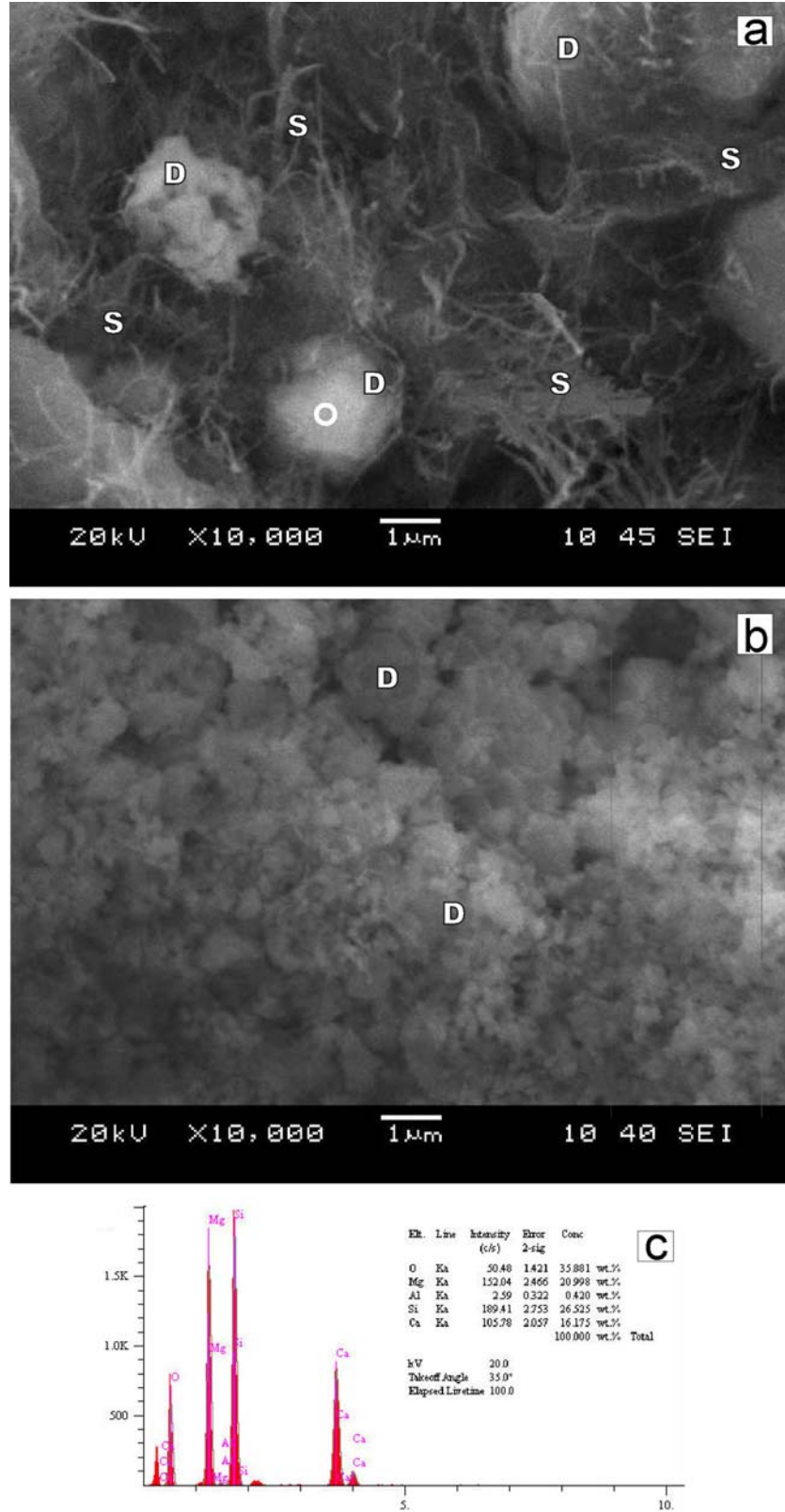
Şekil 3.27 Siyah renkli, laminalı, organik madde içeriği yüksek olan sepiyolit örneğinin SEM görüntüleri, (S: sepiyolit, OM: organik madde)



Şekil 3.28 (a) Laminalı sepiyolit örneğinde aynı düzlemde gözlenen sepiyolit lifleri (S); (b) laminasyon düzlemlerinin boşluklarında gelişen sepiyolit lifleri (S), (c) 'o' işaretli noktadan yapılan sepiyolit mineralinin EDX analizi.



Şekil 3.29 Masiv açık kahverenkli dolomitli sepiyolit örneğine ait SEM görüntüleri; (a ve c) birarada gelişmiş sepiyolit lifleri ve dolomit kristalleri, (b) dolomitin bulunmadığı sepiyolit liflerinin yoğunlaştığı kısımlar ve boşluklarda gelişen lifler, (S: sepiyolit, D: dolomit).



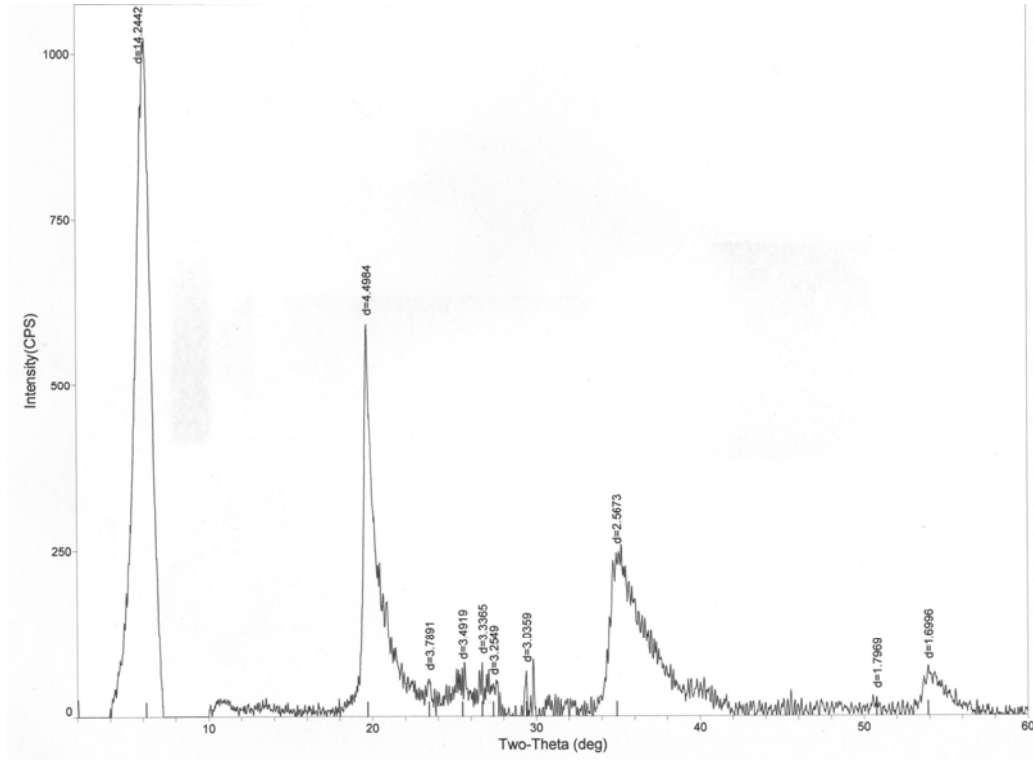
Şekil 3.30 (a) Dolomit mineralleri üzerinde gelişen sepiyolit lifleri, ve sepiyolitler üzerinde mikrokristalli dolomit minerali, (b) sepiyolit bulunmayan dolomit seviyelerindeki mikrokristallen yapılı dolomit mineralleri, (S: sepiyolit, D: dolomit).

3.5 Kangal-Çetinkaya (Sivas) Bölgesi

3.5.1 X-ışın incelemeleri:

Kangal-Çetinkaya (Sivas) havzası, sepiyolit mineralinin gözlenmediği ve paligorskitin tek başına bulunduğu gölsel bir ortam olarak tanımlanmıştır (Bozkaya ve Yalçın, 1995). Sedimanter kayaların ana mineral bileşimini karbonatlar (kalsit, dolomit), paligorskit, smektit, klorit ve detritik kuvars, feldispat ve serpantinler oluşturmaktadır. Havzada en yaygın neoformasyon mineral parajenezini kalsit + dolomit + smektit + paligorskit oluşturmaktadır (Şekil 3.32). Smektitler oldukça önemli miktarda ve bazı seviyelerde saf olarak bulunmaktadır (Şekil 3.31).

Çalışma alanının doğusundan alınan örneklerde önemli miktarda sepiyolit oluşumları belirlenmiştir. Sepiyolitler bazı örneklerde paligorskitle birarada, bazı örneklerde ise sadece karbonatlarla beraber bulunurlar (Tablo 3.8).

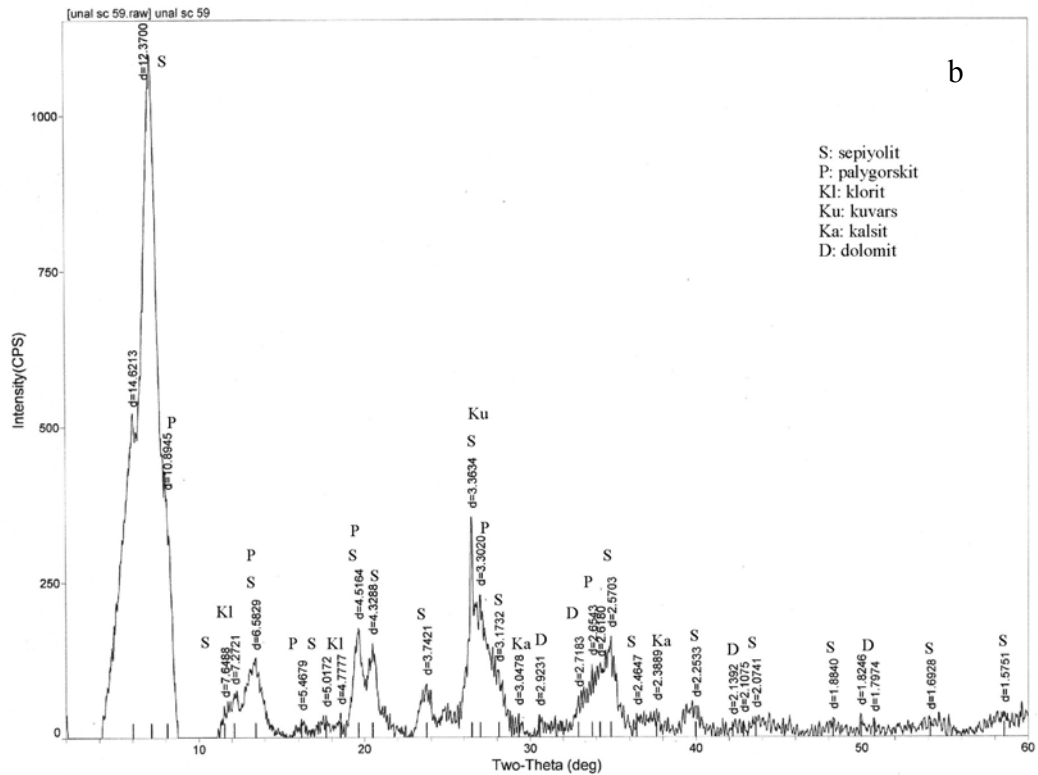
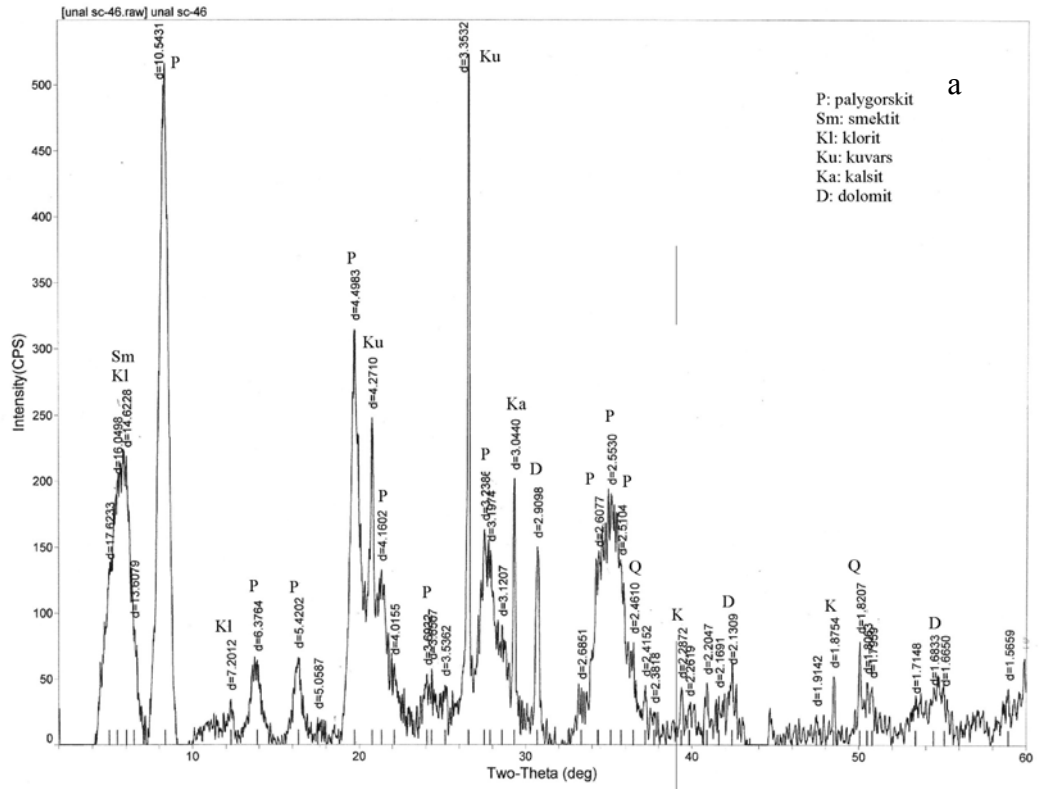


Şekil 3.31 Yeşil sabunumsu görünümlü smektit tabakasına ait XRD difraktogramı.

Tablo 3.8 Sivas-Çetinkaya bölgesinden gölsel sedimanter kayalara ait örneklerin XRD analizlerine göre mineral bileşimleri ve örnek içerisindeki yarı-nicel mineral oranları.

Örnek No:	Se	Pa	Sm	Ku	CT	Do	Ka	Serp.	Kl
SC-5		++++	+++	+		++	+	e	+
SC-6		++++	+	+		+	e	e	+
SC-7		++++	+	+		++			
SC-8			+	e		++	++++		+
SC-9		++++	++++	+	e	e	+		
SC-11		++	+++++	e	+				
SC-12		+	+++	+	+		+		+
SC-12		++	+++	+++	++		++++		
SC-13		+++	+++	e	+	+	++		
SC-14		+++	++++		+	+	+		+
SC-15	e	+					+++++		
SC-16	++	+				++++	+		
SC-17			+				+++++		+
SC-18	++	+++	+				+++	e	+
SC-21	++	++	++			++++	++		+
SC-22	+++	+++	+			+	++	e	
SC-23	++	++++	+	+	+	+	+		
SC-24	+++	+++	+	++			++	e	
SC-25	++	++++	+	+	+	+	+	+	+
SC-26	++++		e	+			++		
SC-27	+++	++	e	+			++	e	
SC-28	+	++	e			e	++++	e	
SC-29			+++++						
SC-31	+++	+++	e				++		
SC-32	e	+					+++++		+
SC-34	+	++					+++++		
SC-35	++++		+				++		
SC-36	++	+					++++	e	+
SC-37	++++	++++	e	+	e	+	+	e	+
SC-38	+		+				+++++		
SC-39			+++++						
SC-41	++	+	e			e	+++++		+
SC-42	++	++	+			+	++++	e	
SC-43	+	+++	+++	+		+	++		
SC-44		++	+++	+			+++	e	
SC-45	+	++	++++	+		+	++		
SC-47		+++	++++			+++		+	
SC-48	+		+++++				+	e	
SC-49			++++				+	+	+
SC-50			+++++	e	+		+		
SC-52		++	++++	e	e	+	+		
SC-54		+++	+++++				+	+	+
SC-58	+	+	+++++	e	+	e	e	+	
SC-60	++	+	+		+	++	+		
SC-61	+++			e		+++		+	
SC-62	+++	+++		e		++	e		
SC-63			++				+++++	+	

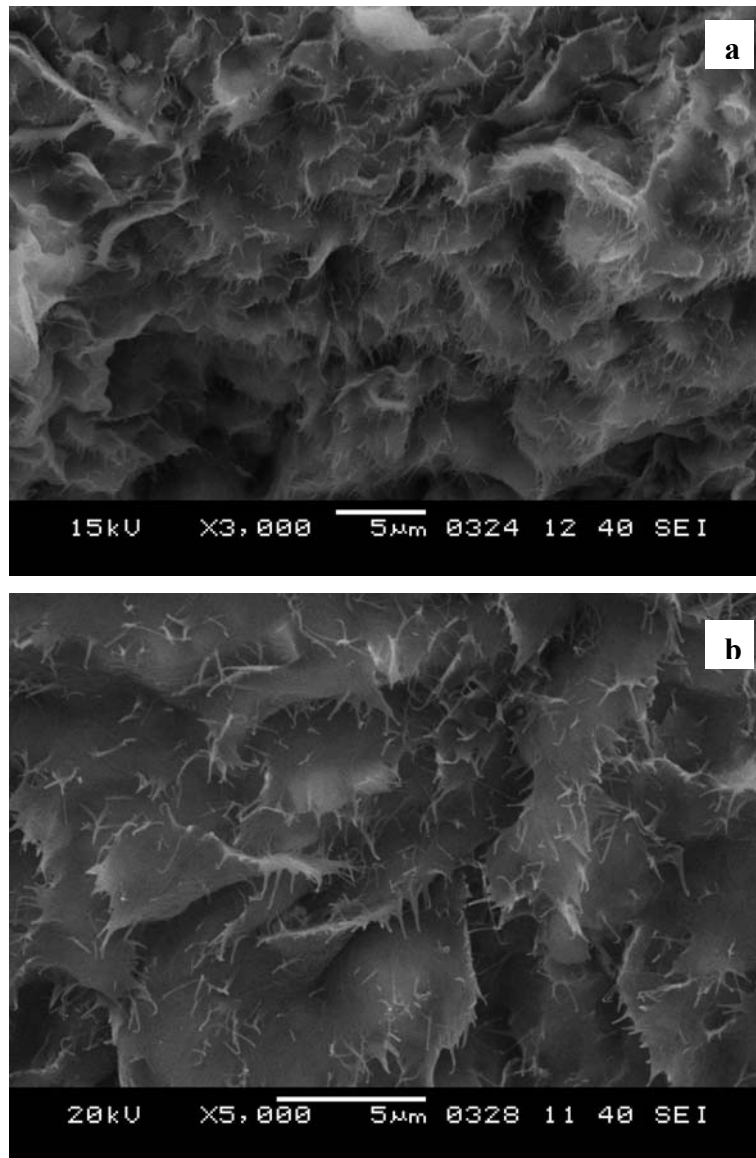
Se: Sepiyolit, Pa: Paligorskit, Sm:Smektit, Ku: Kuvars, Do: Dolomit, Ka: Kalsit, Ser: Serpantin, Kl:klorit. (+: örnekteki mineral oranı, e: eser miktarda)



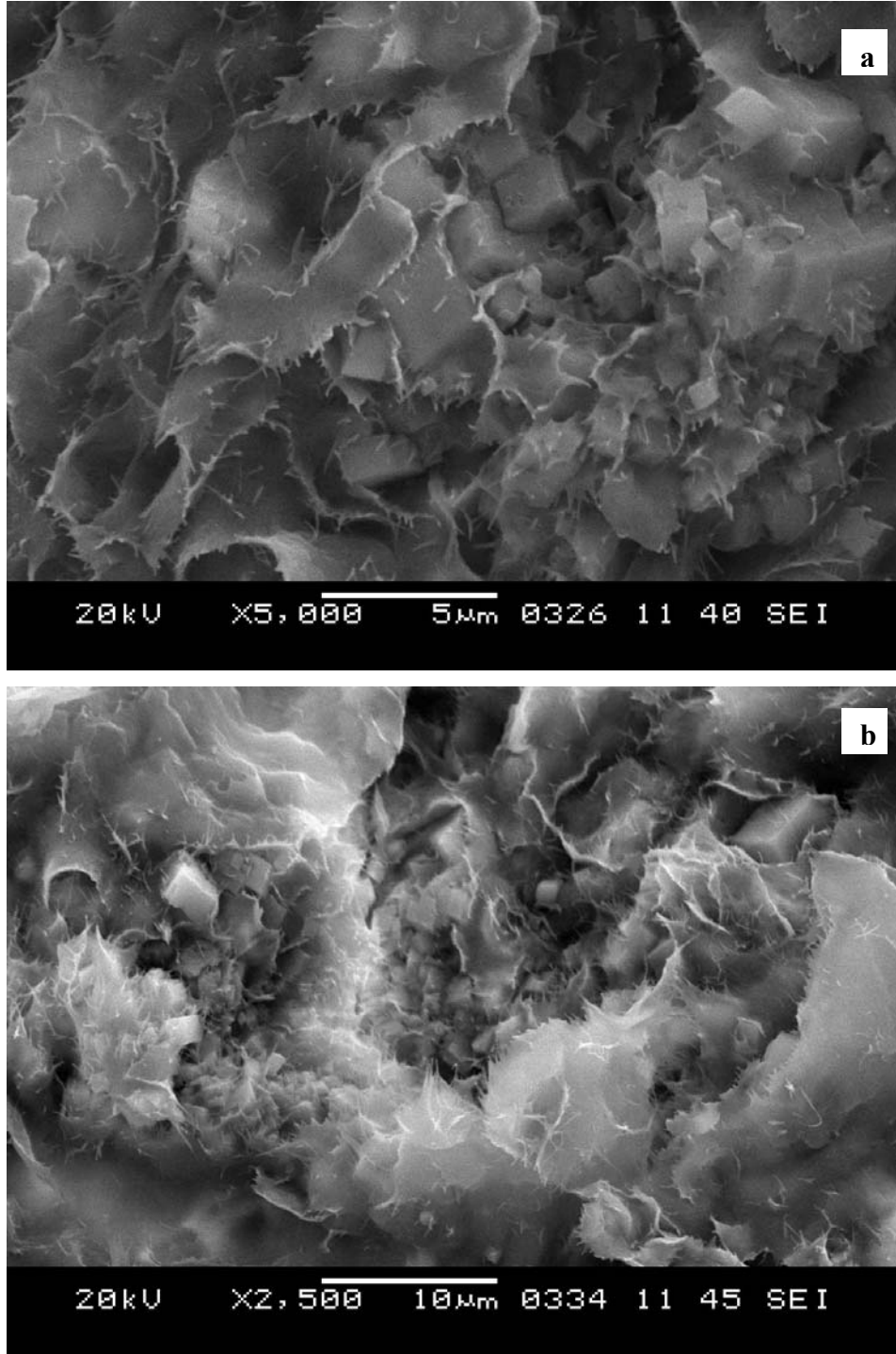
Şekil 3.32 Sivaz-Çetinkaya bölgesinde, a) yaygın olarak gözlenen mineral parajenezi XRD analizi, b) çalışma alanının doğusunda belirlenen sepiyolit ve palygorskitli birimin X-ışın difraktogramı.

3.5.2 SEM incelemeleri

Sivas-Çetinkaya bölgesinde yaygın olarak gözlenen smektit ve paligorskit birlikteliğinin bulunduğu bir örnekte SEM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. karbonatların etrafını saran alev yapısına sahip smektitler oldukça yaygındır. Fakat bu minerale yaklaştıkça levhaların lifsi yapıya dönüştüğü ve uç kısımlarında paligorskit liflerinin geliştiği gözlenmiştir (Şekil 3.33). Karbonat mineralleri arasında gelişen paligorskit liflerine de rastlanmaktadır (Şekil 3.34).



Şekil 3.33 Sivas-Çetinkaya bölgesinde (a) alev yapılı smektitlerin uç kısımlarında gelişmiş paligorskit mineralleri, (b) yüksek büyütmelede ağörgüsü dokulu paligorskit liflerine dönüşen smektit yaprakları ve uçlarında gelişen paligorskit lifleri.



Şekil 3.34 Sivas-Çetinkaya bölgesinde birarada oluşmuş romboedrik karbonat mineralleri ve ağörgüsü dokulu paligorskit liflerine dönüşmüş smektit yapraklarının SEM görüntüleri.

3.6 Hekimhan (Malatya) Bölgesi

3.6.1 X-ışın incelemeleri:

Analiz çalışmaları daha çok sepiyolit ve paligorskit minerallerinin yer aldığı Üst Kretase'nin sonundan başlayıp Alt Miyosen'e kadar devam eden sedimanter kayaçların yaygın olarak bulunduğu Hekimhan ilçesinin doğusunda ve güneyinden alınan örneklerde gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.9). Hekimhan bölgesinde karbonat mineralleri oldukça baskın olarak gözlenir.

Zorbehan Formasyonu yeşilimsi gri renkli, orta tabakalı, konkoidal kırınımlara sahip, sert, killi kireçtaşlarından oluşur. Çoğunlukla kalsit mineralinden oluşur, çok az miktarda kil, kuvars, feldispat ve mika mineralleri bulunur.

Kızılyatak formasyonu çoğunlukla fosilli kireçtaşları ve az miktarda da killi kireçtaşlarından oluşur. Fosil içeriğinin yüksek olması biyokimyasal sedimentasyonun etkin olduğu bir ortamda çökelmiş olduğunu göstermektedir. Genellikle kalsit mineralinden oluşur. Bu minerale dolomit, kuvars, plajiyoklas, biyotit, klorit ve çok az miktarda kil mineralleri eşlik etmektedir.

Sepiyolit ve paligorskit minerallerinin beraber ve ayrı bulunduğu Paleosen yaşlı Yağca Formasyonu sığ denizel ortamda çökelmiş evaporitik seriden oluşur (Bozkaya ve Yalçın, 1993). Alt seviyelerinde masif jipsler, dolomitik kireçtaşı-marn ardalanmaları gözlenirken, üst seviyelerde çörtlü dolomit-marn ardalanmalarından oluşur. Optik mikroskop incelemelerinde kalsit ve dolomit yaygın olarak, detritik kuvars, plajiyoklas mineralleri, jips, kil mineralleri belirlenmiştir. Demir oksit minerallerinden kaynaklanan koyu kırmızı renk masif jipsler hariç formasyonun tümünde görülmektedir.

Yağca formasyonuna ait killi karbonatlı evaporitik seride paligorskit minerali çoğunlukla kalsit ve dolomitte birlikte bulunmaktadır. Hekimhan'ın doğusunda sepiyolite rastlanmamış, paligorskit, smektit ve kalsit dolomit mineral parajenezi yaygındır. Güneyde Yağca formasyonunun üst seviyelerinde, sepiyolit tek başına ve paligorskitle birarada bulunmaktadır (Şekil 3.35).

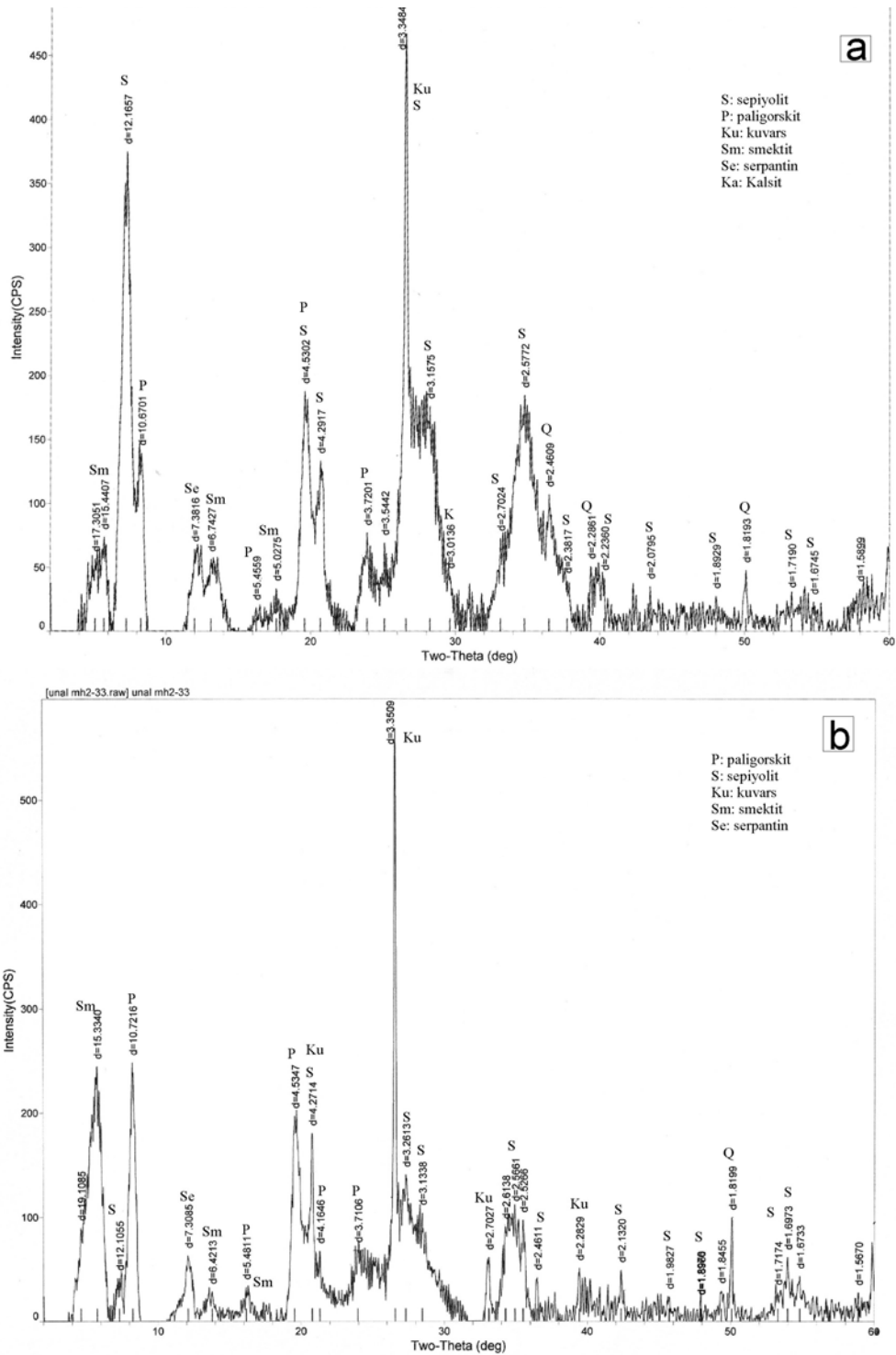
Kocaözü formasyonunda kalsit dolomitten daha fazla oranlarda bulunmakta, paligorskitin yanında az miktarda smektit türü kil minerallerinin de bulunduğu belirlenmiştir. Kalsit+dolomit+paligorskit parajenezi Kocaözü formasyonun killi, çörtlü kireçtaşlarında da tespit edilmiş, bazen az miktarda smektit grubu killer de bu mineral topluluğuna katılmıştır.

Uğurlu formasyonu kumtaşları, kumlu killi karbonatlı kayaçlar ve çakıltası birimlerinden ve bu birimlerin ardalanmasından oluşur. Kalsit, dolomit, paligorskit, kuvars, plajiolklas, klorit, biyotit, muskovit ve kil minerallerinden oluşur.

Tablo 3.9 Malatya-Hekimhan bölgesinden denizel sedimanter kayalara ait örneklerin XRD analizlerine göre mineral bileşimleri ve örnek içerisindeki yarı-nicel mineral oranları.

Örnek No:	Formasyon	Se	Pa	Sm	Ku	CT	Do	Ka	Ser	Diğer
MH2-45	Uğurlu		+	++	e			++++		
MH2-46	Uğurlu		+	+++	e		+	++++		
MH2-47	Uğurlu		+++	++++	+			++		
MH2-1	Kocaözü				e		+++++			
MH2-2	Kocaözü		++	++	e		++	+++++		Kl (+)
MH-31	Kocaözü			+	e		++	+++++		
MH2-18	Kocaözü		e	++++				+++++		
MH2-21	Kızılyatak		e					+++++		
MH2-51	Kızılyatak		++	+			+++++			
MH-02	Yağca		e	+				+++++		
MH-04	Yağca		++++	+			++	++++		
MH-14	Yağca			+++				++	+	Jips + plj
MH-23	Yağca		+		+		++++			
MH-25	Yağca			+				+++++	e	Jips (+)
MH-26	Yağca		++++				+++	+++		
MH2-7	Yağca		+	++		e		+++++		
MH2-11	Yağca		+	++++	+		++			Jips(+)
MH2-12	Yağca	e	+	++++	e		++++			Jips(+)
MH2-23	Yağca		+	++				++++		
MH2-24	Yağca	e	+	+	e		++++			
MH2-29	Yağca	++++			+		+			
MH2-30	Yağca		+	+++++	+	+	e			Kl (+)
MH2-31	Yağca		++++	+++	+		++			
MH2-32	Yağca	++++	++	+	e		e			
MH2-33	Yağca	+	++++	+++++	+					
MH2-34	Yağca		+	++++	e		++++			Jips (+)
MH2-35	Yağca	++++	+++	+++	e		+			
MH2-37	Yağca		++++	+++			+++			
MH2-39	Yağca	+	++	++++	e		++++			
MH2-40	Yağca	++	e	+	+		+++++	e		
MH2-42	Yağca		+	++				+++++		
MH2-43	Yağca		+	++++	+		+++	+		
MH2-6	Zorbehan		e					+++++		
MH2-15	Zorbehan		e	+++				+++++		
MH2-22	Zorbehan			++				+++++		

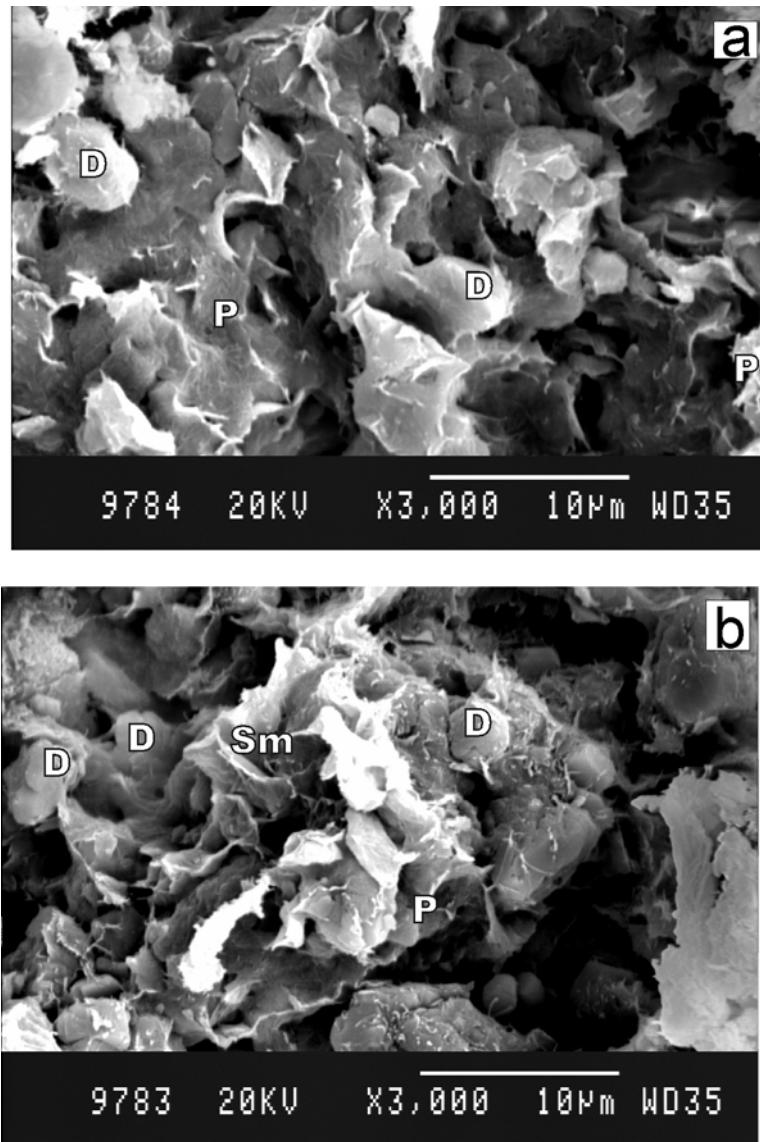
Se: Sepiyolit, Pa: Paligorskit, Sm:Smektit, Ku: Kuvars, Do: Dolomit, Ka: Kalsit, Ser: Serpantin, Kl:klorit. (+: örnekteki mineral oranı, e: eser miktarda)



Şekil 3.35 Hekimhan ilçesinde güneyinde yeralan Yağca formasyonu kayaçlarına ait örneklerin XRD diyagramları.

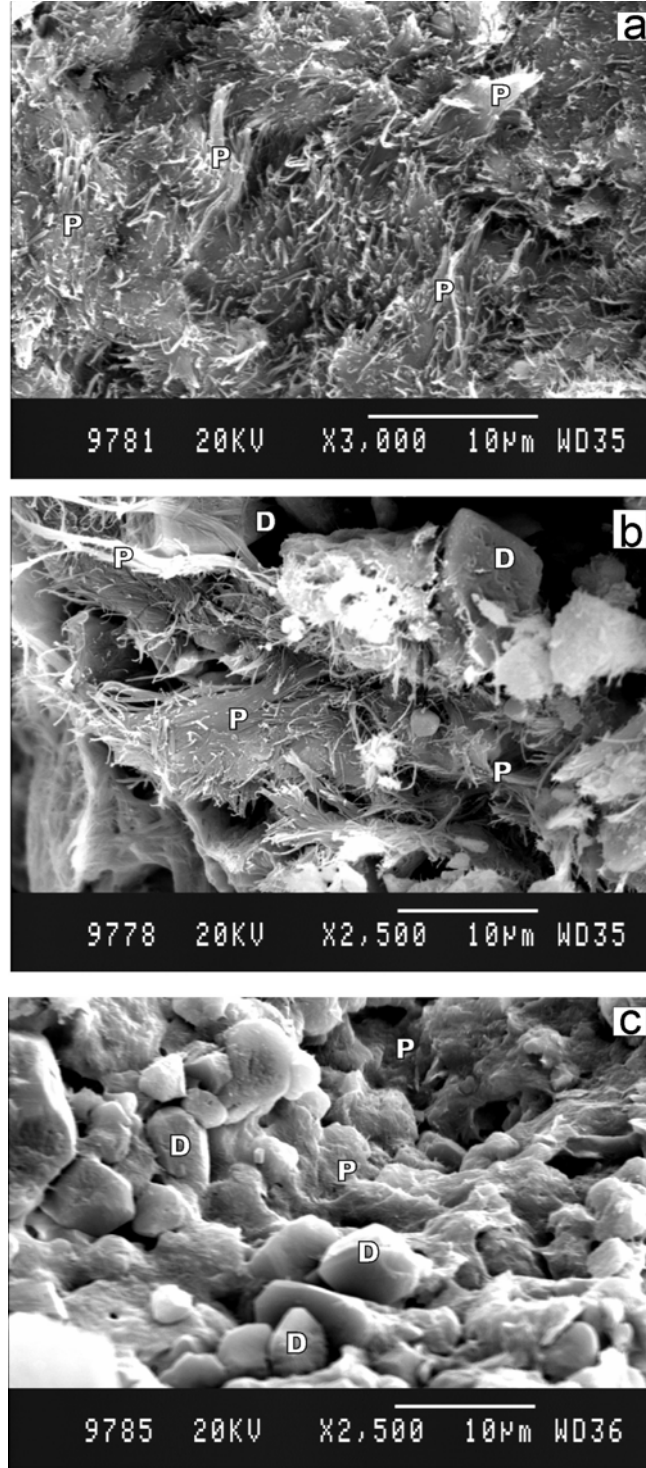
3.6.2 SEM incelemeleri

Malatya-Hekimhan bölgesinden, Yağca Formasyonuna ait marn örneğinde yapılan SEM incelemelerinde karbonat mineralleriyle birlikte gelişmiş paligorskit ve smektit mineralleri gözlenmiştir. Karbonat minerali olarak çoğunlukla kalsit ve çok az miktarda dolomite rastlanmıştır. Smektitler yaprağımsı, alev yapılarıyla tanınmakta ve karbonatlarla birarada bulunmaktadır (Şekil 3.36). Bu iki mineral arasında herhangi bir dönüşüm gözlenmemiştir.

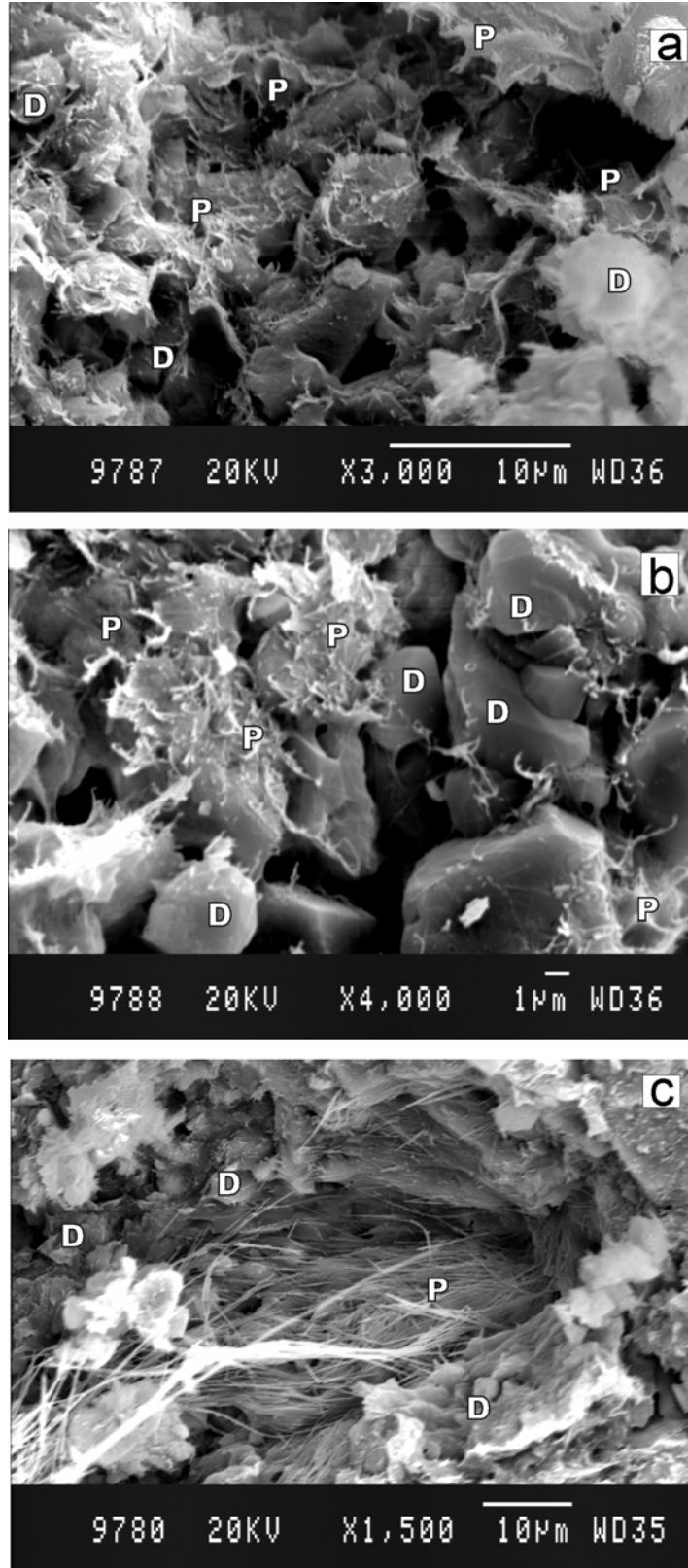


Şekil 3.36 Malatya-Hekimhan bölgesi marn örneğinde gözlenen alev yapıları smektit mineralleri ve rombik şekilli karbonat minerallerinin SEM görüntüleri, (P: Paligorskit, D: dolomit, Sm: Smektit).

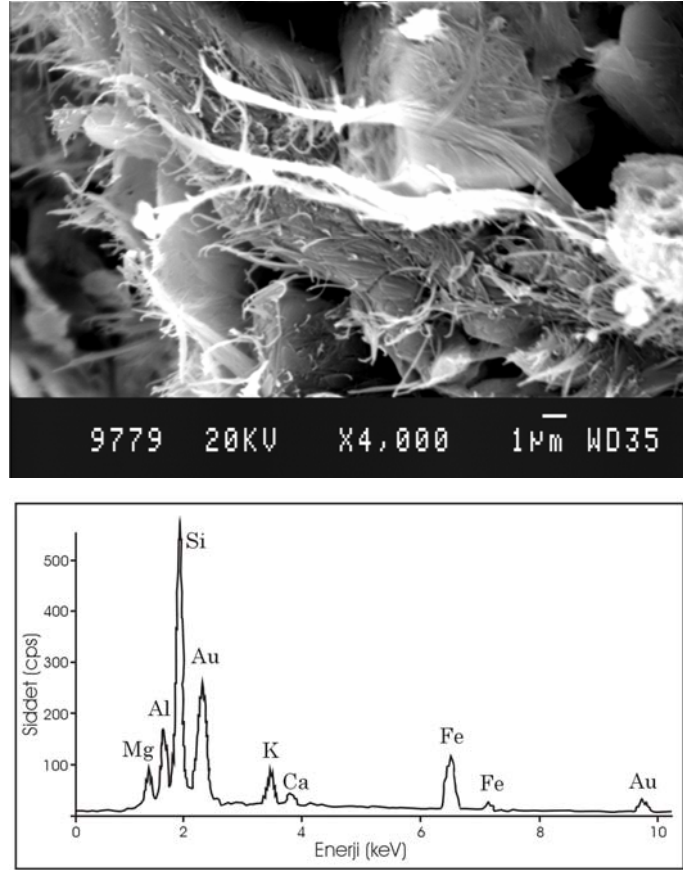
Paligorskit mineralleri birincil olarak çökeldiği yerlerde yoğun lifsi yapıda tek başına veya karbonatlarla uyumlu olarak birarada gözlenir (Şekil 3.37). Gözeneklerde paligorskit lif demetleri kalsit kristallerinin çevresinde ve üzerinde bir hamur vazifesi görececek şekilde gelişmiş olarak izlenmektedirler (Şekil 3.38).



Şekil 3.37 Yağca formasyonuna ait örnekte, paligorskit ve karbonat mineralleri birliktelikleri, (P:paligorskit, D: dolomit).



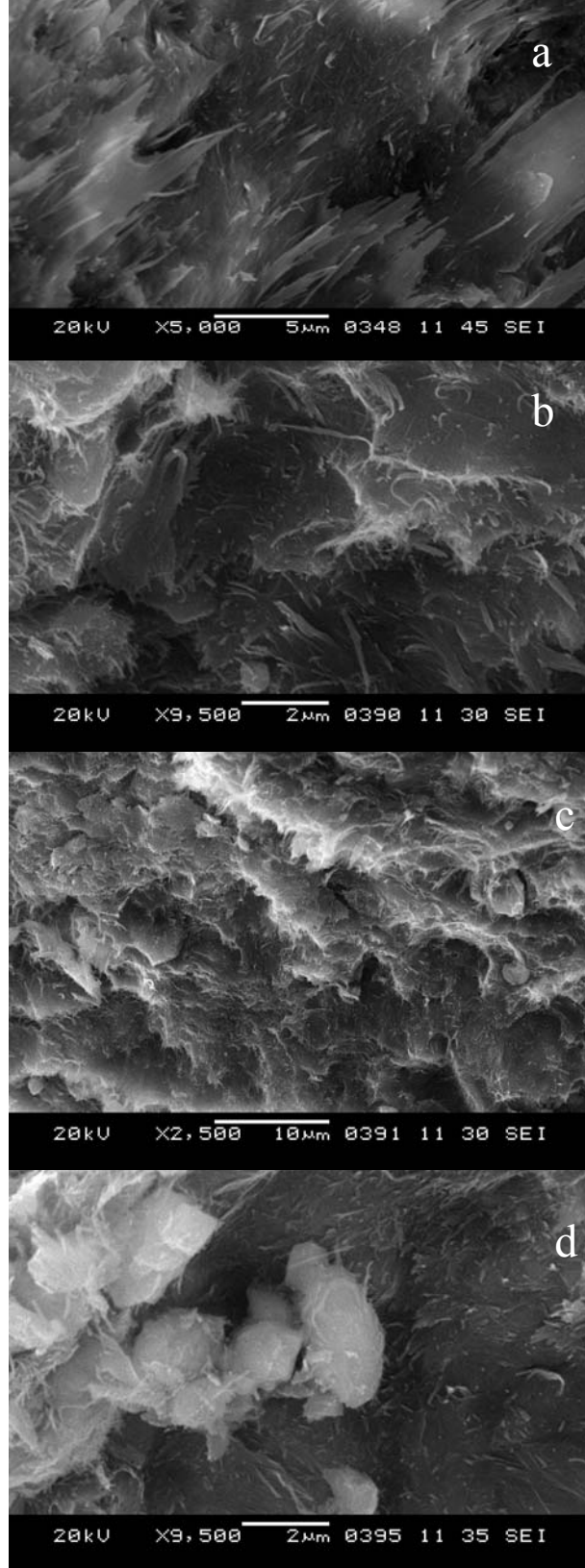
Şekil 3.38 Paligorskit mineralinin gözeneklerde ve karbonatların aralarında gelişen liflerine ait SEM görüntüleri.



Şekil 3.39 Dolomit kristalinin üzerinde gelişmiş paligorskit lifleri ve paligorskitin EDX analizi.

Kayaç içerisindeki gözeneklerde ve dolomitlerin üzerinde diyajenetik olarak gelişen paligorskit lifleri gözlenmektedir. EDX analizlerinde paligorskitler yüksek Al değerinin yanında, yüksek Fe, K, Ca içeriğiyle de dikkat çekerler (Şekil 3.39). Bu elementlerden Fe, paligorskitin kristal yapısında Mg veya Al yerine geçerken, Ca ve K elementleri tabakalar arasında yer alırlar.

XRD analizi sonucu sadece sepiyolit mineralinin bulunduğu örneklerde (MH2-29), sepiyolitler diğer minerallerin üzerini saran lif demetleri şeklinde gözlenir (Şekil 3.40). Lifler tabakalanmaya paralel dizilme eğilimindedirler. Gözeneklerde ve çatlaklarda karbonat mineralleri üzerinde gelişmiş sepiyolit lifleri de gözlenmektedir (Şekil 3.40d).



Şekil 3.40 (a-c) Tabakalar arası boşluklarda gelişen sepiyolit lifleri, (d) dolomit üzerinde gelişmeye başlayan kısa sepiyolit lifleri

BÖLÜM DÖRT

JEOKİMYA

4.1 Giriş

Çalışma alanlarında yer alan sepiyolit-paligorskit oluşumları ve bu oluşumlarla ilgili kayaç ve minerallerin jeokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizleriyle saf olduğu belirlenen sepiyolit örneklerinde ve kil fazı ayrılarak saflaştırılan sepiyolit ve paligorskit örneklerinde jeokimyasal analizler gerçekleştirilmiş ve yapısal formulleri hesaplanmıştır. Bunun yanında, oluşumların yer aldığı birimlerden alınan örneklerin analizleriyle bu oluşumların içinde bulunduğu jeokimyasal koşullar belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışma alanlarındaki sepiyolit ve paligorskit oluşumları ve birlikte bulunduğu diğer minerallerle ilişkili olan yeraltı ve yüzey sularından alınan örneklerde jeokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Bölgelerdeki jeokimyasal sonuçları günümüzdeki su-kayaç ilişkisini ortaya çıkarması bakımından oldukça önemlidir. Major anyon analizleri Hacettepe Üniversitesi Su Jeokimyası Laboratuvarında volumetrik yöntemler kullanılarak, katyon ve eser element analizleri Acme Laboratuvarında (Kanada) ICP kütle spektrometresinde yaptırılan örneklerin yük dengeleri hesaplanmış ve ilgili tablolarda verilmiştir. Major anyon ve katyon içeriğine göre PHREEQCi (Parkhurst ve Appelo, 1999) programı kullanılarak bölgelerdeki mineral parajenezlerinin doygun olup olmadıkları ve diğer doygun olan fazlar araştırılmıştır. Suların jeokimyasal analiz değerleri Visual MINTEQ (Gustafsson, 2007) programı kullanılarak $\log(a_{Al^{3+}}/a_{H^+}^3)$, $\log a_H$, $\log a_{H_4SiO_4}$, $\log(a_{Mg^{2+}}/a_{H^+}^2)$ değerleri hesaplanmış ve aktivite diyagramlarında değerlendirilmiştir.

Mineralojik ve jeokimyasal analiz sonuçlarına ve arazideki konumlarına ve bölgelerdeki mineral parajenezindeki önemine göre seçilen saf veya saflaştırılmış ve karışım halindeki kil minerallerinden oksijen ve hidrojen izotop analizleri gerçekleştirilmiştir. Karbonat mineralleri her bölgede kil minerallerine eşlik eden mineraller olması ve duraylı izotop sonuçları ortamsal olarak önemli bilgiler sunması

açısından karbon (C) ve oksijen (O) analizleri gerçekleştirilmiştir. Oluşumlarla ilişkili ve bölgedeki suları temsil edebilecek örneklerde hidrojen ve oksijen izotop analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2 Mineral ve Kayaç Jeokimyası

4.2.1 Eskişehir-Sarısu Bölgesi:

Çalışma alanından derlenen saf sepiyolit nodulleri, çakıltaşları içerisinde fiziksel olarak bozulmuş magnezit çakılları ve magnezit madeninden alınmış magnezit örnekleri üzerinde jeokimyasal analizler yapılmıştır (Tablo 4.1).

Sepiyolit teorik olarak bileşiminde % 26.26 MgO, % 58.73 SiO₂ ve % 17.61 H₂O içerir. Bu bileşime en yakın ES-02, ES-07 ve EG-03 nolu örneklerde diğer ana ve iz element miktarları yok denecek kadar azdır ve bileşimsel olarak saf sepiyolit örnekleridir. ES-03 nolu örnekte CaO miktarı içerisindeki dolomit mineralinden dolayı yüksektir. Sepiyolit ve magnezit örneklerinin iz element ve nadir toprak element (NTE) içeriği çoğunlukla ölçme sınırının altında kalmasına rağmen, bu örnekte (ES-03) NTE bakımından çok az zenginleşme yine içerisindeki dolomit mineralinden kaynaklanmaktadır.

Çalışma alanında serpantinitle içerisinde yer alan magnezit damarından alınan örnek (ES-35) magnezitle beraber yaklaşık % 4 oranında SiO₂ içermektedir. Çakıltaşları içerisinde sepiyolit ile birarada bulunan, fiziksel olarak bozulmuş, sertliğini ve sıkı yapısını kaybetmiş olan magnezit çakılı da (ES-18) kimyasal içerik olarak damar magnezitiyle yaklaşık aynı bileşime sahiptir. CaO miktarında çok az artış olması dışında herhangi bir kimyasal değişim göstermemektedir.

Saf sepiyolit ve magnezit örneklerinde iz element ve NTE içerikleri Ni elementi haricinde oldukça düşük ve/veya yok denecek kadar azdır. Ni elementi sepiyolitlerde, magnezite oranla biraz daha yüksek miktarda bulunmaktadır.

Tablo 4.1 Eskişehir-Sarısu bölgesindeki sepiyolit ve magnezit örneklerinin ana ve iz element analiz sonuçları (ES-02, ES-07, EG-03 ve ES-17 sepiyolit, ES-18: magnezit çakılı, ES-55: masiv magnezit)

	ES-02	ES-03	ES-07	EG-03	ES-17	ES-18	ES-55
<i>Major Elementler (% ağırlık)</i>							
SiO ₂	57.78	48.97	54.6	54.83	52.26	4.47	3.98
Al ₂ O ₃	.11	.10	.06	<.03	.09	<.03	<.03
Fe ₂ O ₃	.04	.06	<.04	<.04	<.04	<.04	.12
MgO	25.21	24.36	27.22	22.56	23.00	44.16	45.64
CaO	.18	5.28	.17	.14	1.35	1.03	.81
Na ₂ O	.02	.02	.01	<.01	.02	.02	.01
K ₂ O	<.04	<.04	<.04	<.02	<.02	<.02	<.02
TiO ₂	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01
P ₂ O ₅	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01
MnO	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01
Cr ₂ O ₃	.004	<.001	.003	<.001	.007	.001	.003
NiO	.14	.18	.14	.04	.13	.02	.02
KK.	15.8	20.5	17.6	22.4	23.6	49.9	49.5
Toplam/C	.24	2.61	1.44	.11	.83	13.31	13.86
Toplam/S	.01	.02	.01	<.01	<.01	<.01	<.01
Toplam	99.35	99.54	99.50	99.99	10.49	99.61	99.93
<i>İz Elementler (ppm)</i>							
Ba	2.6	7.1	2.6	<5	<5	5	4.3
Ni	1409	1745	1059	330	990	131	155
Sc	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Co	26.5	6.7	5.6	7.3	6.5	1.2	2.7
Cs	.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	.1
Ga	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
Hf	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
Nb	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
Rb	.8	1.2	<.5	<.5	<.5	<.5	.7
Sn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sr	4.2	4.3	5.0	2.9	17.9	19.3	1.5
Ta	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Th	<.1	.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
U	<.1	<.1	<.1	<.1	.2	<.1	<.1
V	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
W	36.2	24.8	2.7	42.1	31.3	.6	<.1
Zr	<.5	<.5	<.5	.7	<.5	<.5	<.5
Mo	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Cu	12.5	4.7	6.7	3	4	1	2.4
Pb	.1	.3	.1	<.1	.3	.1	.2
Zn	34	8	17	1	12	3	6
As	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
Cd	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Sb	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Bi	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Ag	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Au	.5	<.5	<.5	1.3	.8	<.5	<.5
Hg	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01	.01
Tl	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Se	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
Y	.1	1.4	<.1	<.1	.3	.1	<.1

Tablo 4.1 (devamı)

	ES-02	ES-03	ES-07	EG-03	ES-17	ES-18	ES-55
<i>Nadir Toprak Elementleri(REE) (ppm)</i>							
La	<.5	1.1	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
Ce	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5
Pr	.03	.20	<.02	<.02	.04	.03	.04
Nd	<.4	.8	<.4	<.4	<.4	<.4	<.4
Sm	<.1	.2	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Eu	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Gd	<.5	.16	<.5	<.05	<.05	<.05	<.05
Tb	<.01	.03	<.01	<.01	.01	<.01	<.01
Dy	<.05	.15	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Ho	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Er	<.05	.12	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Tm	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Yb	<.05	.13	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Lu	<.01	.01	<.01	<.01	<.01	<.01	<.01

4.2.2 Konya-Yunak Bölgesi:

Yunak bölgesinden alınan sepiyolit nodullerinden yapılan kimyasal analizlere göre, sepiyolitın teorik bileşimine en yakın değerler KY-01 ve KY-30 nolu örneklerden elde edilmiştir. KY-05 nolu örnekte % 1.36 oranındaki CaO içerisindeki çok az dolomit mineralinden, KY-32 örnekteki SiO₂ değerlerindeki artışta içerisindeki opal-CT den kaynaklanmaktadır. Saf veya saf bileşime oldukça yakın olan bu örneklerde Ni haricinde iz element değerleri yok denecek kadar düşük değerlere sahiptirler.

Sepiyolit, dolomit ve kalsitten oluşan KY-18 nolu örnekte de iz element değerleri yine oldukça düşükken, çakıltası matriksinden alınan KY-27 nolu örnekte iz element değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu artış çakıltası matriksindeki detritik minerallerden kaynaklanırken Al₂O₃ değeri (%2.64) matriksteki paligorskit mineralinden dolayı yüksektir.

Lületaş oluşumlarının hemen kuzeyinden alınan serpantinitle içerisindeki magnezit damarından alınan KY-63 nolu örnek magnezitin ideal bileşimine oldukça yakındır. SiO₂ (%1.95) değerindeki fazlalık içerisindeki silisyum fazından (kuvars ve/veya opal-CT) kaynaklanmaktadır. Bu magnezit örneğinde de, lületaş örneklerinde olduğu gibi iz element değerleri yok denecek kadar düşüktür.

Tablo 4.2 Konya-Yunak bölgesindeki sepiyolit ve magnezit örneklerinin ana ve iz element analiz sonuçları

	KY-01	KY-05	KY-18	KY-27	KY-30	KY-32	KY-63
<i>Major Elementler (% ağırlık)</i>							
SiO ₂	55.41	53.11	43.30	49.73	59.28	60.56	1.95
Al ₂ O ₃	.05	.06	.05	2.64	.08	.19	<.03
Fe ₂ O ₃	<.04	<.04	<.04	6.08	<.04	<.04	.04
MgO	23.29	24.23	18.46	20.59	25.89	21.96	45.43
CaO	.05	1.36	12.48	.32	.12	.64	1.91
Na ₂ O	.02	.01	.01	.08	.01	.01	.01
K ₂ O	<.02	<.04	<.02	.11	<.04	<.04	<.02
TiO ₂	<.01	<.01	<.01	.12	<.01	<.01	<.01
P ₂ O ₅	<.01	<.01	<.01	.02	<.01	<.01	<.01
MnO	<.01	<.01	<.01	.07	<.01	<.01	<.01
Cr ₂ O ₃	.002	<.001	<.001	.105	<.001	<.001	.003
NiO	.14	.12	.05	.21	.15	.25	.01
KK.	22.6	20.6	25.5	19.2	13.9	15.8	5.3
Toplam/C	.11	.89	3.08	.53	.14	.37	14.12
Toplam/S	<.01	.02	.01	.02	.01	.03	<.01
Toplam	99.58	99.50	99.88	99.27	99.44	99.43	99.63
<i>İz Elementler (ppm)</i>							
Ba	<5	5.3	20	168.1	6.1	2.0	1.4
Ni	1072	908	406	1589	1106	1877	78
Sc	<1	1	<1	8	1	1	<1
Co	7.9	12.4	5.5	6.8	5.3	12.2	5.4
Cs	.1	<.1	.4	1.8	.1	.3	.2
Ga	<.5	<.5	<.5	3.5	<.5	.9	<.5
Hf	<.5	<.5	<.5	.6	<.5	<.5	<.5
Nb	<.5	<.5	<.5	2.0	<.5	<.5	<.5
Rb	<.5	.8	.7	6.8	.5	.5	<.5
Sn	<1	<1	<1	19	<1	<1	<1
Sr	2.2	21.4	93.7	45.4	5.2	15.6	15.2
Ta	<1	<.1	<1	.1	<.1	<.1	<1
Th	<1	.1	.1	1.5	<.1	<.1	<1
U	.5	.4	.8	5.3	.5	.8	<.1
V	7	8	8	54	8	8	<.5
W	45.1	4.6	24.4	6.8	213.2	91.5	.8
Zr	<.5	<.5	.7	17.8	<.5	<.5	<.5
Y	<.1	.2	.7	1.7	<.1	<.1	.1
Mo	<.1	<.1	<.1	.4	.2	<.1	<.1
Cu	7.3	7.1	5.2	23.9	11.5	3.4	1.2
Pb	<.1	.2	.1	24.5	.1	.1	.4
Zn	20	21	23	2081	30	5	1
As	.7	<.5	<.5	5.5	<.5	<.5	<.5
Cd	<.1	<.1	<.1	.5	<.1	<.1	<.1
Sb	<.1	<.1	<.1	.2	<.1	<.1	<.1
Bi	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Ag	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1
Au	.5	<.5	.6	32.1	<.5	.9	<.5
Hg	<.01	<.1	<.01	.02	.02	<.1	<.01
Tl	<.1	<.1	<.1	.1	<.1	<.1	<.1
Se	<.5	4.7	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5

Tablo 4.2 (devamı)

<i>Nadir Toprak Elementleri(REE) (ppm)</i>							
	KY-01	KY-05	KY-18	KY-27	KY-30	KY-32	KY-63
La	<.5	<.5	<.5	1.4	<.5	<.5	<.5
Ce	<.5	<.5	<.5	6.4	<.5	<.5	<.5
Pr	<.02	.03	.11	.29	<.02	<.02	.03
Nd	<.4	<.4	<.4	1.4	<.4	<.4	<.4
Sm	<.1	<.1	<.1	.3	<.1	<.1	<.1
Eu	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Gd	<.05	<.05	.13	.21	<.05	<.05	<.05
Tb	<.01	<.01	.02	.04	<.01	<.01	.01
Dy	<.05	<.05	.07	.28	<.05	<.05	<.05
Ho	<.05	<.05	<.05	.06	<.05	<.05	<.05
Er	<.05	<.05	.07	.20	<.05	<.05	<.05
Tm	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05	<.05
Yb	<.05	<.05	<.05	.24	<.05	<.05	<.05
Lu	<.01	<.01	.01	.04	<.01	.01	<.01

4.2.3 Sivrihisar-İlyaspaşa Bölgesi:

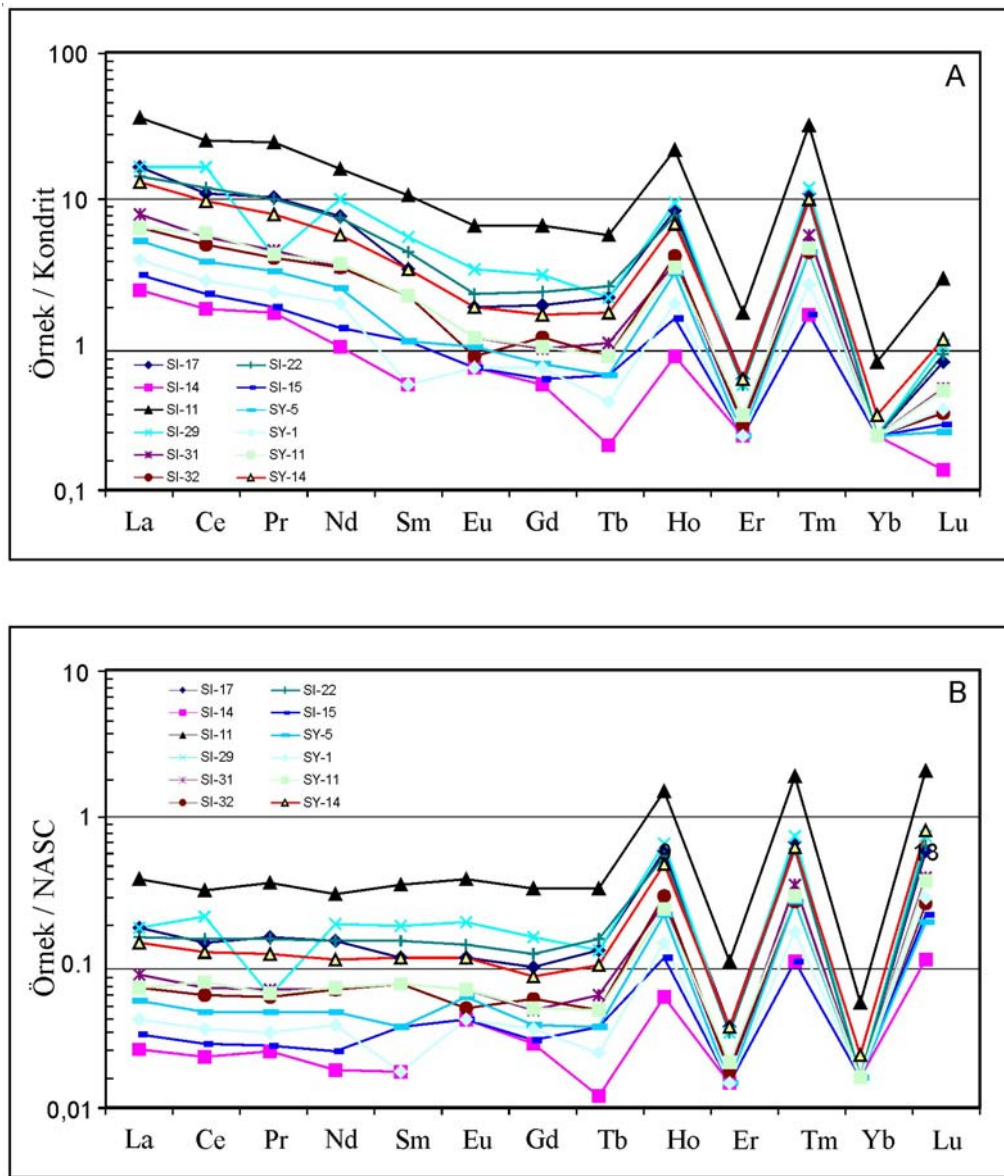
İlyaspaşa sedimanter sepiyolit oluşumundan alınan örneklerden; siyah renkli masiv sepiyolit (SI-17), Siyah renkli laminalı sepiyolit (SI-14), breşik sepiyolit (SI-11 ve SI-22), açık kahverenkli masiv sepiyolit (SI-29 ve SI-31), kahverenkli laminalı (SI-32), kahverenkli, masiv, bitki kök izli sepiyolit (SI-15) ve Yenidoğan sedimanter sepiyolit yatağından alınan kahverenkli, masiv sepiyolit (SY-5), siyah renkli masiv sepiyolit (SY-1 ve SY-14) ve kahverenkli, laminalı sepiyolit (SY-11) örnekleri üzerinde jeokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.3).

Dolomit minerali içeren SI-11 nolu örnek haricinde örneklerin CaO oranı % 0.12 ve % 1.25 arasında değişmektedir. Al₂O₃ değerleri saf sepiyolit örneklerinde oldukça düşükken SI-14 ve SI-29 nolu örneklerdeki paligorskit minerali varlığından dolayı yüksektir. Saf sepiyolit örneklerin kimyasal analizlerinde SiO₂ oranı % 41.50 ve % 56.69 arasında değişmektedir. MgO oranı % 16.63 ve % 23.67 arasında değişir. MgO ve SiO₂ yüzdesi düşük olan örneklerde kızdırma kaybı değerleri yüksektir, bu durum örnekteki organik madde ve/veya diğer uçucu maddelerden kaynaklanıyor olabilir. Diğer major oksit elementlerinin mineraller içerisindeki yüzdeleri oldukça düşüktür.

Tablo 4.3 (devamı)

	SI-17	SI-14	SI-11	SI-29	SI-31	SI-32	SI-22	SI-15	SY-5	SY-1	SY-11	SY-14
<i>Nadir Toprak Elementleri (REE) (ppm)</i>												
La	5.4	.8	11.7	5.5	2.6	2.1	4.7	1.0	1.7	1.3	2.1	4.3
Ce	9.7	1.6	22.1	14.7	4.9	4.3	10.4	2.0	3.3	2.5	5.2	8.5
Pr	1.16	.19	2.70	.46	.51	.45	1.12	.21	.36	.26	.48	.88
Nd	4.6	.6	9.5	6.0	2.1	2.1	4.5	.8	1.5	1.2	2.2	3.4
Sm	.6	.1	1.9	1.0	.4	.4	.8	.2	.2	.1	.4	.6
Eu	.13	0.05	.46	.23	.08	.06	.16	0.05	.07	0.05	.08	.13
Gd	.48	.14	1.64	.77	.24	.29	.58	.15	.19	.18	.25	.41
Tb	.10	0.01	.27	.10	.05	.04	.12	.03	.03	.02	.04	.08
Dy	.59	.06	1.51	.66	.26	.29	.54	.11	.22	.14	.24	.48
Ho	.12	0.05	.34	.11	.06	.06	.11	0.05	0.05	0.05	.07	.12
Er	.33	.05	.94	.36	.17	.13	.29	.05	.13	.08	.14	.30
Tm	.05	0.05	.16	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	.07
Yb	.27	0.05	.98	.35	.18	.12	.30	.10	.09	.13	.17	.38
Lu	.04	0.01	.12	.06	.03	.02	.05	.01	.02	.02	.03	.08

Sepiyolitlerin nadir toprak elementleri kondrit (Haskin, Haskin, Frey ve Wildeman, 1968) ve NASC (Kuzey Amerika şeyl bileşimi) (Haskin, ve diğ., 1968) değerleriyle karşılaştırılmıştır (Şekil 4.1). İlyaspaşa ve Yenidoğan sedimanter sepiyolit örnekleri, kondritlere oranla oldukça yüksek olan NTE içeriklerine sahipken, NASC değerlerine göre düşük içeriktedirler. Örnekler yaklaşık aynı paternleri sunmaktadır. Dolomitli sepiyolit örneği (SI-11) en yüksek nadir toprak elementleri (NTE) içeriğine sahipken, paligorskitli SI-14 örneği en düşük NTE içeriğine sahiptir. Örneklerin hepsi Er ve Yb elementlerince negatif anomali gösterirler.



Şekil 4.1 İlyaspaşa ve Yenidoğan sedimanter sepiyolit yataklarından alınan örneklerin (a) kondrit normalize NTE bollukları, (b) NASC (Kuzey Amerikan Şeylleri) normalize NTE bollukları.

4.2.4 Sivas-Çetinkaya Bölgesi:

Sivas-Çetinkaya bölgesinden XRD analizlerinde saf olarak belirlenen smektit (SC-39) ve serpantin (SC-40) örneklerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Az miktarda kalsit ve opal-CT'nin eşlik ettiği paligorskit örneği (SC-26) ve kalsit ve serpantin minerallerinin eşlik ettiği smektit örneği (SC-49) kil fazları ayrıldıktan sonra kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.4).

Paligorskit örneği (SC-26), % 61.56 oranında SiO₂ içeriği ile en yüksek oranda bulunurken örneğin Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içeriği de oldukça yüksektir. Diğer major elementler bakımından oldukça fakir olan paligorskitin iz element içeriği de düşüktür. Smektitler paligorskite oranla daha az silisyum içerirler. SC-49 nolu smektit örneği en yüksek alüminyum ve demir içeriğine sahiptir.

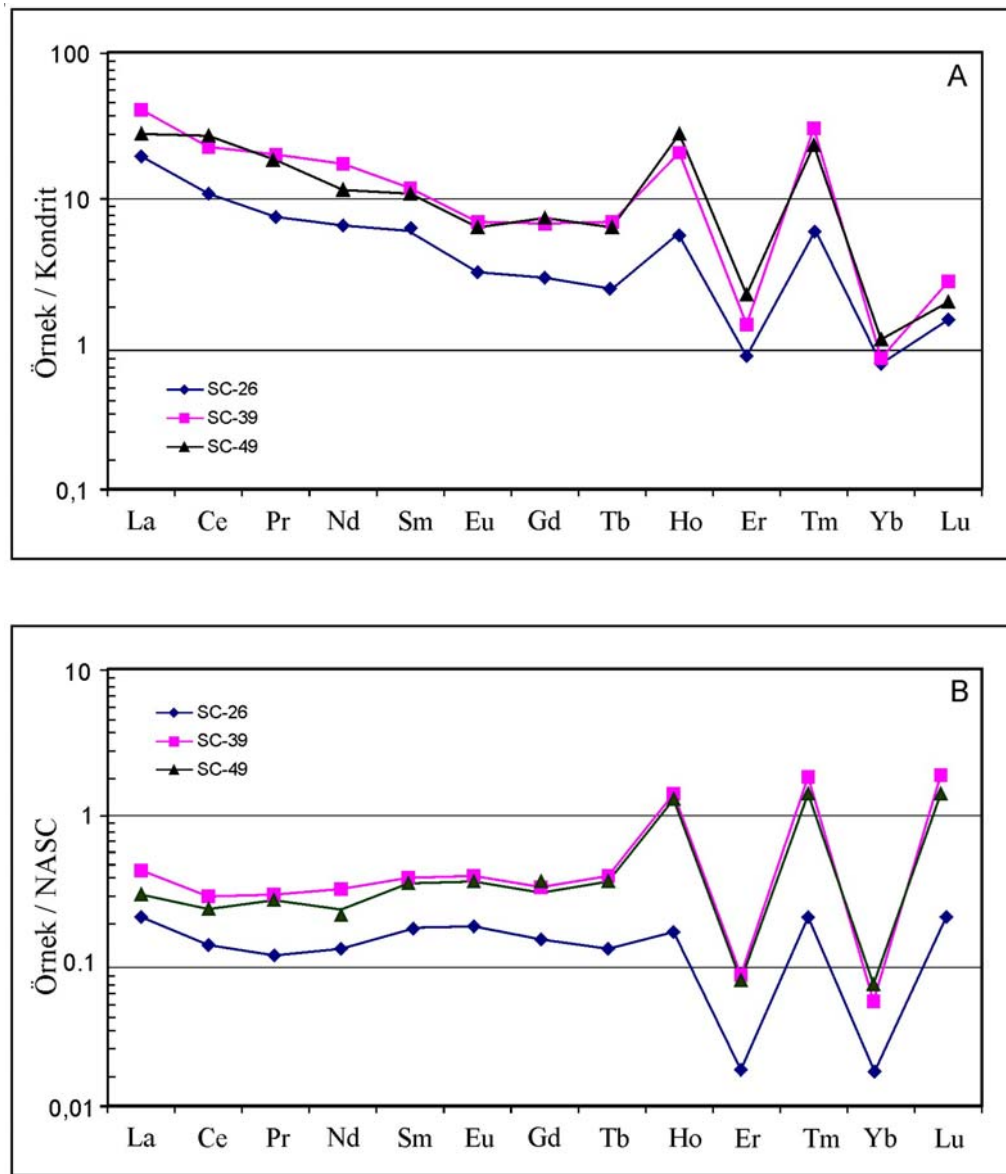
Tablo 4.4 Sivas-Çetinkaya bölgesindeki paligorskit, smektit ve serpantin örneklerinin ana ve iz element analiz sonuçları

	SC-26	SC-39	SC-40	SC-49
Major Elementler (% ağırlık)				
SiO ₂	61.56	52.76	39.76	51.43
Al ₂ O ₃	9.24	9.21	.95	11.08
Fe ₂ O ₃	6.45	7.65	5.43	9.42
MgO	9.84	15.43	40.35	14.47
CaO	0.94	1.33	0.16	0.83
Na ₂ O	0.14	0.04	0.02	0.6
K ₂ O	0.05	0.11	0.01	0.08
TiO ₂	0.55	0.05	0.02	0.07
P ₂ O ₅	0.09	0.05	0.05	0.01
MnO	0.04	0.03	0.03	0.13
Cr ₂ O ₃	0.007	0.002	0.23	0.006
NiO	0.12	0.01	0.23	0.03
KK.	10.63	13.22	12.54	11.75
Toplam/C	0.87	0.85	1.01	2.08
Toplam/S	0.02	0.08	0.11	0.18
Toplam	99.65	99.89	99.55	99.87

Tablo 4.4 (devamı)

	SC-26	SC-29	SC-40	SC-49
<i>İz Elementler (ppm)</i>				
Ba	211	145	124	196
Ni	813	221	1607	355
Sc	11	10	7	8
Co	22	17	27	20.8
Cs	12	7	8	0.8
Ga	8	6	1	12
Hf	2	1.7	.9	2.1
Nb	15	8	3	12
Rb	55	14	4	8
Sn	2	2	1	1
Sr	32	32	6	55
Ta	.5	<.1	.7	0.1
Th	2	4	3	3.4
U	1.3	2.1	0.5	1.8
V	87	44	25	58
W	13	7	7	10
Zr	31	29	13	11
Y	13	2	2	1
Mo	.5	1	.4	1.5
Cu	58	118	24	64
Pb	14	13	12	17
Zn	97	115	103	147
As	7	2	6	1.7
Cd	.2	<.1	<.1	.2
Sb	.7	.4	.1	.5
Bi	.2	.1	<.1	.3
Ag	.1	.1	<.1	<.1
Au	2.2	.2	.5	1.5
Hg	<.01	.03	<.01	.02
Tl	.2	<.1	.1	.1
Se	<.5	<.5	<.5	.5
<i>Nadir Toprak Elementleri(REE) (ppm)</i>				
La	8.9	6.3	.8	13.1
Ce	23.3	9.2	1.1	19.7
Pr	3.4	.6	.6	2.23
Nd	6.8	3.9	1.8	10.1
Sm	1.9	1.7	.8	2.1
Eu	.43	.21	.6	.47
Gd	1.78	.71	.6	1.64
Tb	.29	.10	.16	.32
Dy	1.9	.56	1.1	1.43
Ho	.43	.16	.37	.27
Er	.69	.15	.54	.90
Tm	.21	.10	.08	.16
Yb	.66	.43	.58	.90
Lu	.09	.05	.04	.11

Çetinkaya gölsel havzasından alınan paligorskit (SC-26) ve smektit örneklerinin (SC-39-49) nadir toprak elementleri kondrit (Haskin, ve diğ.) ve NASC (Kuzey Amerika şeyl bileşimi) değerleriyle karşılaştırılmıştır. Paligorskit, smektitlere oranla daha düşük nadir toprak elementleri (NTE) içeriğine sahiptir. Heriki mineralde de Er ve Yb elementlerince negatif anomali gözlenirken Ho ve Tm elementlerince pozitif anomali gözlenir. Bölgedeki örnekler, kondritlere oranla yüksek olan NTE içeriklerine sahipken, NASC değerlerine göre daha düşük içeriktedirler.



Şekil 4.2 Sivas-Çetinkaya bölgesinden alınan paligorskit ve smektit örneklerinin (a) kondrit normalize NTE bollukları, (b) NASC (Kuzey Amerikan Şeylleri) normalize NTE bollukları.

4.2.5 Malatya Hekimhan Bölgesi:

Malatya-Hekimhan bölgesinden alınan smektit+paligorskit+kalsit+dolomit mineralleri içeren MH-4, dolomit+smektit minerallerinden oluşan MH-23 örnekleri ve içerisindeki sepiyolit (MH2-29 ve MH2-40) ve paligorskit (MH-26) mineralleri ayrıştırılan örneklerde jeokimyasal analizler yapılmıştır (Tablo 4.5). Sepiyolit örneklerinde SiO₂ oranı paligorskitli örneklerden daha yüksektir. Paligorskitli örneklerde sepiyolitlere oranla daha yüksek Fe₂O₃ ve Al₂O₃ bulunur. MH-4 ve MH-23 nolu örneklerin CaO miktarı içerdikleri karbonat minerallerinden dolayı yüksektir. Örneklerin iz element içerikleri genel olarak düşük miktardadır.

Tablo 4.5 Malatya-Hekimhan bölgesindeki paligorskit, ve sepiyolit örneklerinin ana ve iz element analiz sonuçları

	MH-4	MH-23	MH2-29	MH2-40	MH-26
<i>Major Elementler (% ağırlık)</i>					
SiO ₂	45.33	22.69	56.02	59.02	59.32
Al ₂ O ₃	9.83	2.71	0.58	.58	8.57
Fe ₂ O ₃	7.85	9.19	2.05	2.05	6.77
MgO	8.94	15.40	22.48	23.12	11.63
CaO	3.94	15.88	0.40	.40	1.1
Na ₂ O	.14	.04	0.10	.10	0.22
K ₂ O	2.00	.23	0.01	.01	0.36
TiO ₂	.49	.28	0.02	.02	0.42
P ₂ O ₅	.09	.03	0.06	.06	0.08
MnO	.06	.17	0.02	.02	0.03
Cr ₂ O ₃	.066	.201	0.30	.30	0.24
NiO	.24	.24	0.22	.21	0.18
KK.	20.6	32.7	17.20	13.88	10.63
Toplam/C	1.87	7.15	1.25	1.12	.87
Toplam/S	.02	.02	.01	.08	.02
Toplam	99.42	99.46	99.74	99.56	99.55

Tablo 4.5 (devamı)

	MH-4	MH-23	MH2-29	MH2-40	MH-26
<u>İz Elementler (ppm)</u>					
Ba	191.5	65.8	120	164	68
Ni	664	1843	1754	1622	856
Sc	14	12	10	13	11
Co	40.8	91.8	65	44	72
Cs	20.8	3.2	8	5	12
Ga	12.5	4.0	1	3	7
Hf	2.8	.7	.5	1.2	2
Nb	17.8	3.6	12	8	15
Rb	111	13.5	23	41	53
Sn	3	<1	1	2	2
Sr	290.8	84.5	54	12	45
Ta	1.1	.2	.1	<.1	.5
Th	7.4	.9	1	3	3.2
U	4.8	1.4	2	4.1	2.8
V	108	100	34	64	67
W	10.0	25.2	12	6	23
Zr	111.6	24.1	6	21	59
Y	13.8	5.4	4	7	10
Mo	1.5	2.4	2	1	2
Cu	35.0	16.3	23	18	14
Pb	16.9	6.1	18	11	24
Zn	757	154	132	125	166
As	8.8	28.8	22	10	6
Cd	.2	.3	.2	<.1	.1
Sb	.8	.3	.2	.3	.5
Bi	.4	.1	<.1	.1	.2
Ag	.1	<.1	.1	.1	<.1
Au	4.5	2.0	1.2	.5	2.1
Hg	.04	.01	.03	.04	.01
Tl	.4	.1	<.1	.2	.2
Se	<.5	<.5	.5	<.5	<.5
<u>Nadir Toprak Elementleri(REE) (ppm)</u>					
La	17.1	4.7	7.5	8.2	6.9
Ce	39.7	9.7	15.2	11.2	26.3
Pr	3.83	1.10	.8	.4	2.6
Nd	14.6	4.9	6.3	3.4	5.3
Sm	3.0	1.0	2.4	1.4	1.2
Eu	.70	.29	.09	.12	.52
Gd	2.26	.84	1.1	.93	1.6
Tb	.43	.16	.22	.12	.24
Dy	2.34	.92	1.1	.67	1.7
Ho	.47	.17	.25	.21	.35
Er	1.37	.51	.81	.58	.77
Tm	.19	.08	.14	.11	.10
Yb	1.40	.55	.53	.65	.83
Lu	.17	.07	.07	.09	.07

4.2.6 Kil Minerallerinin Yapısal formülleri:

Çalışma alanlarındaki saf ve/veya kil fraksiyonu ayrıştırılarak saflaştırılan sepiyolit, paligorskit ve smektit örneklerinin jeokimyasal analiz sonuçları kullanılarak bu minerallerin yapısal formülleri hesaplanmıştır. Minerallerin kimyasal analiz sonuçları kullanılarak yapısal formüllerini hesaplanma yöntemleri birçok mineraloji ve jeokimya kitabında ayrıntılı olarak açıklanmıştır (Yeniyol, 2004; Klein ve Hurlbut, 1993). Formül hesaplamaları, sepiyolitler için 32 oksijen, paligorskitler için 21 oksijen ve smektitler için 11 oksijen bazına göre yapılmıştır (Weaver ve Pollard, 1973).

Sarısu, Yunak ve İlyaspaşa bölgelerine ait sepiyolitlerin tetrahedral tabakasını Si^{4+} tamamen doldururken herhangi bir substitusyon (yerdeğişme) görülmez. Yenidoğan, Hekimhan ve Çetinkaya bölgelerine ait sepiyolit, paligorskit ve smektitlerde çok az Al^{3+} substitusyon görülür (Tablo 4.6).

Sarısu ve Yunak bölgelerine ait sepiyolitlerde (lületaşı) oktahedral tabakada Mg ana katyon olarak bulunurken diğer katyonların (Ni, Fe, Ti) substitusyonu yok denecek kadar azdır (Tablo 4.6). Yunak sepiyolitinde, Sarısu sepiyolitinden farklı olarak Al oktahedral tabakada daha yüksek oranda yer alır. İlyaspaşa sepiyolitinde oktahedral tabakada Mg^{2+} yerine Al^{3+} ve Fe^{3+} substitusyonu Sarısu ve Yunak sepiyolitlerine oranla daha yüksek, Yenidoğan sepiyolitine oranla daha düşüktür. Malatya bölgesi sepiyolitinde oktahedral tabakadaki Fe^{3+} substitusyonu diğer bölgelerdeki sepiyolitlerden daha yüksektir. Sepiyolit örneklerinde yapraklararası katyonlar olarak Ca, K ve Na bulunur.

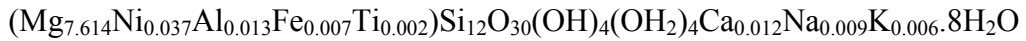
Hekimhan ve Çetinkaya bölgelerinden kimyasal analizi yapılan paligorskit ve sepiyolit örneklerinde oktahedral tabakada Al^{3+} ve Fe^{3+} substitusyonu önemli miktarda bulunur. Hekimhan paligorskiti, Çetinkaya paligorskitine oranla daha yüksek miktarda Mg katyonunu oktahedral tabakasında bulundurur (Tablo 4.6).

Tablo 4.6’da hesaplanmış verilere göre sepiyolit, paligorskit ve smektit minerallerinin formülleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

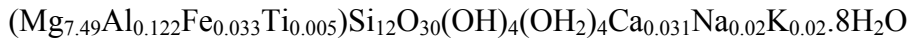
Eskişehir-Sarısu:



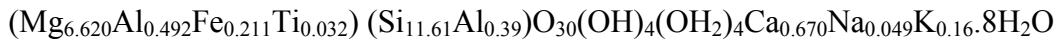
Konya-Yunak:



Sivrihisar-İlyaspaşa:

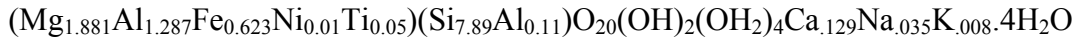


Sivrihisar-Yenidoğan:

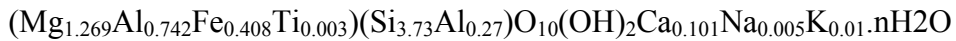


Sivas-Çetinkaya:

Paligorskit:



Smektit:

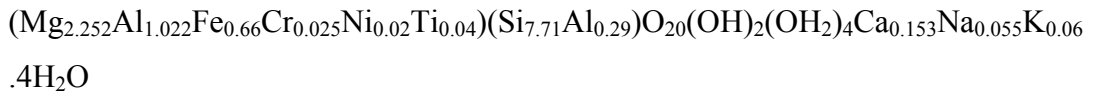


Malatya-Hekimhan:

Sepiyolit:



Paligorskit:



Tablo 4.6 Çalışma alanlarından alınmış sepiyolit, paligorskit ve smektit minerallerinin major oksit kimyasal bileşimleri ve hesaplanan yapısal formülleri.

	<u>Eskişehir-Sarısu</u>		<u>Konya-Yunak</u>		<u>Sivrihisar-İlyaspasa</u>	
	ES-17	EG-3	KY-1	KY-30	SI-17	SI-31
	Sepiyolit	Sepiyolit	Sepiyolit	Sepiyolit	Sepiyolit	Sepiyolit
% Oksit						
SiO ₂	52.26	54.83	55.41	59.28	54.87	56.69
Al ₂ O ₃	0.09	0.03	0.05	0.08	0.47	1.01
∑Fe ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04	<0.04	0.20	0.40
MgO	23.00	22.56	23.29	25.89	22.77	23.67
CaO	1.35	0.14	0.05	0.12	0.13	0.21
Na ₂ O	0.02	0.01	0.02	0.01	0.04	0.05
K ₂ O	0.02	0.02	<0.02	<0.04	0.07	0.16
TiO ₂	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.06
P ₂ O ₅	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
MnO	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01
Cr ₂ O ₃	0.007	0.001	0.002	0.001	0.001	<0.001
NiO	0.13	0.03	0.14	0.15	0.001	0.001
KK	22.60	21.90	22.60	13.90	20.90	17.2
Toplam	99.54	99.59	99.58	99.44	99.51	99.47
Tetrahedra						
Si	11.89	12.00	12.00	12.00	12.00	11.98
Al	0.03	--	--	--	--	0.02
T.Y.	0.35	--	--	--	--	0.02
Oktahedra						
Al	--	0.008	0.013	0.019	0.122	0.233
Ti	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.009
Fe	0.007	0.007	0.007	0.006	0.033	0.063
Cr	0.001	--	--	--	--	--
Ni	0.024	0.006	0.037	0.038	--	--
Mg	7.800	7.493	7.614	7.839	7.490	7.458
O.Y.	0.320	0.949	0.630	0.239	0.535	0.160
O.K.	7.834	7.516	7.673	7.866	7.650	7.763
Değişebilir Katyonlar						
Ca	0.330	0.066	0.012	0.026	0.031	0.047
Na	0.009	0.004	0.009	0.004	0.020	0.020
K	0.006	0.006	0.006	0.010	0.020	0.043
Y.Y.	0.675	0.076	0.039	0.066	0.102	0.157
T.Y.Y.	0.685	0.949	0.630	0.239	0.535	0.180

Tablo 4.6 (devamı)

	Sivrihisar-Yenidoğan		Malatya-Hekimhan		Sivas-Çetinkaya	
	SY-1	SY-14	MH2-29	MH-26	SC-39	SC-26
	Sepiyolit	Sepiyolit	Sepiyolit	Paligorskit	Smektit	Paligorskit
% Oksit						
SiO ₂	46.42	53.08	56.02	59.32	52.76	61.56
Al ₂ O ₃	2.99	2.10	0.58	8.57	9.21	9.24
ΣFe ₂ O ₃	1.12	0.77	2.05	6.77	7.65	6.45
MgO	17.74	20.44	22.48	11.63	15.43	9.84
CaO	1.25	0.28	0.40	1.1	1.33	0.94
Na ₂ O	0.10	0.09	0.10	0.22	0.04	0.14
K ₂ O	0.50	0.37	0.01	0.36	0.11	0.05
TiO ₂	0.17	0.11	0.02	0.42	0.05	0.55
P ₂ O ₅	0.02	0.03	0.06	0.08	0.05	0.09
MnO	0.01	<0.01	0.02	0.03	0.03	0.04
Cr ₂ O ₃	0.004	0.005	0.30	0.24	0.002	0.007
NiO	<0.001	<0.001	0.22	0.18	0.01	0.12
KK	29.30	22.1	17.20	10.63	13.22	10.63
Toplam	99.62	99.38	99.46	99.55	99.89	99.65
Tetrahedra						
Si	11.61	11.95	11.94	7.71	3.73	7.89
Al	0.39	0.05	0.06	0.29	0.27	0.11
T.Y.	0.39	0.05	0.06	0.29	0.27	0.11
Oktahedra						
Al	0.492	0.507	0.086	1.022	0.742	1.287
Ti	0.032	0.019	0.003	0.04	0.003	0.05
Fe	0.211	0.131	0.328	0.662	0.408	0.623
Cr	0.001	0	0.05	0.025	0	0.001
Ni	--	0	0.038	0.019	--	0.01
Mg	6.620	6.86	7.143	2.252	1.269	1.881
O.Y.	0.520	0.29	0.234	0.171	-	0.285
O.K.	7.356	7.517	7.648	4.02	2.423	3.852
Değişebilir Katyonlar						
Mg	--	--	--	--	0.36	--
Ca	0.670	0.068	0.09	0.153	0.101	0.129
Na	0.049	0.039	0.04	0.055	0.005	0.035
K	0.160	0.106	0.003	0.059	0.010	0.008
Y.Y.	0.879	0.281	0.223	0.42	0.937	0.301
T.Y.Y.	0.910	0.34	0.294	0.461	0.937	0.395

KK: Kızdırma kaybı, T.Y.: Tetrahedral yük, O.Y.: Oktahedral yük, O.K.: Toplam oktahedral katyon, Y.Y.: Yapraklararası yük, T.Y.Y.: Toplam yaprak yükü.

4.3 Su Jeokimyası

Sedimanter kayaçların diyajenetik sürecinde yeraltısuları ve hidrolojik havzayı besleyen yüzey sularının etkisi oldukça büyüktür. Mineral yerdeğişimleri veya neoforme mineral oluşumları kayaçlardaki gözenek suyunun kimyasıyla direkt bağlantılıdır. Çalışma alanlarında günümüzdeki su-kayaç etkileşimini yorumlayabilmek amacıyla, özellikle sepiyolit ve paligorskitin bulunduğu birimlerle etkileşim içinde bulunan sular, hidrolojik havza ve yeraltısuyu akış yönleri dikkate alınarak örneklenmiş ve jeokimyasal analizleri yapılmıştır.

Bölgedeki suların major anyon ve katyon içeriğine göre PHREEQCi (Parkhurst ve Appelo, 1999) programı ve Ilnl veritabanı kullanılarak bölgelerdeki mineral parajenezlerinin doygunluk indisleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda bölgedeki sulardaki iyonlaşma gücü değerleri ($I = 0.5 \sum C_i Z_i^2$; C: molarite olarak konsantrasyon, Z: iyon değeri) 0.1'den düşük olduğu için örneklerin iyonik aktivite katsayılarının (γ) hesaplanmasında Debye-Hückel Bağıntısı ($\log \gamma = -A Z_i^2 I^{0.5} / 1 + \alpha B I^{0.5}$; A ve B: sıcaklığa ve basınca bağlı katsayılar, α : iyonların etkili yarıçap değerleri) (Garrels ve Christ, 1965) kullanılmıştır.

Doygunluk indis (SI) değerleri pozitif olan mineraller doygun ve çökelebilecek fazlar olarak değerlendirilirken, doygunluk indisi negatif olan mineraller doygun olmayan ve çözünebilecek fazlar olarak değerlendirilir. Doymunluk indisi sıfır veya sıfıra yakın olan mineraller çözeltiyle dengede bulunan fazlardır.

Bölgelerdeki mineral parajenezleri ve duraylılık diyagramları hesaplarında kullanılan mineraller dikkate alınarak seçilen minerallerin doymunluk idis değeri ilgili tablolarda verilmiştir. Paligorskit minerali programın veritabanında bulunmadığı için bu mineralin sulardaki doymunluk indisleri hesaplanamamıştır.

4.3.1 Eskişehir-Sarısu Bölgesi:

Çalışma alanını kapsayan hidrolojik havza dikkate alındığında yüzey ve yeraltı sularının akış yönü güney-güneybatı yönündedir (Şekil 2.1). Noduler sepiyolit oluşumlarının hemen kuzeyinde yeralan morfolojik yükseltiler serpantin, ofiyolitik kayalar ve bu kayaları kesen asidik intrusif kayalar ve doğuda şist ve mermerlerden oluşan metamorfik kayalardan oluşur.

Serpantinler ve ultrabazik kayalardan alınan sular (S-1 ve S-6) Mg-HCO₃ tipinde, bikarbonat ve Mg²⁺ iyonlarınca zengin, alkali (pH= 7.57 ve 8.21) sulardır. Bu sulardaki diğer önemli katyonlar bolluk sıralarına göre Si⁴⁺, Ca²⁺ ve Na⁺ iyonlarıdır. Al³⁺ iyonu ve diğer anyon ve katyonlar az miktardadır (Tablo 4.7).

Magnezit madeni işletilirken meydana gelen çukurlarda oluşan gölcüklerden (Şekil 4.4) alınan yüzey suları (S-2 ve S-12) bölgedeki pH değeri en yüksek (8.75 ve 9.00) ve Si⁴⁺ içeriği en düşük olan sulardır. Mg-HCO₃ tipinde olan bu sularda diğer iyonlar az miktarda bulunurken S-12 nolu örnekte Al³⁺ miktarı bölgedeki diğer sulara oranla en yüksek miktardadır. Şist ve mermerlerden alınan sularda (S-3, S-4 ve S-5) Ca²⁺ iyonu Mg²⁺ iyonuna göre daha fazla bulunurken, HCO₃⁻ diğer anyonlara oranla daha baskındır.

Morfolojik olarak alt seviyelerde bulunan çakıltaşlarında bulunan yeraltısuları (S-7-11 ve S-13), serpantin, ultrabazik kayalar, şist ve mermerlerden gelen sular ve meteorik sularla beslenmektedirler. Çakıltaşlarından alınan yeraltısuyu örnekleri Mg-Ca-HCO₃ ve Mg-HCO₃ tipinde sulardır. Mg²⁺ katyonu 38.73 ve 58.16 ppm arasında değişirken, Ca²⁺ miktarı 18.50-39.52 ppm arasındadır. Si⁴⁺ iyonu 12.30 ve 20.25 ppm arasında değişirken, bu suların HCO₃⁻ içeriği bölgedeki diğer sulardan daha yüksek miktardadır.

Eskişehir-Sarısu bölgesindeki sularda hesaplanan minerallerin doygunluk indisleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Bölgedeki sular karbonat mineralleriyle dengede ve/ veya doygun olarak görünmektedir. Yeraltı suları kalsit mineraliyle doygun ve dengede, dolomit mineraliyle doygun, magnezit mineraliyle dengede olan sulardır.



Şekil 4.4 Kasımağılı Tepe'nin güneyinde yeralan magnezit yatağı ve maden çukurunda oluşan gölcük, S-12 nolu örnek lokasyonu.

Yüzey sularında her üç mineralinde doyumluk indisi artmaktadır, yani karbonat minerallerinin çökmesi mümkündür. Kuvars minerali sadece yüzey sularında doyum değilken, yeraltısularında doyumdur. Amorf silika fazı bütün sularda doyum olmayan fazdır. Antigorit, brusit, enstatit, forsterit ve jips bölgedeki sularda doyum olmayan, yani çözünmesi mümkün olan diğer minerallerdir. Krizotil yeraltısularında doyum değilken, yüzey sularında doyumdur. Gibsit, kaolinit, Mg-montmorillonit, Ca ve Mg-saponit bütün sularda doyum olan fazlardır.

Sepiyolit minerali Karatepe Köyü kuzey batısında yeralan magnezit yatağı yakınlarından çıkan yeraltı suyunda (S-6) ve Kasımağılı Tepenin güneyinde magnezit işletmesi çukurlarında oluşan gölcüklerden alınan sularda doyum olarak bulunur. Bölgedeki diğer sularda sepiyolit doyum değildir.

Tabloda yeralmayan ancak PHREEQC'i programıyla hesaplanan ve bölgedeki bütün sularda doyum olarak bulunan diğer fazlar beydellit, boehmit, hematit, illit ve nontronit mineralleri olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.7 Eskişehir-Sarusu bölgesindeki suların alındıkları kayalar, kimyasal analiz sonuçları (ppm) ve belirlenen su tipleri.

Örnek No*	T (°C)	pH	Ec (mS/cm)	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Yük	Su Tipi	Litoloji
S-1	20,8	7,57	410	18,96	0,014	51,82	15,15	0,79	2,20	0,067	259,70	2,45	0,05	2,96	4,37	4,56	Mg-HCO ₃	Serpantin
S-2	21,6	8,75	345	7,39	0,012	45,69	9,77	1,01	1,96	0,036	200,99	2,31	0,06	6,11	12,22	0,00	Mg-HCO ₃	Magnezit-Serpantin
S-3	25,3	7,72	337	18,09	0,035	26,15	42,68	0,83	3,74	0,100	228,17	3,00	0,11	17,95	4,54	-0,66	Mg-Ca-HCO ₃	Şist-Mermer
S-4	24,3	7,64	308	12,92	0,013	16,81	41,37	1,74	5,41	0,094	194,95	2,07	0,19	20,87	4,70	-4,07	Ca-Mg-HCO ₃	Şist-Mermer
S-5	19,3	7,80	326	19,59	0,038	28,04	34,31	0,59	3,51	0,088	228,17	3,00	0,12	9,23	6,75	-3,62	Mg-Ca-HCO ₃	Şist
S-6	25,0	8,21	450	26,33	0,085	59,73	13,62	0,33	1,91	0,050	289,51	1,90	0,04	3,28	0,69	7,79	Mg-HCO ₃	Serpantin
S-7	18,1	7,84	561	20,25	0,016	58,16	31,00	7,13	9,51	0,194	257,43	23,00	0,13	15,10	33,94	-4,79	Mg-Ca-HCO ₃	Çakıltaş
S-8	22,5	7,96	413	18,92	0,024	48,70	22,26	0,28	3,33	0,104	243,27	4,00	0,14	6,04	5,53	6,82	Mg-Ca-HCO ₃	Çakıltaş
S-9	22,3	7,67	413	16,71	0,017	50,55	18,50	0,35	3,81	0,086	261,39	3,14	0,08	6,32	9,79	0,60	Mg-HCO ₃	Çakıltaş
S-10	14,8	7,67	516	14,70	0,021	53,61	35,91	0,19	5,07	0,161	306,68	7,00	0,18	18,21	8,92	1,56	Mg-Ca-HCO ₃	Çakıltaş
S-11	21,5	7,72	480	17,79	0,017	38,73	39,52	2,83	24,85	0,525	246,91	20,00	0,42	39,07	26,09	-4,85	Mg-Ca-HCO ₃	Çakıltaş
S-12	28,0	9,00	490	4,81	0,207	72,15	10,67	1,37	4,81	0,047	355,00	15,00	0,11	8,45	2,05	1,45	Mg-HCO ₃	Magnezit-Serpantin
S-13	16,3	7,97	466	12,30	0,022	50,12	35,42	0,19	5,27	0,157	307,91	14,00	0,14	18,16	15,41	-4,07	Mg-Ca-HCO ₃	Çakıltaş

* S-2 ve S-12 nolu örnekler magnezit madeni çukurunda birikmiş yüzey suyu, S-11 çakıltaş içerisinde açılmış kuyu (60m) suyu, diğerleri kaynaklardan alınan yeraltı sularıdır.

Tablo 4.8 Eskişehir-Sarısu bölgesine ait sularındaki minerallerin doygunluk indeksleri.

Mineral	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13
Antofillit	-12.16	0.70	-11.05	-14.90	-11.09	-0.58	-8.76	-6.46	-10.89	-13.42	-11.18	5.21	-9.64
Antigorit	-23.42	73.83	-15.15	-38.53	-16.42	53.33	-0.82	15.84	-13.44	-30.16	-16.04	109.53	-2.47
Brusit	-4.25	-1.90	-3.95	-4.36	-4.15	-2.64	-3.87	-3.39	-3.97	-4.47	-4.06	-0.84	-3.80
Kalsit	-0.33	0.49	0.28	0.12	0.18	0.33	0.16	0.21	-0.13	0.09	0.19	0.94	0.40
Krizotil	-2.31	3.83	-1.77	-3.22	-1.88	2.49	-0.91	0.15	-1.67	-2.75	-1.84	6.12	-1.00
Dolomit	1.25	3.05	1.75	1.24	1.65	2.72	1.97	2.15	1.57	1.71	1.75	4.19	2.32
Dolomit-dis	-0.32	1.49	0.21	-0.30	0.07	1.18	0.38	0.59	0.01	0.09	0.19	2.67	0.71
Dolomite-ord	1.26	3.06	1.76	1.25	1.66	2.73	1.98	2.16	1.58	1.72	1.76	4.20	2.32
Enstatit	-3.02	-1.11	-2.82	-3.35	-2.88	-1.35	-2.56	-2.19	-2.81	-3.23	-2.86	-0.38	-2.67
Forsterit	-7.53	-3.27	-7.00	-7.96	-7.31	-4.23	-6.71	-5.83	-7.04	-8.01	-7.19	-1.44	-6.76
Gibsit	1.41	0.16	1.47	1.16	1.70	1.39	1.34	1.20	1.33	1.77	1.32	0.85	1.44
Jips	-3.84	-3.72	-2.57	-2.48	-2.95	-3.92	-2.88	-3.37	-3.45	-2.71	-2.30	-3.66	-2.65
Kaolinit	4.06	0.67	3.98	3.11	4.72	4.15	4.06	3.57	3.74	4.76	3.80	1.41	3.89
Magnezit	-0.07	0.92	-0.15	-0.51	-0.19	0.76	0.14	0.30	0.06	-0.07	-0.08	1.64	0.23
Mg-Montmorillonit	3.99	1.28	3.81	2.59	4.70	4.98	4.38	3.92	3.67	4.53	3.77	1.61	3.87
Pirofillit	2.95	-1.33	2.69	1.56	3.68	3.18	3.09	2.40	2.48	3.64	2.61	-1.22	2.55
Kuvars	0.28	-0.17	0.17	0.04	0.33	0.33	0.37	0.24	0.19	0.30	0.24	-0.51	0.19
Saponit-Ca	1.22	6.55	1.75	-0.05	1.95	6.32	2.85	3.71	1.74	0.98	1.71	8.61	2.54
Saponit-Mg	1.38	6.74	1.79	-0.03	2.00	6.51	2.96	3.85	1.89	1.08	1.78	8.84	2.63
Sepiyolit	-4.36	2.31	-4.07	-6.41	-3.62	2.15	-2.18	-1.23	-3.82	-4.79	-3.89	4.13	-2.86
SiO ₂ (am)	-1.04	-1.48	-1.12	-1.25	-1.00	-0.95	-0.97	-1.06	-1.11	-1.07	-1.07	-1.78	-1.17
Talk	0.25	5.48	0.56	-1.14	0.77	5.14	1.82	2.63	0.71	-0.13	0.63	7.07	1.38

4.3.2 Konya-Yunak Bölgesi:

Konya-Yunak bölgesinde lületaşı oluşumları Üçkuyular mevkiinde küçük bir alandaki çakıldaşlarında (yaklaşık 2 km²) gözlenmektedir (Şekil 2.8, Şekil 2.9). Bu sebeple sepiyolit ve paligorskitlerin oluştuğu alanla direk etkileşimli yeraltısuyu bulmak oldukça zordur. Yeraltı ve yüzey suyu akış yönü dikkate alındığında Y-2, Y-3, Y-4 ve Y-12 nolu örnekler oluşumlarla etkileşimde olabilecek sulardır. Çakıldaş ve alüvyonlarda açılmış kuyu suları olan Y-3, 4 ve 12 nolu örnekler pH değeri 7.93 ve 8.17 arasında değişen alkali sulardır (Tablo 4.9). Mg-Ca-HCO₃ tipindeki bu suların Si⁴⁺ içeriği 14.2 ve 22.4 arasında değişirken, Mg²⁺ (28-43 ppm), Ca²⁺ (18-38 ppm) ile en baskın katyonlardır. Bu örneklerin Al³⁺ değeri ortalama 0.016 ppm civarındadır. Sulardan Y-4 hariç diğerleri sepiyolit ve magnezit mineralleriyle dengede olan sulardır (Tablo 4.10).

Neojen yaşlı killi kireçtaşı, tuf, kıltaşı ve çakıldaş aralanmasından oluşan sedimanter kayalardan alınan sulardan Y-13, 14, 16, 17 nolu sular Mg-Ca-HCO₃ tipinde ve Mg²⁺ (ortalama ~ 28 ppm) ve Ca²⁺ (ortalama ~ 33 ppm) iyonları baskın katyonlardır. Bu sularda magnezit minerali dengede bulunurken, sepiyolit doygun değildir. Aynı kayaların farklı noktalarından alınan sularda (Y-5, 6, 8, 9, 18 ve 19 nolu örnekler) Ca²⁺ baskın katyon (ortalama 65 ppm; max: 90, min: 21 ppm) olarak bulunur ve Ca-Mg-HCO₃ ve Ca-HCO₃ tipinde sulardır. Bütün sularda Si⁴⁺ iyonu 17-20 ppm civarında, Al³⁺ iyonu ise yaklaşık 0.020-0.023 ppm konsantrasyonlara sahiptirler. Neojen sedimanter kayalarından alınan sular kalsitle ve kuvarsla dengede, dolomit, gipsit, kaolinit ve saponit minerallerince doygun sulardır.

Serpantinlerden alınan Y-1, 2 ve 15 nolu sularda Mg²⁺ baskın katyon olmasına rağmen Ca²⁺ iyonu konsantrasyonu da oldukça yüksektir. Y-2 ve 15 nolu sular krizotil mineralince doygun, magnezitle dengede iken Y-1 nolu suda her iki mineralde negatif doygunluk indisine sahiptir.

Tablo 4.9 Konya-Yunak bölgesindeki suların alındıkları kayaçlar, kimyasal analiz sonuçları (ppm) ve belirlenen su tipleri.

Örnek No*	T (°C)	pH	Ec (mS/cm)	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Yük	Su Tipi	Litoloji
Y-1	20,2	7,89	398	28,21	0,022	31,89	25,36	25,70	4,74	0,119	201,19	3,75	0,09	8,72	12,26	-10,90	Mg-Ca-HCO ₃	Serpantinit
Y-2	20,6	7,98	463	29,87	0,017	43,34	33,25	1,50	7,09	0,206	204,21	14,71	0,14	27,83	14,57	1,81	Mg-Ca-HCO ₃	Serpantinit
Y-3	20,7	8,08	400	19,61	0,016	39,23	22,14	0,86	6,50	0,177	195,15	8,13	0,15	16,43	18,27	-4,70	Mg-Ca-HCO ₃	Alüvyon
Y-4	19,5	7,93	360	22,37	0,017	28,35	38,84	4,05	10,39	0,288	198,17	8,01	0,28	10,33	15,59	-13,10	Mg-Ca-HCO ₃	Çkt-Alüvyon
Y-5	19,7	7,28	388	36,13	0,022	3,23	80,19	2,90	5,97	0,190	219,31	4,79	0,53	5,14	12,05	-14,16	Ca-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-6	16,3	7,35	498	13,30	0,023	8,07	90,73	0,79	8,37	0,479	222,33	9,72	0,91	16,90	40,30	-24,97	Ca-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-7	18,3	7,80	325	23,69	0,015	37,04	21,74	1,79	1,42	0,117	207,23	1,48	0,04	2,44	9,37	1,02	Mg-Ca-HCO ₃	Şist-Mermer
Y-8	20,5	7,65	444	19,17	0,033	7,57	83,67	2,06	3,54	0,211	234,41	1,95	0,44	6,42	21,50	-5,58	Ca-HCO ₃	Killi kç.
Y-9	18,6	7,80	359	18,24	0,033	16,53	53,31	0,23	2,07	0,162	204,21	1,25	0,17	3,33	17,48	-6,80	Ca-Mg-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-10	16,8	7,61	304	31,37	0,019	38,16	17,22	0,29	1,14	0,059	195,15	0,91	0,08	1,25	6,89	4,90	Mg-Ca-HCO ₃	Şist-Mermer
Y-11	20,5	7,60	458	10,08	0,014	14,58	62,23	8,92	12,57	0,338	209,14	11,87	0,45	13,54	27,14	-19,16	Ca-Mg-HCO ₃	Şist-Mermer
Y-12	22,5	8,17	411	14,20	0,013	39,07	18,41	1,03	6,59	0,182	209,14	10,62	0,12	19,43	12,97	-13,49	Mg-Ca-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-13	18,0	8,11	387	18,95	0,021	37,81	22,11	0,75	8,51	0,201	238,19	4,97	0,23	8,59	11,21	-4,55	Mg-Ca-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-14	21,1	7,99	395	19,41	0,014	33,16	27,59	0,87	9,28	0,264	203,33	6,44	0,23	11,37	13,24	-9,14	Mg-Ca-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-15	20,0	8,12	440	18,88	0,037	43,52	25,46	0,80	7,06	0,273	255,62	5,50	0,18	10,79	14,75	-4,26	Mg-Ca-HCO ₃	Serpantinit
Y-16	18,1	8,03	412	17,07	0,024	25,79	42,43	3,53	9,88	0,293	214,95	7,87	0,30	12,94	19,42	-12,88	Mg-Ca-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-17	18,2	8,02	434	17,63	0,018	26,07	41,84	3,46	10,04	0,291	284,67	7,63	0,24	13,29	13,82	-21,20	Mg-Ca-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-18	18,5	7,56	716	15,96	0,015	38,03	89,96	8,18	5,06	0,275	261,43	31,83	0,15	32,02	87,47	-30,90	Ca-Mg-HCO ₃	Killi kç-Çkt.
Y-19	21,0	7,68	401	25,43	0,029	15,37	68,58	1,27	4,37	0,172	249,81	2,75	0,39	5,20	14,47	-4,20	Ca-Mg-HCO ₃	Killi kç-Çkt.

* Y-3, Y-4 ve Y-12 nolu örnekler çakıltaşı, kumtaşı ve killi kireçtaşlarından oluşan Neojen yaşlı sedimentler kayaçlar içerisinde açılmış kuyu suları, diğer örnekler kaynaklardan alınan yeraltı sularıdır. (kçt: kireçtaşı, çkt: çakıltaşı)

4.3.3 Sivrihisar-İlyaspaşa Bölgesi:

Çalışma alanı Orta Anadolu'da, oldukça kurak bir bölgede bulunmasından dolayı yeraltı suyu bakımından da oldukça fakirdir. Sakarya nehri vadisi boyunca yamaçlarda bulunan kaynaklardan ve 2 farklı yerdeki yüzey sularından örneklemeler yapılmıştır.

Yeraltı ve yüzey suyu akış yönü Sakarya Nehrine ve doğuya doğrudur. Killi dolomitik kayalardan alınan suların (I-1,2,8 ve 9) pH değerleri 8'in üstünde, alkali, Mg-Ca-HCO₃ tipinde sulardır. Bu örneklerin Si içeriği 9.54 ve 23.16 ppm arasında, Mg içeriği 37-60 ppm arasında değişmektedir (Tablo 4.11).

Sakarya formasyonunun alt seviyelerini oluşturan jips kristalleri içeren killi karbonatlı kayalar ve dolomit ardalanmasıyla etkileşimli olan sulara HCO₃'le birlikte SO₄ baskın olarak bulunan anyonlardır. Örneklerin Ca değerleri bölgedeki sulardaki en yüksek seviyeye ulaşır.

Çalışma alanındaki suların geneli alkali nitelikli sulardır (pH=7.17-8.11). Ca baskın olan katyon olarak görünürken Mg, Na ve K'da önemli miktarda sulara bulunur. Katyonlardan Na, K ve anyonlardan Cl kolay çözünmesi ve bölgedeki evaporitik kayalarda bulunmalarından dolayı sulara yüksek miktarlarda bulunurlar. Yüzey suları olan I-4 ve 12 nolu örnekler de Ca ve bikarbonat miktarı oldukça yüksektir.

İlyaspaşa bölgesindeki suların çoğu gipsit, kaolinit, kuvars, Mg-montmorillonit, saponit ve dolomit minerallerince doymuş, magnezit ve kalsitle dengede olan sulardır. Örneklerden I-1, 2, 7 ve 8 nolu sular sepiyolit minerali bakımından doymuş olan örneklerdir. I-4 ve 9 nolu sularsa sepiyolit ile dengeye oldukça yakın konumdadır (Tablo 4.12).

Tablo 4.11 Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesindeki suların alındıkları kayalar, kimyasal analiz sonuçları (ppm) ve belirlenen su tipleri.

Örnek No*	T (°C)	pH	Ec (mS/cm)	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Yük	Su Tipi	Litoloji
I-1	24,5	8,11	355	12,91	0,038	46,48	11,67	1,57	4,98	0,916	195,15	5,30	1,55	8,87	15,81	-0,35	Mg-HCO ₃	Killi Dolomit
I-2	21,3	8,02	388	23,16	0,017	37,22	24,80	2,06	13,38	1,509	155,99	11,34	1,76	24,86	25,76	-3,43	Mg-Ca-HCO ₃	Killi Dolomit
I-3	24,1	7,63	380	13,39	0,025	10,68	58,69	0,85	13,94	0,341	195,19	7,90	0,32	8,48	15,86	-3,33	Ca-Mg-HCO ₃	Kireçtaşı
I-4	23,7	7,94	923	12,31	0,022	50,86	115,40	4,43	35,38	2,305	282,72	27,86	0,71	280,37	4,38	0,27	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Jipsli-Killi Dolomit
I-5	23,0	7,17	940	17,09	0,013	47,73	114,20	4,67	42,13	4,392	343,12	33,54	1,03	244,80	4,44	-1,63	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	Çörtlü kireçtaşı
I-6	24,2	7,36	568	9,08	0,013	28,84	75,93	1,37	11,12	0,355	249,51	5,40	0,19	73,49	11,82	0,62	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	Kireçtaşı
I-7	24,1	8,06	383	12,97	0,028	38,72	24,15	1,59	4,57	1,495	183,07	4,89	1,23	12,06	15,47	1,37	Mg-Ca-HCO ₃	Jipsli-Killi Dolomit
I-8	22,1	8,10	490	10,69	0,024	60,98	16,61	2,17	5,79	1,352	285,74	4,40	1,62	9,29	5,71	6,40	Mg-HCO ₃	Killi Dolomit
I-9	21,5	8,01	376	9,54	0,015	44,13	11,20	1,53	4,75	0,894	203,33	6,45	1,61	9,67	16,85	5,71	Mg-HCO ₃	Killi Dolomit
I-10	23,2	7,35	790	10,47	0,012	45,37	100,35	3,03	27,94	1,290	363,10	32,74	0,77	155,68	7,47	-3,25	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	Kireçtaşı
I-11	22,5	8,03	367	9,82	0,018	9,93	53,25	0,78	13,31	0,316	190,52	9,22	0,28	9,22	15,62	-7,28	Ca-Mg-HCO ₃	Killi Kireçtaşı
I-12	17,5	7,40	956	7,54	0,014	50,93	117,40	3,96	38,54	1,998	325,33	42,86	0,72	287,21	4,39	-4,34	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Jipsli Kireçtaşı
I-13	24,5	7,50	930	9,64	0,020	52,68	110,26	2,86	45,45	2,002	330,95	49,02	0,71	285,33	10,47	-7,09	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Jipsli-Killi Kireçtaşı

* I-4 ve I-12 nolu örnekler yüzey suları, diğer örnekler yeraltı sularıdır.

Tablo 4.12 Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesine ait sulardaki minerallerin doygunluk indeksleri.

Mineral	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13
Antofillit	-2.61	-3.45	-13.71	-6.06	-15.99	-16.14	-3.95	-3.38	-6.05	-15.07	-9.87	-17.01	-12.75
Antigorit	38.91	27.68	-37.61	15.65	-55.52	-50.80	29.66	35.22	17.94	-44.75	-8.51	-55.43	-28.08
Brusit	-2.97	-3.47	-4.59	-3.46	-5.07	-4.75	-3.18	-3.05	-3.39	-4.69	-3.93	-4.96	-4.28
Kalsit	0.02	0.11	0.25	0.86	0.18	0.15	0.25	0.26	-0.12	0.35	0.57	0.30	0.48
Krizotil	1.59	0.84	-3.20	0.13	-4.34	-4.00	1.00	1.35	0.28	-3.64	-1.37	-4.32	-2.59
Dolomit	2.03	1.77	1.16	2.73	1.34	1.27	2.11	2.48	1.74	1.74	1.80	1.58	2.02
Dolomit-dis	0.49	0.21	-0.38	1.18	-0.21	-0.27	0.56	0.92	0.17	0.19	0.24	-0.01	0.47
Dolomite-ord	2.04	1.78	1.17	2.73	1.35	1.28	2.11	2.49	1.74	1.75	1.81	1.59	2.02
Enstatit	-1.64	-1.83	-3.23	-2.14	-3.58	-3.56	-1.84	-1.76	-2.14	-3.42	-2.68	-3.73	-3.07
Forsterit	-4.86	-5.56	-8.07	-5.85	-8.90	-8.55	-5.26	-5.07	-5.80	-8.36	-6.86	-8.97	-7.60
Gibsit	1.16	1.05	1.46	1.11	1.60	1.41	1.10	1.08	0.99	1.42	1.01	1.69	1.45
Jips	-3.46	-2.68	-2.73	-1.16	-1.22	-1.78	-3.01	-3.34	-3.44	-1.43	-2.73	-1.15	-1.18
Kaolinit	3.75	4.14	4.40	3.64	4.94	3.97	3.64	3.50	3.26	4.14	3.28	4.60	4.08
Magnezit	0.39	0.02	-0.72	0.24	-0.47	-0.51	0.22	0.58	0.21	-0.25	-0.41	-0.39	-0.10
Mg-Montmorillonit	4.56	5.39	4.37	4.22	4.89	3.54	4.39	4.24	3.78	3.90	3.52	4.10	3.90
Pirofillit	2.85	3.84	3.55	2.72	4.34	2.78	2.75	2.51	2.19	3.10	2.20	3.46	2.93
Kuvars	0.36	0.68	0.39	0.36	0.52	0.22	0.37	0.33	0.29	0.30	0.29	0.28	0.24
Saponit-Ca	5.35	5.10	0.67	3.96	-0.33	-0.51	4.80	5.04	3.82	0.00	2.29	-0.64	1.01
Saponit-Mg	5.53	5.21	0.62	3.98	-0.33	-0.50	4.92	5.21	3.99	0.01	2.24	-0.64	1.04
Sepiyolit	1.06	1.17	-5.22	-0.88	-6.29	-6.86	0.33	0.67	-0.87	-6.09	-3.11	-6.99	-4.91
SiO ₂ (am)	-0.93	-0.63	-0.90	-0.93	-0.78	-1.07	-0.92	-0.98	-1.02	-1.00	-1.02	-1.06	-1.05
Talk	4.30	4.20	-0.43	2.84	-1.31	-1.57	3.74	4.01	2.86	-1.04	1.19	-1.75	-0.11

4.3.4 Sivas-Çetinkaya Bölgesi:

Neojen yaşlı altta killi karbonatlı kayalardan, üstte dolomitik kireçtaşı ve dolomitlerden oluşan Çetinkaya havzasındaki yeraltısuları kimyasal olarak fazla değişim göstermezler ve hepsi Ca-Mg-HCO₃ tipinde, alkali sulardır (Tablo 4.13). Yeraltısularının pH değeri 7.32 ve 7.99 arasında değişirken, yüzey sularında pH daha yüksek 8.06 ve 8.48 arasında değişir. Yeraltısularının Si içeriği diğer çalışma alanlarındaki sulardan daha düşük değerlere sahip, 4 ve 7,74 ppm arasında değişir. Buna karşın Al içeriği C-7, 9 ve 10 nolu örneklerde oldukça yüksek olarak 0.22 ve 0.33 ppm değerinde bulunur. Yüzey suyu olan C-5 nolu örnekte 0.5 ppm değeriyle sulara çözülmüş Al için oldukça yüksek bir değere ulaşır. Sulardaki Mg miktarı 10 ve 75 ppm arasında değişirken örneklerin genelinde 20-30 ppm civarındadır. Ca genelde bölgedeki sularında yaklaşık 40-60 ppm değerlerinde bulunur. C-12 nolu yüzey suyu haricinde sulardaki K ve Na miktarları 1-2 ppm civarındadır.

Sularda baskın olan anyon HCO₃ 180-330 ppm aralığında bulunurken, diğer anyonlar bolluk sıralarına göre SO₄, NO₃, Cl ve F olarak örneklerde daha az miktarlarda bulunurlar.

Sivas-Çetinkaya bölgesindeki sulara hesaplanan minerallerin doygunluk indisleri Tablo 4.14'de verilmiştir. Bölgedeki sular karbonat mineralleriyle dengede ve/ veya doygun olarak görünmektedir. Yeraltı suları kalsit mineraliyle doygun ve dengede, dolomit mineraliyle doygun, magnezit mineraliyle dengeye oldukça yakın olan sulardır. Kuvars minerali sularında doygun iken amorf silika doygunluk sınırının altındadır. Antigorit, brusit, enstatit, forsterit ve jips bölgedeki sulara doygun olmayan diğer minerallerdir. Krizotil yeraltısularında genelde doygun değilken, yüzey sularında doygunur. Gibsit, kaolinit, Mg-montmorillonit, Ca ve Mg-saponit bütün sulara doygun olan fazlardır. Sepiyolit minerali bütün sulara doygun değildir fakat doygunluk indisi dengeye yakın (yaklaşık -1) değerlere sahiptir.

Tablo 4.13 Sivas-Çetinkaya bölgesindeki suların alındıkları kayalar, kimyasal analiz sonuçları (ppm) ve belirlenen su tipleri.

Örnek No*	T (°C)	pH	Ec (mS/cm)	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Yük	Su Tipi	Litoloji
C-1	14,8	7,99	313	3,99	0,028	19,39	40,79	0,15	0,65	0,223	180,10	0,94	0,06	1,89	9,43	-0,34	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-2	17,5	7,89	370	4,29	0,033	20,28	49,60	0,06	0,76	0,190	206,24	0,98	0,09	6,94	17,67	-7,22	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-3	21,2	8,06	469	7,35	0,183	22,79	61,62	0,99	1,48	0,506	273,05	3,00	0,11	13,41	1,99	0,88	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-4	16,2	7,99	312	4,37	0,021	15,86	41,22	0,18	0,89	0,216	191,71	1,06	0,07	2,90	9,38	-6,96	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-5	20,5	8,15	433	13,47	0,499	10,39	63,33	0,61	12,15	0,510	179,76	3,01	0,34	7,07	12,35	10,92	Ca- HCO ₃	Killi kçt-Marm
C-6	17	7,82	447	6,31	0,085	25,73	50,18	1,33	5,96	1,783	255,62	1,84	0,37	5,64	5,96	1,66	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-7	20,1	8,34	332	6,24	0,326	15,42	42,52	0,32	1,02	0,223	188,81	0,95	0,07	3,76	10,91	-7,02	Ca-Mg-HCO ₃	Killi kçt
C-8	18,5	7,88	352	5,84	0,148	10,25	60,17	0,26	0,94	0,176	190,10	4,00	0,09	9,00	2,56	8,86	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-9	21,2	8,32	340	4,81	0,223	19,22	42,67	1,22	1,31	0,275	133,62	1,52	0,05	4,68	19,21	1,75	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-10	17,8	7,65	384	6,27	0,228	14,71	59,73	0,10	1,13	0,217	197,52	0,87	0,09	2,957	6,40	6,22	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-11	28	8,48	396	7,65	0,087	30,16	43,34	1,83	3,50	0,590	237,86	5,00	0,16	15,32	0,54	11,63	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.
C-12	23,1	8,48	830	8,07	0,110	74,28	63,30	3,15	41,56	3,496	334,05	11,13	0,64	244,09	1,66	1,21	Mg-Ca-HCO ₃ -SO ₄	Marm-Killi kçt.
C-13	17,4	7,88	313	9,19	0,015	16,89	40,78	0,20	4,16	0,214	180,91	1,84	0,20	12,98	15,41	-12,5	Ca-Mg-HCO ₃	Serpantinit
C-14	18,3	7,69	490	7,74	0,015	24,16	47,66	0,06	9,09	0,505	197,86	4,45	0,91	15,03	31,79	-24,6	Ca-Mg-HCO ₃	Marm-Killi kçt.

* C-3, C-5, C-11 ve C-12 nolu örnekler yüzey suları, diğer örnekler kaynaklardan alınan yeraltı sularıdır. (kçt: kireçtaşı)

Tablo 4.14 Sivas-Çetinkaya bölgesine ait sulardaki minerallerin doygunluk indeksleri.

Mineral	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
Antofillit	-13.65	-13.96	-8.42	-13.54	-7.54	-13.07	-5.59	-14.76	-5.50	-16.84	0.50	0.96	-11.71	-13.79
Antigorit	-26.75	-29.36	4.01	-26.70	4.55	-26.80	25.08	-37.59	28.15	-52.52	65.37	67.82	-20.77	-33.49
Brusit	-4.23	-4.24	-3.61	-4.22	-3.80	-4.32	-3.07	-4.48	-2.87	-4.83	-2.14	-2.25	-4.29	-4.49
Kalsit	0.29	0.36	0.77	0.34	0.69	0.37	0.77	0.42	0.64	0.19	1.06	1.16	0.24	0.14
Krizotil	-2.50	-2.66	-0.58	-2.50	-0.58	-2.52	0.75	-3.18	0.97	-4.12	3.29	3.41	-2.16	-2.94
Dolomit	1.60	1.69	2.49	1.62	1.97	1.81	2.50	1.44	2.33	1.14	3.39	3.77	1.48	1.36
Dolomit-dis	-0.02	0.09	0.93	0.02	0.40	0.21	0.95	-0.15	0.79	-0.45	1.88	2.22	-0.12	-0.22
Dolomite-ord	1.61	1.70	2.50	1.63	1.98	1.81	2.51	1.45	2.34	1.15	3.40	3.78	1.49	1.37
Enstatit	-3.23	-3.26	-2.47	-3.21	-2.38	-3.16	-2.03	-3.38	-1.99	-3.69	-1.13	-1.11	-2.98	-3.26
Forsterit	-7.77	-7.78	-6.34	-7.73	-6.45	-7.77	-5.36	-8.14	-5.10	-8.80	-3.48	-3.62	-7.57	-8.03
Gibsit	1.60	1.64	2.04	1.41	2.43	2.14	1.94	2.25	1.70	2.69	0.96	1.31	1.31	1.44
Jips	-3.52	-2.91	-2.56	-3.33	-2.78	-3.01	-3.21	-2.68	-3.12	-3.18	-2.68	-1.49	-2.67	-2.60
Kaolinit	3.96	4.00	5.14	3.60	6.45	5.35	4.71	5.46	3.93	6.42	2.72	3.66	4.00	4.09
Magnezit	-0.38	-0.34	0.08	-0.40	-0.37	-0.24	0.09	-0.65	0.07	-0.72	0.73	0.97	-0.44	-0.44
Mg-Montmorillonit	3.42	3.38	5.00	3.15	6.64	4.89	4.64	4.75	3.72	5.48	3.35	4.41	4.12	3.90
Pirofillit	2.36	2.37	3.85	2.03	5.71	4.07	3.21	4.07	2.14	5.11	1.21	2.37	3.03	2.95
Kuvars	0.06	0.04	0.19	0.07	0.46	0.21	0.07	0.15	-0.08	0.19	0.04	0.18	0.36	0.27
Saponit-Ca	0.90	0.71	3.26	0.86	3.88	1.28	4.45	0.59	4.34	-0.21	6.69	7.13	1.63	0.69
Saponit-Mg	0.91	0.71	3.27	0.86	3.82	1.30	4.46	0.53	4.36	-0.24	6.75	7.22	1.64	0.72
Sepiyolit	-5.26	-5.59	-2.37	-5.25	-1.44	-4.81	-1.00	-5.94	-1.26	-7.02	2.18	2.90	-3.83	-5.19
SiO ₂ (am)	-1.30	-1.31	-1.13	-1.29	-0.86	-1.14	-1.23	-1.19	-1.37	-1.15	-1.22	-1.12	-0.98	-1.06
Talk	-0.37	-0.58	1.79	-0.35	2.34	-0.09	2.89	-0.89	2.79	-1.73	5.34	5.76	0.57	-0.39

4.3.5 Malatya Hekimhan Bölgesi:

Hekimhan havzası, çalışma alanları içerisinde denizel ortamda oluşan tek havzadır. Geniş alanlarda killi kireçtaşları, marn ve evaporitik kayalardan oluşan kalın sedimanter istifler oluşturur. Bu sebeple bölgedeki sulara baskın olan katyon Ca'dur (50-110 ppm). Sular genelde Ca-Mg-HCO₃ tipinde, alkali sular olarak bulunur (Tablo 4.15). Jipsli marnlarla etkileşimli olan sulara SO₄ miktarı artar ve su tipi Ca-Mg-HCO₃-SO₄ tipine dönüşür. Örneklerdeki Si miktarı genel olarak düşük 7-12 ppm civarında bulunurken en yüksek 21 ppm olarak ölçülmüştür. pH değerleri 7.3-8.1 arasında değişir. Mg katyonu Ca'dan sonra en baskın katyondur. Sulardaki içeriği 6 ile 38 ppm arasında değişirken, örneklerin çoğunda 20-25 ppm değerine sahiptir.

Bölgedeki sulara HCO₃ en bol bulunan anyon iken (ortalama 200 ppm), SO₄, H-1, 2, 5, 6, 9, 10 ve 16 nolu örneklerde yüksek miktarlarda bulunur. Yağca formasyonun jips mineralince baskın evaporitik kayalarıyla etkileşimde oldu bu sulara Mg oranı da diğer sulardan yüksektir. Yine bu sulara Na ve K katyonları, diğer sulara oranla en yüksek miktarlara ulaşır.

Bölgedeki suların hesaplanan minerallerin doygunluk indisleri Tablo 4.16'da verilmiştir. Bu tabloya göre, Bölgedeki sular dolomitce doygun, kalsit mineraliyle dengede, magnezitce doygun olmayan sulardır. Diğer çalışma alanlarından farklı olarak, Mg-saponit dengeye çok yakın doygunluk indisi değerlerine sahip, doygun olmayan faz olarak görülür. Kuvars minerali sularla dengededir. Gibsit, kaolinit, pirofillit ve Mg-montmorillonit sulara doygun olan fazlardır. Jips minerali Yağca formasyonu içerisinde ekonomik yataklar oluşturacak kadar bol bulunmasına ve sulara yüksek Ca ve SO₄ bulunmasına karşın, bölgedeki bütün sulara doygun olmayan, yani çözünen mineral olarak bulunmaktadır.

Tablo 4.15 Malatya-Hekimhan bölgesindeki suların alındıkları kayaçlar, kimyasal analiz sonuçları (ppm) ve belirlenen su tipleri.

Örnek No*	T (°C)	pH	Ec (mS/cm)	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Yük	Su Tipi	Litoloji
H-1	16,8	7,55	727	17,89	0,025	27,39	88,18	2,39	30,09	1,57	255,55	8,12	0,29	135,22	6,21	6,59	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	Killi çet.
H-2	16,7	7,32	802	17,34	0,024	31,95	111,30	3,53	15,08	4,02	198,17	7,32	0,29	255,32	0,63	6,48	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Killi çet.
H-3	19,1	7,44	436	21,28	0,020	10,50	71,35	1,67	10,30	0,44	240,45	4,10	0,15	15,04	1,52	6,80	Ca-HCO ₃	Killi çet.
H-4	17,4	7,54	473	9,95	0,012	29,10	52,55	1,07	8,66	5,64	192,13	3,07	0,93	78,41	5,87	2,42	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	Kireçtaşı
H-5	23,6	8,1	821	16,93	0,034	37,73	111,70	3,87	18,12	2,19	177,03	6,11	0,00	276,00	1,21	8,48	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Jipsli Marn
H-6	13,9	7,32	652	8,28	0,014	25,25	99,01	0,62	2,47	1,67	225,35	3,21	0,20	120,45	13,59	-2,52	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	Marn
H-7	13	8,18	318	3,31	0,022	12,95	45,13	0,42	0,82	0,22	183,00	5,12	0,09	9,320	6,23	-3,58	Ca-Mg-HCO ₃	Killi çet.
H-8	15	7,37	630	7,57	0,014	30,50	79,80	2,38	4,77	0,98	310,81	5,12	0,19	56,76	18,77	-7,14	Ca-Mg-HCO ₃	Killi çet.
H-9	15,8	7,71	474	7,13	0,473	23,92	59,01	1,68	5,38	0,73	238,19	3,49	0,14	43,427	7,71	-2,02	Ca-Mg-HCO ₃	Marn
H-10	20,5	8,08	605	5,57	0,118	28,42	78,72	1,31	6,24	2,87	168,48	3,43	0,24	174,04	4,54	-1,43	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Killi çet.
H-11	14,8	7,34	480	6,87	0,019	15,69	80,78	0,70	3,09	0,86	270,14	1,91	0,26	23,25	6,95	0,21	Ca-Mg-HCO ₃	Killi çet.
H-13	16,5	7,27	456	9,58	0,017	5,56	84,02	0,17	3,88	0,38	159,76	3,03	0,07	8,88	34,25	-5,04	Ca-HCO ₃	Killi çet.
H-14	16,1	7,73	629	12,76	0,021	9,47	109,58	0,26	6,24	0,57	229,48	5,31	0,08	10,57	36,79	-1,71	Ca-HCO ₃	Killi çet.
H-15	20,3	7,62	340	3,81	0,012	5,44	58,07	0,16	8,74	0,08	188,81	1,34	0,13	22,55	5,13	-3,25	Ca-HCO ₃	Kumtaşı çet
H-16	18,3	7,6	609	8,37	0,027	30,75	79,77	2,17	13,74	1,84	273,05	9,90	0,24	137,25	9,71	-7,82	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	Killi çet.
H-17	22,1	7,54	464	6,77	0,184	17,22	59,59	1,09	17,22	0,90	214,95	2,26	0,29	28,52	15,59	-1,00	Ca-Mg-HCO ₃	Killi çet.
H-18	17	7,45	502	8,57	0,027	17,27	73,49	1,59	9,38	1,07	226,57	4,33	0,37	11,50	25,69	-3,24	Ca-Mg-HCO ₃	Killi çet.
H-19	24,2	7,48	508	9,92	0,013	28,04	50,55	0,46	10,88	0,96	267,24	3,12	0,61	21,34	15,20	-6,30	Ca-Mg-HCO ₃	Killi çet.
H-20	25,1	7,65	523	18,05	0,010	28,18	62,64	2,21	10,39	0,31	319,52	4,30	0,19	9,342	2,55	1,92	Ca-Mg-HCO ₃	Marn
H-21	18,2	7,93	291	21,70	0,013	11,41	34,43	3,99	9,57	0,17	150,05	6,00	0,05	12,20	1,27	23,63	Ca-Mg-HCO ₃	Marn
H-22	18,7	7,84	353	20,45	0,016	11,26	40,52	3,07	9,60	0,22	157,52	3,49	0,17	11,65	7,54	-9,14	Ca-Mg-HCO ₃	Marn

* H-5 ve H-10 nolu örnekler yüzey suları, H-16 nolu örnek kuyu suyu ve diğer örnekler kaynaklardan alınan yeraltı sularıdır.

Tablo 4.16 Malatya-Hekimhan bölgesine ait sulardaki minerallerin doygunluk indeksleri.

Mineral	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-13	H-14	H-15	H-16	H-17	H-18	H-19	H-20	H-21	H-22
Antofillit	-16.2	-19.3	-18.9	-17.7	-6.3	-23.1	-16.6	-21.7	-17.5	-11.6	-24.5	-26.7	-17.9	-23.9	-17.8	-19.2	-21.8	-16.6	-11.9	-11.8	-13.2
Antigorit	-50.9	-72.2	-70.8	-56.2	18.5	-91.4	-34.8	-80.9	-51.5	-9.5	-98.2	-117	-59.7	-89.8	-51.9	-62.3	-77.6	-48.3	-21.3	-22.4	-31.4
Brusit	-4.91	-5.35	-5.32	-4.83	-3.27	-5.60	-4.16	-5.32	-4.67	-3.59	-5.66	-6.11	-5.01	-5.16	-4.66	-4.71	-5.24	-4.49	-4.09	-4.34	-4.50
Kalsit	0.28	0.01	0.16	-0.03	0.81	0.01	0.49	0.13	0.26	0.62	0.08	-0.16	0.53	0.18	0.33	0.16	0.10	0.15	0.50	0.14	0.15
Krizotil	-4.04	-5.38	-5.29	-4.34	0.33	-6.55	-2.97	-5.89	-4.04	-1.38	-6.96	-8.16	-4.58	-6.38	-4.06	-4.68	-5.67	-3.82	-2.16	-2.27	-2.83
Dolomit	1.39	0.80	0.85	1.04	2.52	0.75	1.78	1.19	1.48	2.16	0.79	-0.15	1.35	0.70	1.61	1.17	0.94	1.44	2.05	1.17	1.10
Dolomit-dis	-0.21	-0.80	-0.73	-0.56	0.97	-0.87	0.15	-0.42	-0.13	0.59	-0.83	-1.75	-0.25	-0.88	0.02	-0.39	-0.66	-0.10	0.52	-0.42	-0.48
Dolomite-ord	1.40	0.81	0.86	1.05	2.52	0.76	1.79	1.20	1.48	2.17	0.80	-0.14	1.36	0.70	1.62	1.17	0.95	1.45	2.06	1.18	1.11
Enstatit	-3.62	-4.07	-4.00	-3.80	-2.14	-4.59	-3.53	-4.37	-3.76	-2.88	-4.75	-5.09	-3.86	-4.61	-3.73	-3.95	-4.27	-3.59	-2.95	-3.00	-3.19
Forsterit	-8.8	-9.7	-9.6	-8.9	-5.6	-10.5	-8.0	-10.0	-8.7	-6.7	-10.7	-11.5	-9.1	-10.0	-8.6	-8.9	-9.8	-8.3	-7.2	-7.6	-7.9
Gibsit	1.86	2.04	1.76	1.52	1.15	1.93	1.41	1.84	2.81	1.86	2.01	1.95	1.65	1.32	1.78	2.50	1.97	1.31	0.99	1.17	1.32
Jips	-1.49	-1.16	-2.41	-1.88	-1.14	-1.48	-2.79	-1.88	-2.07	-1.41	-2.21	-2.58	-2.44	-2.29	-1.52	-2.23	-2.55	-2.45	-2.73	-2.76	-2.72
Kaolinit	5.04	5.38	4.92	3.84	3.34	4.62	2.80	4.33	6.18	3.90	4.59	4.69	4.36	2.51	4.16	5.29	4.63	3.17	3.04	3.78	4.01
Magnezit	-0.56	-0.88	-0.97	-0.60	0.07	-0.95	-0.41	-0.63	-0.47	-0.12	-0.98	-1.66	-0.86	-1.13	-0.39	-0.64	-0.84	-0.34	-0.07	-0.64	-0.71
Mg-Montmorillonit	4.63	4.67	4.39	3.05	3.62	3.33	1.63	3.07	4.83	2.95	3.03	3.13	3.71	0.65	3.18	3.69	3.37	2.32	2.97	3.98	4.01
Pirofillit	4.01	4.33	3.96	2.28	2.03	3.03	0.44	2.62	4.39	1.73	2.81	3.13	3.07	0.02	2.43	3.25	2.96	1.40	1.76	2.87	3.03
Kuvars	0.34	0.33	0.37	0.07	0.17	0.07	-0.31	0.01	-0.04	-0.25	-0.03	0.08	0.21	-0.41	-0.02	-0.19	0.02	-0.07	0.17	0.39	0.36
Saponit-Ca	-0.18	-1.54	-1.44	-1.07	3.91	-3.20	-0.19	-2.66	-0.47	1.69	-3.75	-4.80	-0.93	-3.91	-0.81	-1.49	-2.35	-0.83	1.20	1.53	0.95
Saponit-Mg	-0.20	-1.57	-1.51	-1.05	3.91	-3.24	-0.22	-2.67	-0.47	1.69	-3.80	-4.93	-1.04	-4.01	-0.82	-1.50	-2.39	-0.79	1.23	1.52	0.93
Sepiyolit	-6.41	-8.22	-8.02	-7.71	-1.24	-10.6	-7.09	-9.95	-7.65	-4.87	-11.5	-12.8	-7.55	-12.6	-7.67	-9.12	-9.66	-7.58	-4.58	-3.89	-4.76
SiO ₂ (am)	-1.01	-1.02	-0.96	-1.27	-1.13	-1.30	-1.69	-1.36	-1.40	-1.57	-1.40	-1.28	-1.15	-1.73	-1.36	-1.50	-1.33	-1.36	-1.11	-0.95	-0.98
Talk	-1.35	-2.71	-2.55	-2.19	2.66	-4.39	-1.57	-3.86	-2.10	0.13	-5.01	-6.00	-2.15	-5.19	-2.10	-3.07	-3.63	-1.97	0.17	0.52	-0.11

4.3 Duraylı izotop jeokimyası

4.3.1. Giriş

Çalışma alanlarındaki konumlarına, mineralojik ve jeokimyasal analizler sonuçlarına göre seçilen saf ve saflaştırılmış kil fazlarında oksijen ve hidrojen analizleri, karbonat minerallerinde ise oksijen ve karbon izotop analizleri yapılmıştır. Sepiyolit ve paligorskit oluşumlarıyla ilişkili yeraltısuyu örneklerinde ise oksijen ve hidrojen analizleri yaptırılmıştır. Analizler Dr. Z. Sharp ve ekibi tarafından New Mexico Üniversitesi duraylı izotop laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin oksijen ve hidrojen izotop analizleri Sharp (1990) ve Sharp, Atudorei ve Durakiewicz (2001) tarafından tanımlanan yöntemlerle Finnigan Mat Delta XL Plus kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

Kil minerallerinde, yapılarında su ve hidroksil içermelerinden dolayı oksijen izotop analizleri oldukça zor gerçekleştirilmekte ve her zaman da geçerli sonuçlar alınamamaktadır. Bu yüzden literatürde killerde yapılan izotop çalışmaları oldukça kısıtlıdır. Oksijen izotop analizlerinde florinleme yöntemi kullanılmış, örnekler önce yaklaşık 1000 °C'de ısıtılarak yapılarındaki su ve hidroksiller ayrıştırılmıştır. Ölçümler minerallerin yapısal oksijenleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

4.3.2 Duraylı (Kararlı) İzotoplar

Bir elementin atom numarası aynı (Z), atomik kütlesi (A) farklı olan atomları o elementin izotoplarını oluşturur. Çekirdekdeki protonların sayısı elementin atom numarasını (Z) ve proton sayısı (Z) ile nötron sayısının (N) toplamı elementin atomik kütlesini (A) verir ($A=Z+N$). Nötr bir atomda, proton sayısına eşit sayıda elektron bulunur.

İzotoplar, Radyoaktif izotoplar ve Duraylı (Kararlı) izotoplar olarak ana iki gruba ayrılır. Radyoaktif izotoplar, radyoaktif bozuşma yoluyla başka bir elemente dönüşen izotoplardır. Duraylı izotoplar, radyoaktif bozuşma göstermeyen izotoplardır.

İzotoplar, jeolojide iki temel uygulama alanına sahiptir: Jeokronoloji ve Jeokimya. Jeokimyasal uygulamalar, yerkürenin evrimi, magmatik kayaçların oluşumları ve gelişimleri, akışkan-mineral etkileşimi, jeotermal akışkanların kökenleri ve bunun gibi çeşitli jeolojik süreçlerin irdelenmesinde izotopların iz sürücü parametreler olarak kullanımını içermektedir (Güleç ve Mutlu, 2006; Hoefs, 1997).

Atomik kütlesi 40'dan daha küçük olan atomların farklı izotopları, çeşitli fiziko-kimyasal süreçler sırasında, birbirlerinden ayrılabilir. Bu ayrılma, İzotop Ayrışması (Isotope Fractionation) olarak isimlendirilmektedir ve Ayrışma Faktörü denilen bir katsayı ile ifade edilir:

$$\alpha = R_A/R_B$$

α = ayrışma faktörü,

R_A = A bileşenindeki ağır izotop / hafif izotop oranı,

R_B = B bileşenindeki ağır izotop / hafif izotop oranıdır.

Delta değeri:

Jeolojik malzemelerdeki duraylı izotop bileşimleri, belli bir standardın bileşiminden olan sapmalar şeklinde, δ (delta) parametresi ile ifade edilir:

$$\delta \text{ ağır izotop (\%)} = \frac{(\text{ağır izotop / hafif izotop})_{\text{örnek}} - (\text{ağır izotop / hafif izotop})_{\text{standart}}}{(\text{ağır izotop / hafif izotop})_{\text{standart}}} \times 10^3$$

veya,

$$\delta \text{ ağır izotop (\%)} = \left[\frac{(\text{ağır izotop / hafif izotop})_{\text{örnek}}}{(\text{ağır izotop / hafif izotop})_{\text{standart}}} - 1 \right] \times 10^3$$

Farklı izotoplar için farklı standartlar kullanılmaktadır. Jeolojik malzemenin (bir başka deyişle, analiz edilen örneğin) negatif delta parametresine sahip olması, malzemenin standart malzemeye oranla ağır izotop açısından fakir olduğunu, pozitif delta parametresine sahip olması ise ağır izotop açısından (standart malzemeye oranla) zengin olduğunu göstermektedir.

İzotop alış-veriş tepkimelerinde, A ve B bileşenlerine ait izotop bileşimleri δ parametresi cinsinden ifade edildiğinde, ayrışma faktörü,

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{10^3 + \delta A}{10^3 + \delta B} \quad \text{şeklinde ifade edilebilmektedir.}$$

İzotop ayrışması sırasında iki farklı faza ait izotop bileşimleri arasındaki fark, Δ_{A-B} parametresi ile gösterilmektedir:

$$\Delta_{A-B} = \delta A - \delta B$$

4.3.3 Hidrojen- ve Oksijen-İzotopları

Hidrojen elementinin, doğada, 2 adet duraylı (^1H = Hidrojen ve ^2H = D = Döteryum) ve 1 adet radyoaktif (^3H = Tritiyum) izotopu mevcuttur. Oksijen elementinin doğal olarak bulunan duraylı izotopları ise ^{16}O , ^{17}O ve ^{18}O izotoplarıdır.

Yeraltı suyu, kayaç veya mineral gibi jeolojik malzemelerde yürütülen H- ve O- izotop analizleri, H/D ve $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ oranlarının ölçümü kullanılmaktadır. Diğer oksijen izotoplarına oranla ^{17}O izotopunun doğadaki derişiminin çok küçük olması nedeniyle kullanılmamaktadır.

Jeokimyasal uygulamalarda duraylı oksijen ve hidrojen izotop bileşimleri, referans standard bileşimlerinden olan sapmalar şeklinde, delta parametresi ile ifade edilmektedir. Referans olarak kullanılan standart ise Standart Ortalama Okyanus Suyu (Standart Mean Ocean Water, SMOW) bileşimidir.

$$\delta D (\text{‰}) = \frac{(D / H)_{\text{sample}} - (D / H)_{\text{SMOW}}}{(D / H)_{\text{SMOW}}} \times 10^3$$

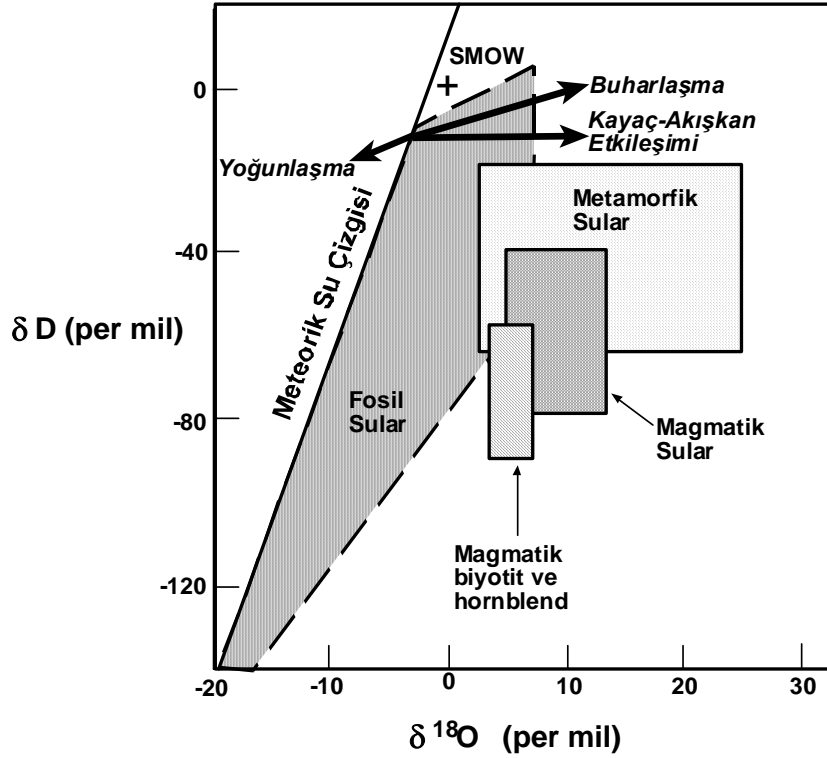
$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \frac{(^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_{\text{sample}} - (^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \times 10^3$$

Oksijenin 3, hidrojenin ise 2 adet duraylı izotopunun var olması nedeniyle, su molekülleri çeşitli izotopik konfigürasyonlara sahip olabilmektedir (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , HD^{17}O , HD^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O gibi). Suyun farklı izotopik moleküllerinin buhar basıncı, izotopların kütleleri ile ters orantılıdır. Örneğin, H_2^{16}O molekülü, D_2^{18}O molekülüne oranla daha yüksek buhar basıncına sahiptir. Bu nedenle, suyun buharlaşması sürecinde buhar fazı hafif izotoplarca (H ve ^{16}O) zenginleşirken, ağır izotoplar (D, ^{18}O) geriye kalan artık sıvı fazında derişmektedir (Güleç ve Mutlu, 2006; Hoefs, 1997), (Şekil 4.5).

Dünya üzerindeki farklı lokasyonlardan alınan çok sayıdaki yağış sularında gerçekleştirilmiş olan izotop analizleri, meteorik suların $\delta^{18}\text{O}$ ve δD değerlerinin

$$\delta\text{D} = 8 (\delta^{18}\text{O}) + 10$$

denklemleri ile tanımlanan (Craig, 1961) çizgisel bir ilişkiye sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4.5). Meteorik suların $\delta^{18}\text{O}$ değerleri 0 ile -60 ‰, δD değerleri ise +10 ile -400 ‰ arasında değişmektedir. Meteorik suların $\delta^{18}\text{O}$ ve δD değerleri yıllık ortalama hava sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir; sıcaklık düştükçe izotop ayrışma faktörü, dolayısıyla suların ağır izotop/hafif izotop oranları artmaktadır (Dangsgaard, 1964). Ayrıca bu değerler, bulunulan bölgenin enlemine ve deniz seviyesinden olan yükseltisine bağlı olarak da değişmektedir; enlem ve yükseklik arttıkça, $\delta^{18}\text{O}$ ve δD değerleri düşmektedir.



Şekil 4.5 Farklı su kaynaklarının izotop bileşimini ve fiziko-kimyasal süreçlerin su bileşimi üzerine etkilerini gösteren $\delta D - \delta^{18}O$ diyagramı (veri kaynakları: magmatik sular- Taylor, 1974; Sheppard, 1977; metamorfik sular- Taylor, 1974; Sheppard, 1981; fossil sular- Taylor, 1974; magmatik biyotit ve hornblend - Taylor, 1974)

Yapılan çalışmalar, doğal suların 5 ana bileşene (kaynağa) sahip olduğunu göstermiştir: 1) meteorik sular (yağışlar, akarsu ve göl gibi yüzey suları ve yeraltı suları), 2) deniz suyu, 3) derin kökenli fossil sular, 4) metamorfizma sürecinde salınan metamorfik sular ve 5) magmatik sular.

Bu suların her biri kendilerine özgü izotop bileşimlerine sahiptir (Şekil 4.5). Yukarıda bahsedildiği üzere, meteorik suların H ve O izotop bileşimleri çizgisel bir ilişki sergilemektedir. Deniz suyu meteorik sulara oranla ağır izotoplar açısından daha zengindir. Fossil sular sedimanter havzalarda, diyajenetik süreçler sırasında, sedimanlar içerisinde hapsedilmiş olan (meteorik ya da deniz suyu kökenli) olan sulardır. Magmatik suların izotop bileşimi, magmatik kayaların izotop bileşimlerinden yola çıkılarak tanımlanmıştır. Metamorfik suların izotop bileşimleri, (300-600 °C civarındaki sıcaklıklarda) metamorfizma sırasında, oksijen ve hidrojen

içeren mineraller ile akışkan arasındaki denge durumuyla kontrol edilmektedir (Güleç ve Mutlu, 2006; Hoefs, 1997).

4.3.4 Yeraltıları Duraylı izotop jeokimyası

Bölgelerden alınan yeraltısını örnekleri üzerinde yapılan oksijen ve hidrojen izotop analizleri Tablo 4.17’de verilmiştir. Suların $\delta^2\text{D}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ilişkisine baktığımızda her beş bölgedeki suların da global su çizgisi etrafında yer aldığı ve meteorik kökenli olduğu görülmektedir (Şekil 4.6).

Sarısu bölgesi suları meteorik su çizgisinin her iki yanında yer alırlar (Şekil 4.6A). $\delta^2\text{D}$ değerleri -62,0 ve -72,7 arasında değişirken $-\delta^{18}\text{O}$ değerleri -8,81 ve -10,22 arasında değişmektedir (Tablo 4.17). Yeraltı sularında S-9 nolu örnekten S-6, S-11 ve S-10 nolu örneğe doğru ^{18}O izotopunca zenginleşme görülmektedir. Bu da bölgedeki bazı yeraltı suların kayalarla etkileşimde olan sular olduğunu göstermektedir (Darling, Bath, Gibson ve Rozanski, 2005).

Konya-Yunak bölgesi suları global meteorik su çizgisinin her iki yanında, birbirlerine yakın değerlerde kümeleşme gösterirler (Şekil 4.6B). $\delta^2\text{D}$ değerleri -69,1 ve -75,4 per mil, $-\delta^{18}\text{O}$ değerleri -9,85 ve -10,28 per mil arasında değişmektedir. Y-15 örneği hariç suların birarada bulunması ve kümeleşme göstermesi, suların aynı kapalı hidrolojik sistemde, meteorik suların oluştuğunun göstergesidir (Darling, ve diğ., 2005).

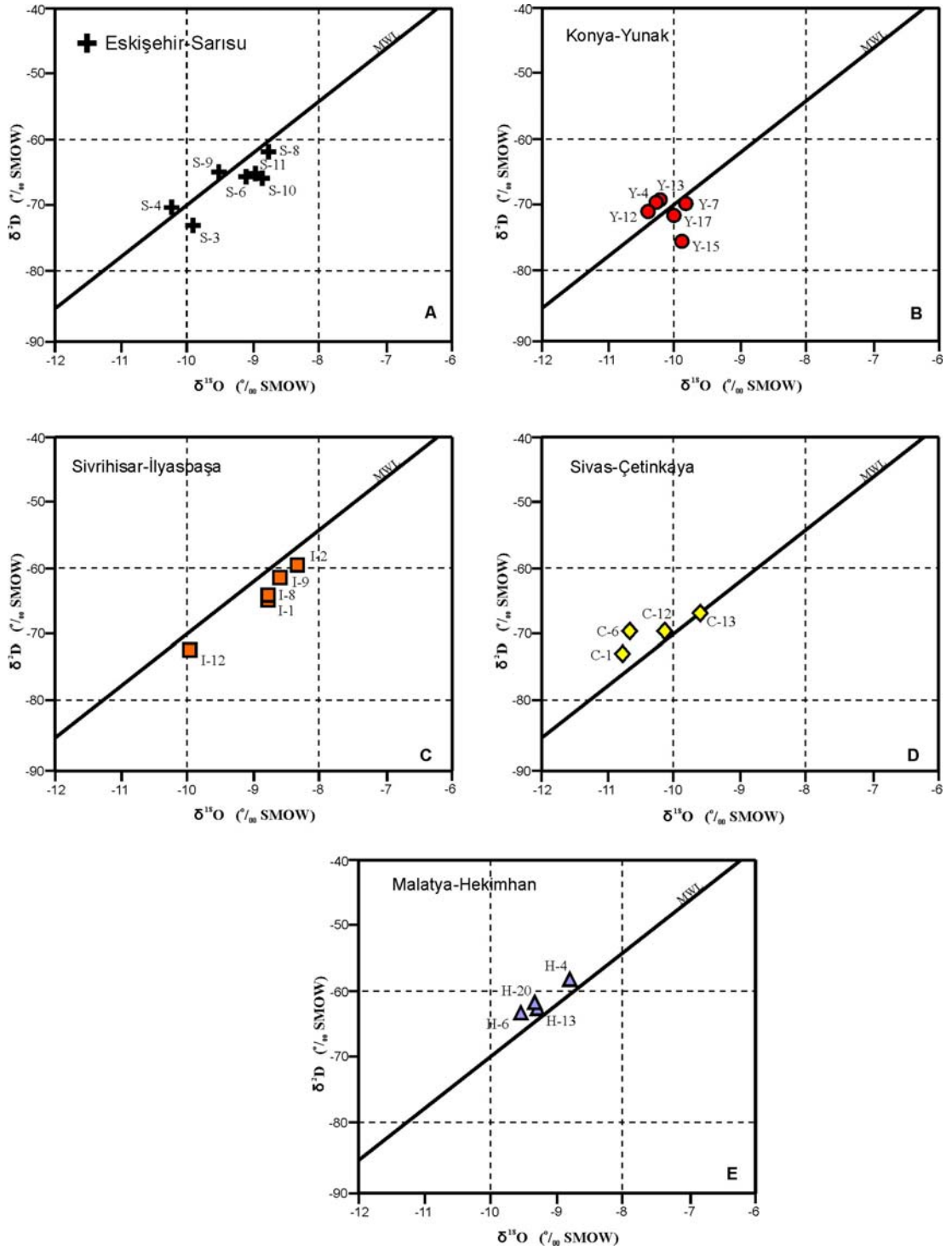
Sivrihisar gölsel havzasında yer alan sular meteorik su çizgisinin altında ve bu çizgiye paralel bir doğrultuda bulunurlar (Şekil 4.6C). Sulardaki ağır oksijen ve hidrojen izotoplarındaki zenginleşme suların; ya evaporasyona uğrayarak ağır izotoplarca zenginleşmiş yüzey suları tarafından beslendiği, ya da yeraltı dolaşımını sırasında yan kayalar ile etkileşimde bulunmasına bağlanmaktadır (Hoefs, 1997). Ağır izotoplar açısından zengin kayalar ile yeraltıları arasındaki etkileşim sonucu sular ağır izotoplarca zenginleşmekte ve bileşimi pozitif $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^2\text{D}$ değerlerine doğru değişmektedir.

Sivas-Çetinkaya bölgesine ait sular meteorik su çizgisinin üzerinde yer almaktadır (Şekil 4.6D). Sulardaki C-6 nolu örnekten ve C-13 nolu örneğe ve yüzey suyu olan C-12 nolu örnekten yine C-13 nolu örneğe doğru pozitif $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^2\text{D}$ değerlerine doğru değişim göstermesi suların bölgedeki kayalarla etkileşimde olduğunu göstermektedir (Darling, ve diğ., 2005).

Malatya-Hekimhan havzasındaki sular da diğer bölgelerdeki sulara benzer şekilde meteorik su çizgisinin hemen üzerinde ve bu çizgiye paralel bir şekilde bulunmaktadır (Şekil 4.6E). Meteorik kökenli olan sular diğer bölgelere göre ağır izotoplarca biraz daha zengin olması Hekimhan havzasının topografik olarak daha yüksekte bulunmasına bağlıdır.

Tablo 4.17 Bölgelerdeki yeraltı suyu örneklerinin duraylı izotop oranları.

Örnek No	$\delta^{2}\text{D}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
<u>Eskisehir-Sarısü</u>		
S-3	-9,91	-72,7
S-4	-10,22	-70,7
S-6	-9,08	-65,7
S-8	-8,81	-62,0
S-9	-9,52	-64,6
S-10	-8,92	-65,7
S-11	-8,98	-65,1
<u>Konya-Yunak</u>		
Y-4	-10,28	-69,7
Y-7	-9,85	-70,1
Y-12	-10,41	-70,9
Y-13	-10,15	-69,1
Y-15	-9,88	-75,4
Y-17	-10,04	-71,4
<u>Sivrihisar-İlyaspaşa</u>		
I-1	-8,77	-64,9
I-2	-8,33	-59,3
I-8	-8,77	-64,0
I-9	-8,63	-62,2
I-12	-9,96	-72,1
<u>Sivas-Cetinkaya</u>		
C-1	-10,78	-72,6
C-6	-10,66	-69,7
C-12	-10,12	-69,7
C-13	-9,67	-66,5
<u>Malatya-Hehimhan</u>		
H-4	-8,80	-57,8
H-6	-9,54	-62,9
H-13	-9,29	-62,2
H-20	-9,33	-61,3



Şekil 4.6 Çalışma alanlarındaki yeraltısularının $\delta^2\text{D}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ilişkileri; (A) Eskişehir-Sarısü, (B) Konya-Yunak, (C) Sivrihisar-İlyaspaşa, (D) Sivas-Çetinkaya, (E) Malatya-Hekimhan. (MWL: Meteorik su çizgisi)

4.3.5 Karbonat minerallerinde Duraylı izotop jeokimyası

Karasal karbonatlarda oksijen ve karbon izotop sonuçları birincil ve erken diyajenezde karasal ortamın hidrolojik geçmişi hakkında önemli bilgiler verirler (Talbot, 1990; Talbot ve Kelts, 1991). Bu minerallerin özellikle ^{18}O içeriği oluştukları göl suyunun izotop içeriğinin ve sıcaklığının bulunmasını sağlar. Kurak iklimlerde göl sularındaki $\delta^{18}\text{O}$ değeri evaporasyon esnasındaki fraksiyonlaşmadan etkilenir ve daha pozitif değerlere doğru kayma gösterir (Gonfiantini, 1986). Karbon izotop bileşimi birçok koşuldandır etkilenir. Çevredeki bitki örtüsü ve buna bağlı olarak oluşan organik malzemelerin göl ortamına taşınması $\delta^{13}\text{C}$ değerinin azalmasına neden olur (Salomons ve Mook, 1986). Sulardaki $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki azalma atmosferik koşullarda yeniden dengelenmektedir (Hoefs, 1997). Karbonat kayaçların ana bileşenleri genellikle kalsit ve dolomit mineralleridir. Dolomit tipik olarak kalsitten daha yüksek $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değerlerine sahiptir (~0.56 permil). Her iki mineral de diyajenetik süreçte karbon izotopunca zenginleşme eğilimindedirler (Clark ve Fritz, 1997).

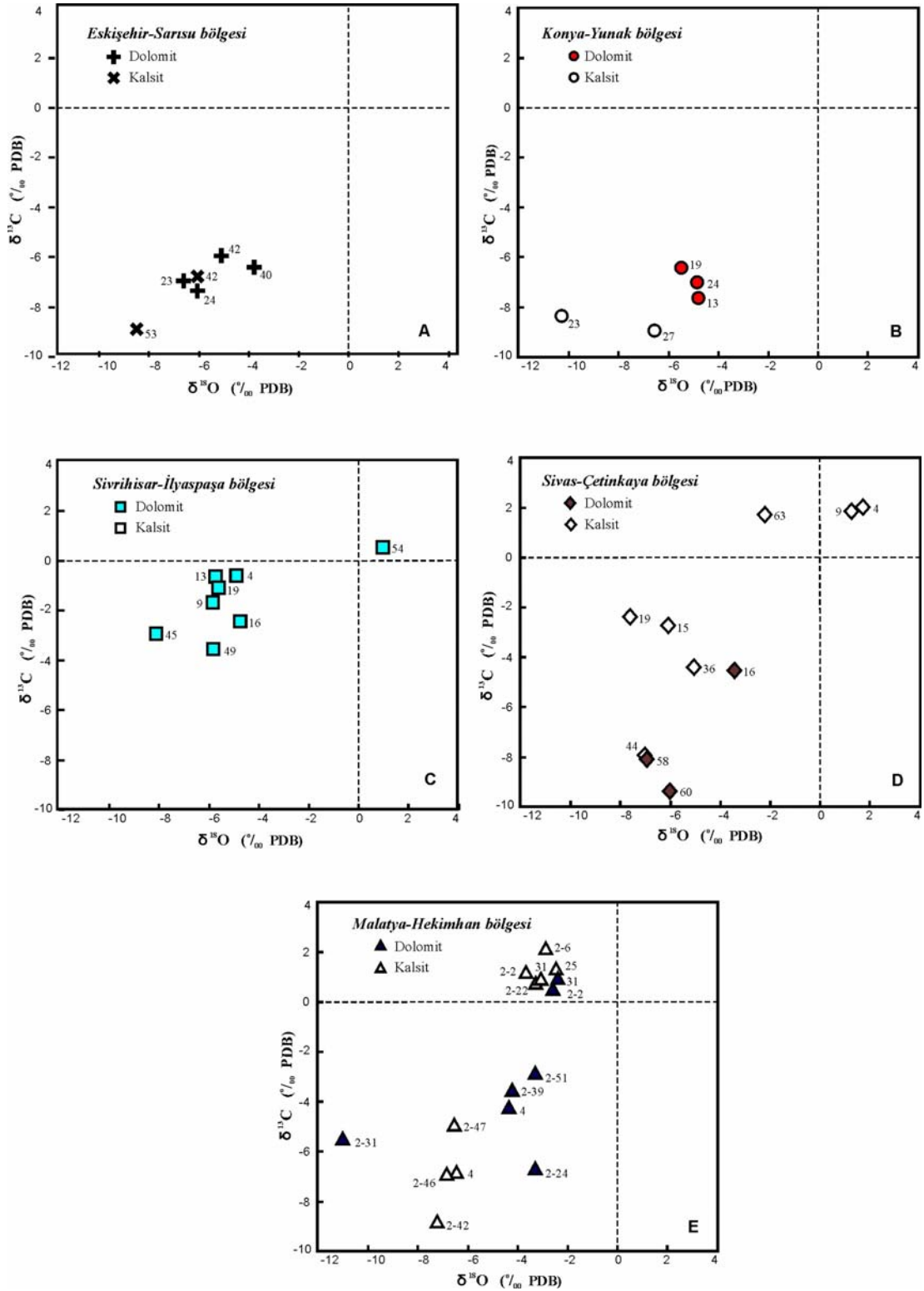
Çalışma alanlarındaki karbonat minerallerinin oksijen ve karbon izotop değerleri (Tablo 4.18), $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ grafiklerinde değerlendirilmiştir (Şekil 4.7). Karasal göl ortamı çökellerine sahip olan Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesinde en alt seviyeden alınan SI-54 nolu örnek, pozitif $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değerlerine sahiptir. Bu değerler Sakarya formasyonunun en alt seviyelerini oluşturan jipsli, karbonatlı yeşil killerin evaporasyonun en yüksek seviyede olduğu, kurak iklim koşullarında çökdiklerini göstermektedir. Bu birimin üzerine gelen dolomit-yeşil marn aralanması daha düşük $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değerine sahiptir (SI-45 ve 49 nolu örnekler). Bu azalma ortamın $\delta^{18}\text{O}$ değeri düşük, taze sularla beslendiği ve biyojenik karbonun göl suyunu etkilediğini işaret etmektedir. İstifin üst seviyelerinde sepiyolitlerle birlikte çökelen dolomit minerali ve dolomit aratabakalarında, ağır oksijen ve karbon izotoplarınca tekrar zenginleşme gözlenmesi, ortamda tekrardan, kurak-yarı kurak iklim koşullarının hakim olduğunu göstermektedir. Dolomitli sepiyolit ve dolomit tabakalarındaki $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değeri birbirine çok yakın değerlere sahip olması aynı iklimsel koşullarda oluştuklarını göstermektedir.

Tablo 4.18 Bölgelerdeki karbonat minerallerinin karbon ve oksijen izotop oranları ve heriki mineralin de oluştuğu suyun 15-25 °C'de oksijen izotop değerleri

		Kalsit			Dolomit			
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$(^{18}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$(^{18}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$ (SMOW)	
<u>Eskisehir-Sarısü</u>								
ES-23	Do,Se,Serp				-6,91	-6,60	-7,8 -10,1	
ES-24	Se,Pa,Do				-7,31	-6,05	-7,3 -9,6	
ES-40	Do,Ma,Pa				-6,29	-3,87	-5 -7,3	
ES-42	Do,Ka,Pa	-6,71	-6,04	-6,6 -8,8	-5,91	-5,09	-6,3 -8,5	
ES-53	Ka,Se	-8,77	-8,45	-4 -6,5				
<u>Konya-Yunak</u>								
KY-13	Pa,Do,Se				-7,58	-4,78	-5,8 -8	
KY-19	Do,Pa				-6,37	-5,46	-6,6 -9	
KY-23	Ka	-8,33	-10,15					
KY-24	Dol,Se,Pa				-6,95	-4,83	-6 -8,2	
KY-27	Ka,Se	-8,88	-6,53	-4,5 -7				
<u>Sivrihisar-İlyaspaşa</u>								
SI-4	Do				-0,58	-4,88	-6 -8,4	
SI-9	Do,Se				-1,65	-5,82	-7 -9,3	
SI-13	Do				-0,62	-5,71	-7 -9,3	
SI-19	Do,Se				-1,06	-5,59	-6,7 -9	
SI-45	Ka,Do,Se				-2,90	-8,08	-8,3 -11,3	
SI-49	Sm,Do,Ku				-3,51	-5,80	-7 -9,3	
SI-54	Ka,Do,Sm				0,55	0,96	-2,2 -4,5	
SY-16	Do,Se				-2,40	-4,73	-5,8 -8,2	
<u>Sivas-Cetinkaya</u>								
SC-4	Ka	2,03	1,70	1,3 4				
SC-9	Ka	1,86	1,24	0,8 3,5				
SC-15	Ka,Sm	-2,68	-6,11	-4,3 -6				
SC-16	Do,Pa,Ka				-4,49	-3,42	-4,7 -7	
SC-19	Ka	-2,35	-7,59	-5,7 -8,2				
SC-36	Ka,Pa	-4,36	-5,04	-3 -5,5				
SC-44	Ka,Sm,Pa	-7,88	-7,00	-5 -7,5				
SC-58	Sm,Pa,Ku,Do				-8,02	-6,90	-8 -10,4	
SC-60	Se,Sm,Pa,Kl				-9,31	-6,00	-7 9,4	
SC-63	Ka,Sm	1,73	-2,21	-2,3 -4,8				
<u>Malatya-Hehimhan</u>								
MH2-46	Ka,Sm,Pa,Do	-6,84	-6,81	-5 -7,3				Uğurlu Fm.
MH2-47	Sm,Pa,Ka	-4,88	-6,51	-4,7 -7				Uğurlu Fm.
MH-31	Ka,Do,Sm	0,94	-3,12	-1,3 -3,8	0,97	-2,38	-3,5 -5,8	Kocaözü
MH2-2	Ka,Sm,Pa,Do	1,21	-3,65	-1,8 -4,3	0,43	-2,65	-3,7 -6	Kocaözü
MH2-51	Do,Pa,Sm				-2,81	-3,28	-4,3 -6,8	Kızılyatak
MH-04	Pa,Ka,Do,Sm	-6,77	-6,42	-4,5 -6,8	-4,18	-4,33	-5,7 -8	Yağca Fm.
MH-25	Ka,Sm,Pa	1,35	-2,45	0,5 -3				Yağca Fm.
MH2-24	Do,Sm,Pa,Se				-6,62	-3,28	-4,3 -6,8	Yağca Fm.
MH2-31	Pa,Sm,Do,Ku				-5,43	-10,96		Yağca Fm.
MH2-39	Sm,Pa,Do,Se				-3,49	-4,20	-5,5 -7, 8	Yağca Fm.
MH2-42	Ka,Sm,Pa	-8,77	-7,25	-5,5 -7,8				Yağca Fm.
MH2-6	Ka,Sm,Pa	2,16	-2,86	-1 -3,5				Zorbehan
MH2-22	Ka,Sm	0,88	-3,15	-1,3 -3,8				Zorbehan

$(^{18}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$: kalsit ve dolomit minerallerinin oluştuğu suyun 15-25 °C'de hesaplanan oksijen izotop değeri (Anderson ve Arthur, 1983)

Se: Sepiyolit, Pa: Paligorskit, Sm:Smektit, Ku: Kuvars, Do: Dolomit, Ka: Kalsit, Ser: Serpantin.



Şekil 4.7 Çalışma alanlarındaki dolomit ve kalsit minerallerinin $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ilişkileri; (A) Eskişehir-Sarısu, (B) Konya-Yunak, (C) Sivrihisar-İlyaspaşa, (D) Sivas-Çetinkaya, (E) Malatya-Hekimhan.

Çalışma alanları içerisinde diğer karasal göl ortamı çökellerine sahip Sivas-Çetinkaya bölgesinde, havzanın kenar zonlarına ait SC-4 ve 9 nolu örneklerdeki kalsit mineralleri pozitif $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değerlerine sahip, evaporasyonun yüksek olduğu koşullarda çökelmişlerdir (Şekil 4.6D). Havza merkezine doğru karbonatların $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değerlerinde azalma olması, havzanın taze sularla beslendiği ve $\delta^{18}\text{O}$ izotopunca fakirleştiği ve durağan ortamda biyojenik karbonun etkisiyle $\delta^{13}\text{C}$ değerinde azalma olduğu yarı-kurak iklim koşullarında çökelmenin meydana geldiğini göstermektedir.

Malatya-Hekimhan havzası denizel havza olmasına rağmen $\delta^{18}\text{O}$ izotop değerleri negatif ve karasal havzalara benzer $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ ilişkisine sahiptir (Şekil 4.6E). Bu duruma birçok denizel karbonatlarda rastlanmakta ve 3 ana nedenden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Maslin ve Swann, 2005). Deniz suyunun sıcaklığına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda daha düşük $\delta^{18}\text{O}$ değerine sahip karbonat mineralleri oluşmaktadır. İkinci olarak, oluşan mineral deniz suyunun izotop içeriğiyle dengede olarak oluşmaktadır. Eğer deniz suyu izotop bileşimi hafif izotoplarca zenginleşirse, oluşan karbonat mineralleri de hafif izotop değerlerine sahip olacaktır. Deniz suyunun izotop içeriğiyle hem global ölçekte etkilenebilmekte, örneğin, hafif izotoplara sahip buzulların erimesiyle, hem de local ölçekte deniz suyuna karışan hafif izotoplarca zengin taze suların etkisiyle düşmektedir. Deniz suyunun yoğunluğunda ve tuzluluğundaki artış da $\delta^{18}\text{O}$ değerinde azalmaya yol açmaktadır (Maslin ve Swann, 2005).

Hekimhan havzasında Zorbehan ve Kocaözü formasyonlarına ait karbonat minerallerinin $\delta^{13}\text{C}$ değerleri pozitif ve $\delta^{18}\text{O}$ değerleri -2 ve -4 değerleri arasındadır. Yağca formasyonuna ait çalışma alanının doğusunda paligorskit mineraliyle birarada bulunan karbonatlarda da yaklaşık $\delta^{18}\text{O}$ değerleri (-2 ve -4 arası) bulunurken $\delta^{13}\text{C}$ değerleri azalmaktadır. Bu azalma sığ denizel-lagun ortamında (Bozkaya ve Yalçın, 1992) çökelmiş olan formasyonun biyojenik karbondan etkilendiğini göstermektedir. Yağca formasyonuna ait Hekimhanın güneyinde kalan kayalarda karbonat mineralleri sepiyolit ve paligorskitle birarada bulunur. Çört tabakalarıyla ardalanmalı ardalanmalı olan bu killi karbonatlı kayalar bölgedeki en düşük $\delta^{18}\text{O}$ değerlerine

sahiptir. Bu durum sıg denizel ortama suyun izotop deęerlerini dūşürecek sürekli bir taze su giriřinin mümkün olabileceęini göstermektedir.

Sarısı ve Yunak bölgeleri çakıltaşlarından alınan örneklerin matrixinde XRD analizleriyle belirlenen dolomit ve kalsit minerallerinde yapılan karbon ve oksijen izotop ölçümleri bu bölgelerdeki karbonat minerallerinin tipik meteorik kökenli karasal çökellere ait $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değerlerine sahip olduklarını göstermektedir (Leng ve Marshall, 2004).

Karbonat minerallerinin izotop içerikleri oluştuğu suyun izotop içeriğine ve ve sıcaklığına bağlıdır. Bu konuda kalsit minerali için önerilen, dengede bulunduğu suyun izotop içeriği ve bu suyun sıcaklığına bağlı ilişkiyi gösteren eşitlikler arasında en çok kullanılanı Anderson ve Arthur (1983) tarafından önerilen eşitliktir:

$$T (^{\circ}\text{C})=16.0-4.14 (\delta_{\text{c}}-\delta_{\text{w}}) + 0.13 (\delta_{\text{c}}-\delta_{\text{w}})^2$$

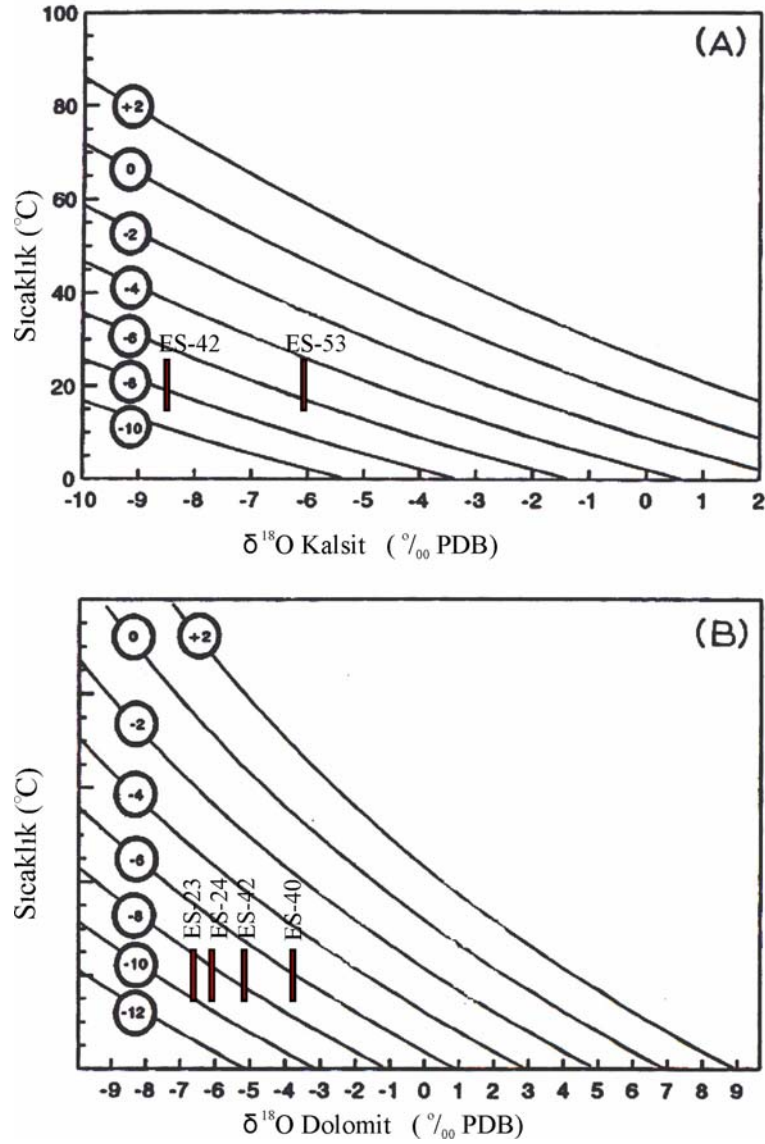
Dolomit-su arasındaki fraksiyonlaşmayı gösteren eşitlikler içerisinde Garlick (1974) tarafından önerilen yöntem en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemde göre sıcaklık-oluştuğu suyun oksijen izotop bileşimi arasındaki ilişki:

$$T (^{\circ}\text{C})=16.0-4.14 (\delta_{\text{d}}-\delta_{\text{w}}) + 0.13 (\delta_{\text{d}}-\delta_{\text{w}})^2$$

Eşitliklerde kalsitin ve dolomitin oksijen izotop değeri (δ_{c} ve δ_{d}) PDB, suyun oksijen izotop değeri ise (δ_{w}) SMOW standartlarına göre olan değerleridir.

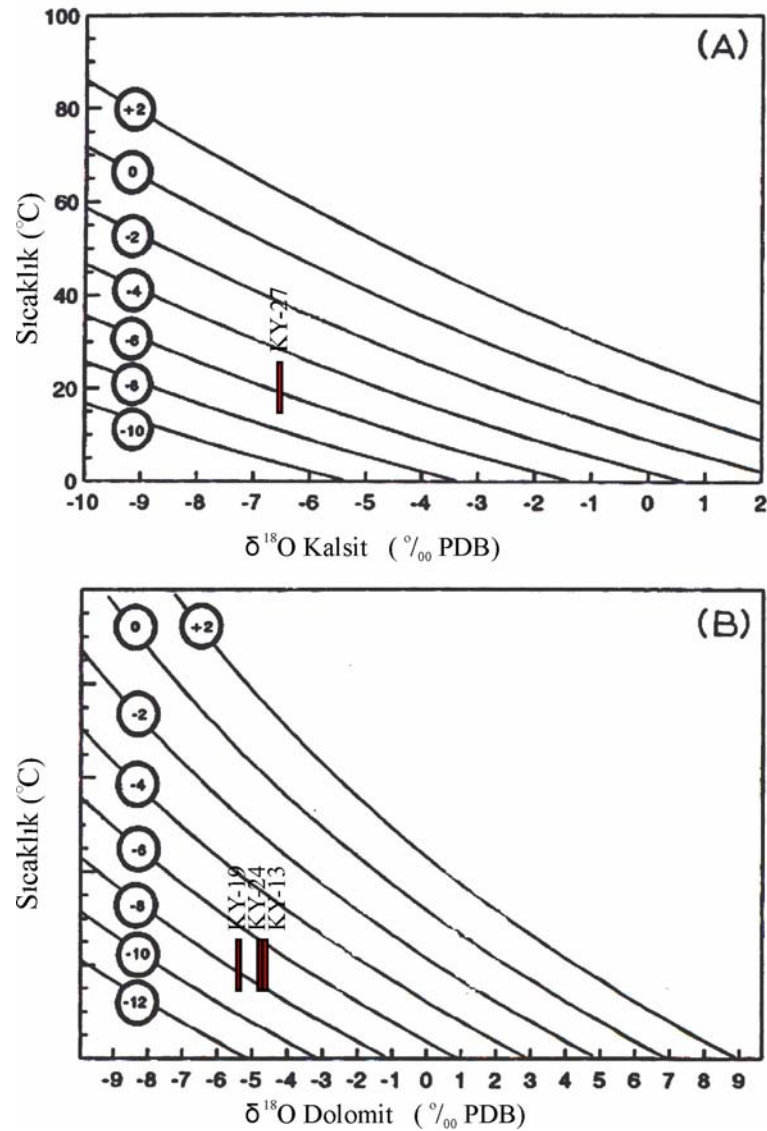
Çalışma alanlarındaki karbonat minerallerinin oluştukları suyun izotop bileşimine yaklaşım sunmak için, yukarda değinilen eşitliklere göre hazırlanan sıcaklık- (δ_{c}) ve sıcaklık- (δ_{d}) grafiklerinden faydalanılmıştır. Bu grafikler yardımıyla $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) değeri bilinen karbonat mineralinin 15-25 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında oluştuğu suyun $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) belirlenmiştir. Grafiklerdeki eğik çizgiler suyun $\delta^{18}\text{O}$ değerlerini göstermekte ve her örnek için 15-25 $^{\circ}\text{C}$ arası çizilen doğrularla keşiştiği noktalarda mineralin oluştuğu suyun $\delta^{18}\text{O}$ değerlerini vermektedir.

Eskişehir-Sarısu bölgesindeki çakıltaşlarının matriksindeki kalsit minerallerinin 15-25 °C sıcaklıkta oluştuğu suyun $\delta^{18}\text{O}$ değeri (-6,6), (-8,8) ve (-4), (-6,5) arasında değişmektedir. Birlikte bulunduğu dolomit minerallerinin 15-25 °C sıcaklıkta oluştuğu suyun $\delta^{18}\text{O}$ değeri ortalama -6,7 ve -8,88 arasında değişmektedir. Buna göre dolomitler, kalsite göre oksijen izotop değeri daha düşük olan sudan oluşmuşlardır. Bölgede bugünkü yeraltısuyu oksijen izotop değerleri ortalama -8,81 ve -10,22 arasında değişirken dolomitin oluştuğu suyun izotop değerlerinden biraz daha düşük ve yakın olarak bulunmaktadır.



Şekil 4.8 (A) Kalsit minerali için Anderson ve Arthur (1983) tarafından önerilen Sıcaklık (T °C)- $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ilişkisi ve Eskişehir-Sarısu bölgesi kalsit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları, (B) Dolomit minerali Sıcaklık (T °C)- $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ilişkisi (Irwin ve diğ., 1977) ve Eskişehir-Sarısu bölgesi dolomit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları.

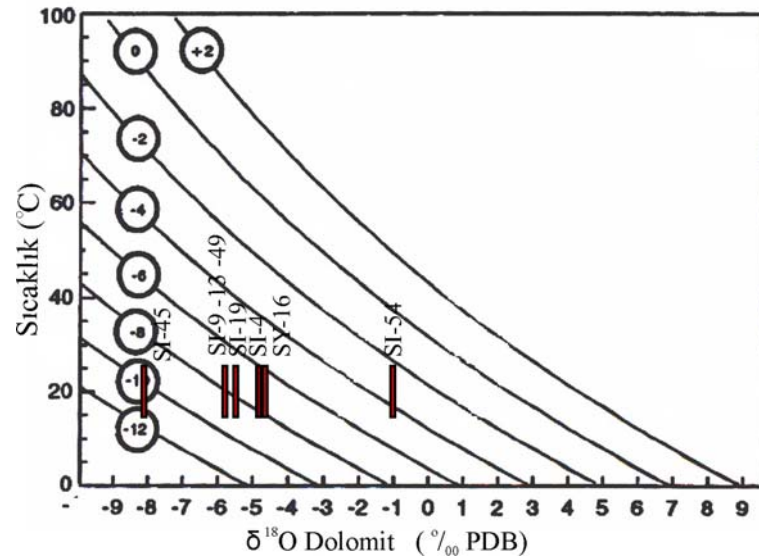
Konya-Yunak bölgesinde çakıltaşlarının matrisine ait 1 örnekte kalsit mineralinden yapılan oksijen izotopuna göre, bu mineralin 15-25 °C sıcaklıkta oluştuğu suyun $\delta^{18}\text{O}$ değeri -4,5 ve -7 arasında değişmektedir. Çakıltaşı matrisinde baskın karbonat minerali olan dolomit minerallerinin aynı sıcaklıklarda oluştuğu suyun $\delta^{18}\text{O}$ değeri ortalama -6,2 ve -8,4 arasında değişmektedir. Dolomit mineralinin kalsit mineraline göre ^{18}O izotopunca daha düşük değerlere sahip olan sudan oluşması, bu iki mineralin izotopik olarak dengede bulunmadığını ve beraber oluşmadıklarını göstermektedir.



Şekil 4.9 (A) Kalsit minerali için Anderson ve Arthur (1983) tarafından önerilen Sıcaklık (T °C)- $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ilişkisi ve Konya-Yunak bölgesi kalsit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları, (B) Dolomit minerali Sıcaklık (T °C)- $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ilişkisi (Irwin ve diğ., 1977) ve Konya-Yunak bölgesi dolomit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları.

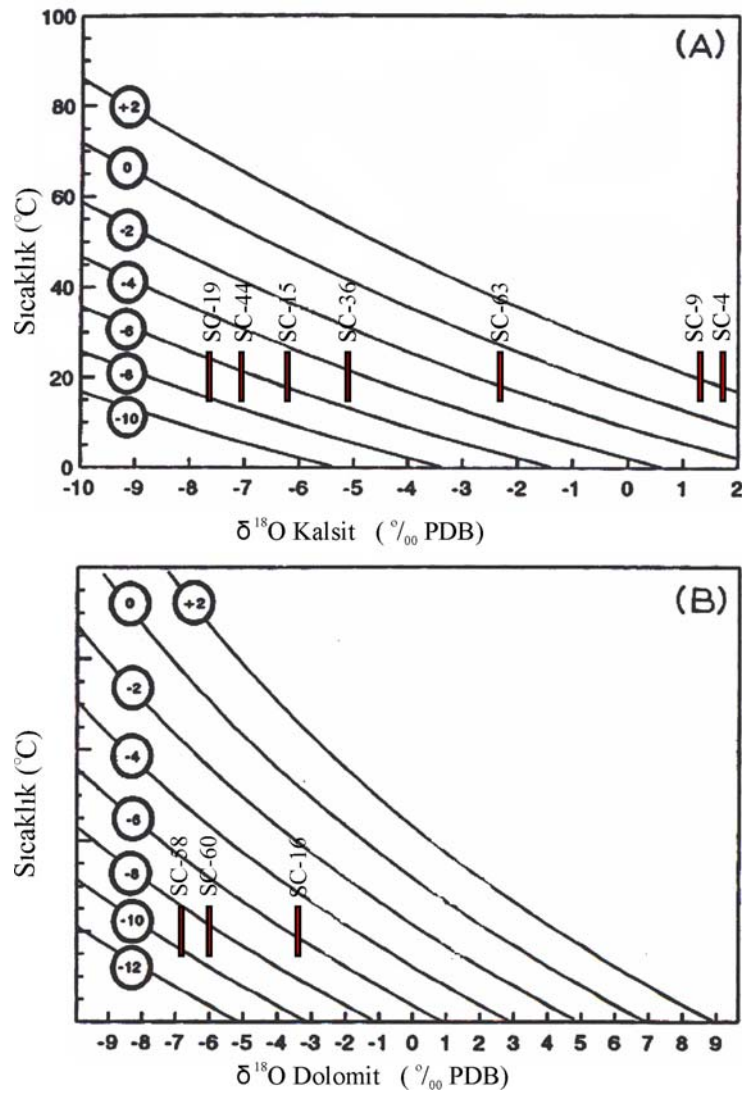
Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesinde dolomit minerallerinde yapılan oksijen izotop analizlerine göre en alt seviyede jipsli yeşil marn birimindeki dolomitler -2,2 ve -4,5 $\delta^{18}\text{O}$ değerine sahip suların oluşmuşlardır (Şekil 4.10). Diğer örneklerle oranla bu seviyedeki dolomit mineralinin oluştuğu sudaki oksijen izotop zenginleşmesi yüksek evaporasyonun etkisi altında olduğunu, hatta göl suyunun daha yüksek sıcaklıklarda olduğunu göstermektedir. Üst seviyelerde jips içermeyen yeşil marnlar içerisindeki dolomitler, 15-25 °C sıcaklık aralığında -7 -9,3 arası ve -8,3 -11,3 arası $\delta^{18}\text{O}$ değerine sahip olan suların çökelmişlerdir. Ortama taze meteorik su girişiyle göl suyunun ^{18}O izotop değerlerinde azalma meydana gelmiş, özellikle SI-45 en düşük değerini almıştır (-8,3 -11,3 arası).

Sepiyolitlerle birlikte oluşan dolomitler ve sepiyolit üst seviyesinde bulunan dolomitler yaklaşık aynı izotop değerine sahiptir. Açık kahve-kahve renklerinde gözlenen sepiyolitlerle birarada bulunan dolomit mineralleri ve sepiyolitlerin alt ve üst seviyelerinde bulunan dolomit tabakalarındaki dolomit mineralleri yaklaşık aynı $\delta^{18}\text{O}$ değerine (-6, -9 arası) sahip suların oluşmuşlardır (Tablo 4.18).



Şekil 4.10 Dolomit minerali Sıcaklık (T °C)- $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ilişkisi (Irwin ve diğ., 1977) ve Sivrihisar-İlyaspaşa bölgesi dolomit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları.

Sivas-Çetinkaya bölgesindeki kalsit mineralleri çok değişken oksijen izotop içeriklerine sahiptir. ^{18}O izotopunca en zengin sudan oluşan kalsitler havza kenarına yakın karbonatlı yeşil killerde bulunur. Bu kalsitlerin oluştuğu suların izotop değerleri de pozitif ve yaklaşık 1 ve 4 değerleri arasında değişmektedir (Şekil 4.11). Havza içerisinde farklı seviyelerden alınan örneklerde kalsit mineralinin farklı $\delta^{18}\text{O}$ değerine sahip olması oluştuğu suyun da izotop içeriğinin sürekli değiştiğini göstermektedir. Evaporasyona bağlı ^{18}O zenginleşmesi ve taze meteorik suların göl suyuna eklenmesiyle bağlı olarak ^{18}O izotopunun fakirleşmesi Çetinkaya göl havzasının değişen iklim koşullarından etkilendiğini göstermektedir.

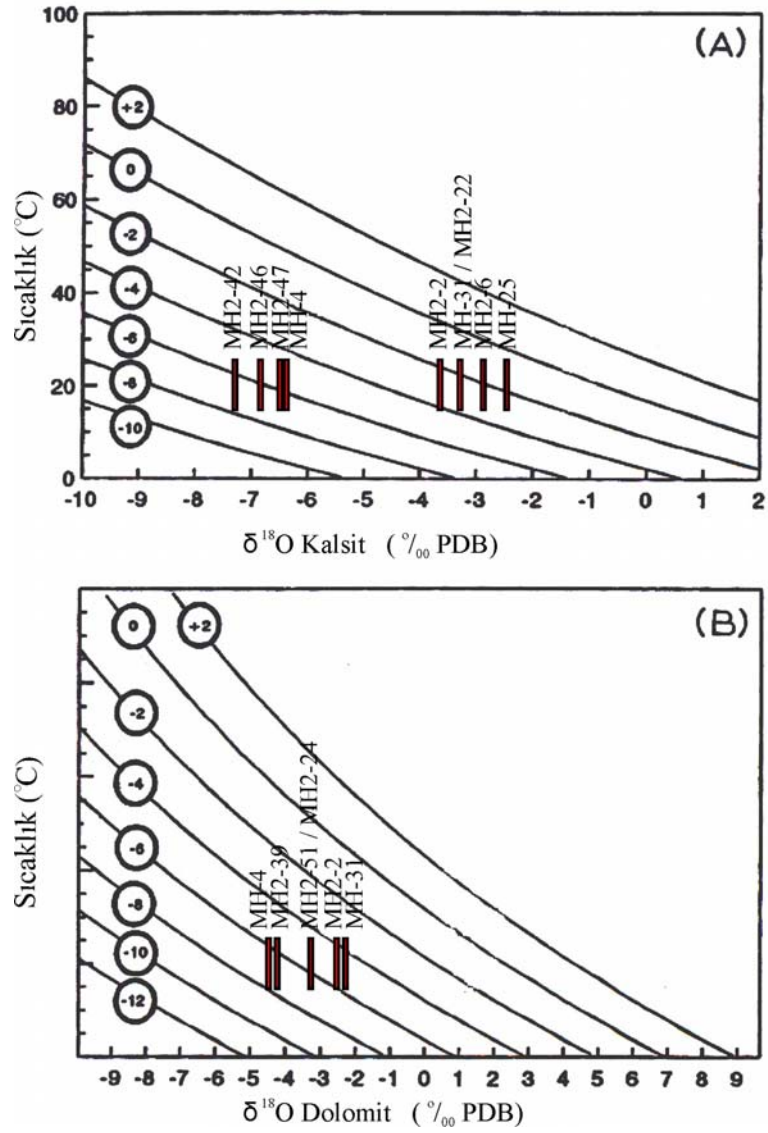


Şekil 4.11 (A) Kalsit minerali için Anderson ve Arthur (1983) tarafından önerilen Sıcaklık (T °C)- $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ilişkisi ve Sivas-Çetinkaya bölgesi kalsit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları, (B) Dolomit minerali Sıcaklık (T °C)- $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ilişkisi (Irwin ve diğ., 1977) ve Sivas-Çetinkaya bölgesi dolomit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları.

Örencik üyesine ait dolomit minerallerinin oluştuğu suların izotop değerleri kalsit minerallerinin oluştuğu sulara oranla daha düşük -8 -10,4 arası ve -7 -9,4 arası (15-25 °C) değerlere sahiptir. Ancak SC-16 nolu örnekteki dolomit oluştuğu suyun izotop değeri (-4,7 -7) hemen alt seviyesindeki SC-15 nolu örnekteki kalsitin oluştuğu suyun izotop değerine (-4,3 -6) oldukça yakın olarak hesaplanması bu seviyede, dolomit ve kalsitin ^{18}O izotopunca dengede olduğunu göstermektedir.

Malatya-Hekimhan bölgesinde Üst Kretase yaşlı Zorbehan formasyonu kalsit mineraline göre yaklaşık -1, -3,5 aralığında oksijen izotop değerine sahip suların oluşmuştur (Şekil 4.12). Üzerine gelen Yağca formasyonuna ait karbonat mineralleri Hekimhan ilçesinin güneyinde ve doğusunda farklı izotop değerlerine sahiptir. Çalışma alanının doğusunda paligorskitlerle birarada bulunduğu Yağca Formasyonlarına ait kayalarda kalsit minerallerinin oluştuğu suyun oksijen izotop değerleri 15-25 °C sıcaklık aralığında yaklaşık olarak birbirine eşit ve -4,5 -7,5 arasında, dolomit mineralinin oluştuğu suyun oksijen izotop değerleri ise -4,3 ve -6,8 arasında değişmektedir. Hekimhan ilçesinin güneyinde ise sepiyolit ve paligorskitlerle birarada bulunan dolomit (MH2-39) ve kalsit (MH2-42) minerallerinin oluştuğu suyun oksijen izotop değerleri aynı ve -5,5 ve -7,8 aralığında bulunmaktadır. Denizel istifin üst seviyelerinde yer alan Kızılyatak ve Kocaözü Formasyonlarında dolomit minerallerinin oluştuğu suyun $\delta^{18}\text{O}$ değerleri yaklaşık -4 ve -6,5 arasındadır. En üstte bulunan Uğurlu Formasyonu kalsitleri de -5 ve -7,8 $\delta^{18}\text{O}$ değerlerine sahip suların oluşmuşlardır (Tablo 4.18).

Denizel olan Hekimhan havzasındaki karbonat minerallerinin oluştuğu suların izotop değerlerinin, deniz suyu değerlerinden düşük olması daha önce olası nedenleriyle belirtildiği gibi dünyadaki birçok denizel havzada rastlanan bir durumdur (Maslin ve Swann, 2005).



Şekil 4.12 (A) Kalsit minerali için Anderson ve Arthur (1983) tarafından önerilen Sıcaklık (T °C)-δ¹⁸O (PDB) ilişkisi ve Malatya-Hekimhan bölgesi kalsit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları, (B) Dolomit minerali Sıcaklık (T °C)-δ¹⁸O (PDB) ilişkisi (Irwin ve diğ., 1977) ve Malatya-Hekimhan bölgesi dolomit minerallerinin 15-25 °C'deki konumları.

4.3.6 Kil minerallerinde Duraylı izotop jeokimyası

Kil minerallerinde izotop çalışmaları diğer silikat minerallerine oranla küçük boyutlara, yüksek yüzey alanlarına ve tabakalar arası su içermesinden dolayı oldukça zordur. Özellikle killerin içerdiği tabakalar arası su ve hidroksil grupları havadaki su buharıyla izotopik olarak etkilenebilir (Savin ve Epstein, 1970). Bu nedenle killerin su ve hidroksil içeriklerinin analiz yapılmadan önce mineralden ayrıştırılması gerekmektedir.

Kil minerallerinin izotopik fraksiyonlaşması üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar özellikle kaolinit ve smektit mineralleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sepiyolit ve paligorskitlerin izotop analizleri oluştukları ortam sıcaklıklarında sepiyolit-su ve paligorskit-su izotopik fraksiyonlaşmasını değerlendirilmesinde sağlayabilir. Ruiz ve diğ. (1994) tarafından İspanya sepiyolitlerinde yapılan izotop çalışmalarında sepiyolit ve oluştuğu su arasındaki fraksiyonlaşma faktörünü ($\alpha_{\text{sepiyolit-su}}$) 1.031, paligorskit ve oluştuğu su arasındaki fraksiyonlaşma faktörünü ise ($\alpha_{\text{paligorskit-su}}$) 1.027 olarak hesaplamıştır.

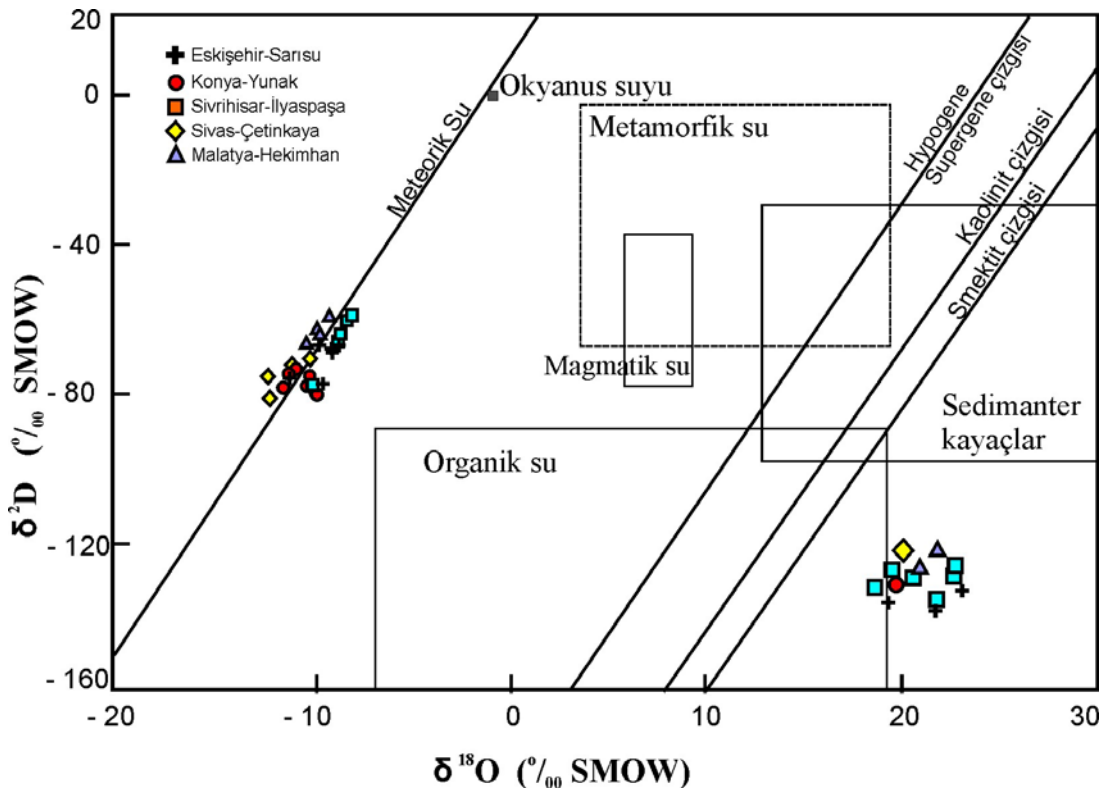
Eskişehir-Sarısu bölgesinde 3 sepiyolit örneğinin $\delta^{18}\text{O}$ değerleri 19,57-22,85 arasında değişmektedir. Hidrojen izotopu analizlerinde, sepiyolit ve paligorskitle birarada bulunan diğer minerallerin (karbonat, kuvars, vb.) yapılarında hidrojen atomu olmamasından dolayı, karışım halinde bulunan örneklerden ölçülen $\delta^2\text{D}$ değeri sepiyolit ve paligorskit minerallerine aittir. Sarısu bölgesi sepiyolit örneklerinde $\delta^2\text{D}$ değeri -136,8 ve -127,6 per mil arasında değişmektedir. Konya-Yunak bölgesi sepiyolit örneğinde $\delta^{18}\text{O}$ değeri 19,92 per mil iken, opal ve sepiyolit birarada bulunduğu örnekte $\delta^{18}\text{O}$ değeri 32,05 per mil olarak belirlenmiştir. Konya-Yunak'tan sepiyolit ve paligorskitli 5 örnekte $\delta^2\text{D}$ değerleri -137,9 ve -106,2 per mil arasında değişmektedir (Tablo 4.19).

Sivrihisar-İlyaspaşa ve Yenidoğan sedimanter sepiyolitlerden alınan örneklerde $\delta^{18}\text{O}$ değerleri 18,64 ve 22,71 per mil arasında, $\delta^2\text{D}$ değeri ise -135,3 ve -126,0 arasında değişmektedir.

Sivas-Çetinkaya bölgesinden 1 smektit örneğinde $\delta^{18}\text{O}$ değerleri 19,91 per mil olarak ölçülmüş 5 örneğin $\delta^2\text{D}$ değeri ise -121,7 ve -119,9 arasında değişmektedir.

Malatya-Hekimhan bölgesine ait örneklerin oksijen izotop analizlerinde sadece 2 örnekte kesin sonuç alınabilmiş ve $\delta^{18}\text{O}$ değerleri 20,1 ve 21,5 per mil olarak ölçülmüştür. Bu bölgedeki killerde $\delta^2\text{D}$ -140,3 ve -108,5 per mil arasında değişmektedir (Tablo 4.19).

Örneklerinin $\delta^2\text{D}$ ve $\delta^{18}\text{O}$ ilişkisine baktığımızda ^{18}O izotopunca zengindir. Kaolinit ve smektit çizgisinin sağ tarafına düşmektedir (Şekil 4.13). Savin ve Epstein (1970), meteorik sulardan oluşan smektit ve meteorik suların altere etmesiyle oluşan kaolinit çizgilerinin meteorik su çizgisine paralel olduğunu belirlemişlerdir. Sarısu, İlyaspaşa ve Hekimhan bölgelerinde az sayıda analizi bulunan örneklerde de bu paralellik görülmektedir. Bu da bölgelerdeki sepiyolit oluşumlarının meteorik sulardan veya meteorik sularla etkileşimli olarak oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.13 Bölgeden alınan yeraltı suyu ve sepiyolit, paligorskite ve smektit örneklerinin $\delta^2\text{D}$ ve $\delta^{18}\text{O}$ ilişkisi.

Tablo 4.19. Bölgelerdeki sepiyolit, paligorskit ve smektit minerallerinin duraylı izotop oranları.

	Mineral Bileşimi	δ^{2D} (SMOW)	δ^{18O} (SMOW)	% H₂O
<u>Eskisehir-Sarısü</u>				
ES-35	Se	-129,4	19,57	12,5
ES-11	Se	-133,3	22,85	11,6
EG-5	Se	-136,8	21,34	13,2
ES-12	Se,Pa,Do,Serp	-127,6		8,6
ES-19	Serp	-121,7	7,91	17,4
ES-16	Serp	-114,1	9,39	12,2
<u>Konya-Yunak</u>				
KY-5	Se	-127,8	19,92	12,6
KY-55	Se,Opal-CT	-137,9	32,05	12,5
KY-1	Se	-130,4	-	12,3
KY-13	Pa,Do,Se	-106,2	-	17,8
KY-11	Pa,Se,Do	-119,9	-	10,5
KY-50	Ku,Opal-CT		30,67	
KY-52	Ku,Opal-CT		31,8	
KY-36	Serp	-129,7	19,15	6,6
<u>Sivrihisar-İlvaspaşa</u>				
SI-22	Se,Ku	-128,2	19,5	11,7
SI-15	Se	-132,0	18,64	11,8
SI-32	Se	-128,9	22,63	12,2
SI-35	Se,Do	-129,1	-	9,9
SI-26	Se,Ku	-135,3	21,77	14,1
SY-1	Se	-126,0	22,71	12,5
SY-11	Se	-129,4	20,57	12,7
<u>Sivas-Cetinkaya</u>				
SC-58	Sm,Pa,Ku,Do	-124,2	-	9,8
SC-59	Se,Sm,Pa,Kl	-123,9	-	11,4
SC-60	Sm,Pa,Do	-119,9	-	10,5
SC-39	Sm	-125,5	19,91	7,0
SC-9	Pa,Sm,Ka	-121,7	-	8,8
SC-70	Serp	-91,6	-	1,1
SC-59/1	Serp	-72,2	6,93	1,3
<u>Malatya-Hekimhan</u>				
MH2-31	Pa,Sm,Do	-114,2	-	9,7
MH2-32	Se,Pa,Sm	-108,5	-	10,2
MH2-33	Sm,Pa,Se	-120,3	21,5	9,3
MH2-35	Se,Pa,Sm	-116,5	-	10,5
MH-04	Pa,Ka,Do	-121,0	-	7,1
MH2-39	Sm,Pa,Do	-120,3	-	7,9
MH2-43	Sm,Pa	-127,6	20,1	9,1
MH2-2	Ka,Sm,Pa	-140,3	-	3,2
MH-23	Sm,Pa,Ka	-127,0	-	6,6

BÖLÜM BEŞ

DURAYLILIK DİYAGRAMLARI

5.1 Giriş

Sepiyolit ve paligorskit grubu kil mineralleri doğrudan çözültiden kristalleşebildikleri gibi daha önceden oluşan bir mineralin diyajenetik dönüşümüyle de oluşabilirler. Sepiyolit ve paligorskit oluşumlarını etkileyen en önemli değişkenler ortamın pH'sı (alkalinitesi), ortamdaki karbonatın türü, magnezyum, alüminyum ve silisyum aktivitesi olarak belirtilmiştir (Singer ve Galan, 1984). Aktivite diyagramları mineraller ve çözültüler arasındaki dengeyi göstermekte ve jeolojik sistemlerde birarada bulunan faz ilişkilerini tanımlama ve duraylı oldukları kimyasal koşulları belirlemekte oldukça önem taşırlar. Bunun yanında laboratuarda ve doğal jeokimyasal proseslerde mineral reaksiyonlarının sonuçlarını tahmin etmekte oldukça kullanışlıdır. Denge aktivite diyagramlarının (Equilibrium activity diagrams) hazırlanmasında ve yorumlanmasında kullanılan termodinamik ilişkiler ve metotlar birçok yayında anlatılmıştır (Garrels, 1982, Bowers ve diğ.,1984).

5.2 Duraylılık Koşulları

Mineral fazlarının birbirleriyle olan ilişkilerini doğru olarak belirleyebilmek için kendi içinde uyumlu termodinamik veriler kullanmak oldukça önemlidir. Birçok mineral ve bileşimler için oluşum serbest enerjileri deneysel olarak hesaplanmış ve literatürde tablolar halinde yer almaktadır (Robie, et al,1978, Waghams et al., 1982). Ancak çoğunlukla bileşimsel olarak değişkenlik gösteren silikatların (özellikle kil mineralleri ve mikaların) verileri eksiktir. Böyle durumlarda gerekli olan verilerin, ölçülmüş diğer verilerle uyumlu olacak şekilde hesaplanması gerekmektedir. Eksik olan fazların oluşum serbest enerjisi ($\Delta G_{f,298}^0$) değerleri hesaplamalarında Tardy ve Garrels (1974), Chen (1975), Nriagu (1975), ve Mattigod ve Sposito (1978) un önerdikleri yöntemler test edilmiştir. Birsoy (2002) tarafından da belirtildiği gibi en uygun yöntem Nriagu (1975) tarafında önerilen silika hidroksit ve metal

hidroksitlerin temel olarak alındığı yöntem olduğu belirlenmiş ve gerekli olan fazların oluşum serbest enerjileri hesaplanmıştır (Tablo 5.1).

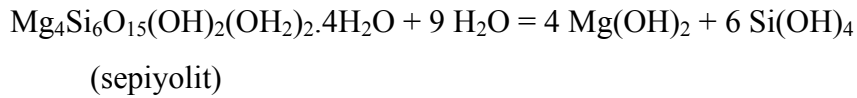
Nriagu (1975) tarafından önerilen bu yöntemde, sulu silikatın $\Delta G_{f,298}^0$ değeri, bu mineralin içerdiği hidroksillerin $\Delta G_{f,298}^0$ değerlerinin toplamından, içerdiği serbest suyun $\Delta G_{f,298}^0$ değerinin ve deneysel düzeltme faktörünün çıkarılmasıyla, aşağıdaki formül kullanılarak bulunur. Örnek olarak sepiyolitın teorik formülünden $\Delta G_{f,298}^0$ değerlerini hesaplırsak:

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{sep}) = \sum n_i \Delta G_{f,298}^0(\text{hidroksit}) - (\sum n_i Z_i - 23) \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) - Q$$

$$Q = 0.39 (\sum n_i Z_i - 23), \text{ (23: mineral formülündeki } \text{O}^{2-} \text{ mol sayısı)}$$

$$n_i = i \text{ katyonunun mol sayısı,}$$

$$Z_i = i \text{ katyonunun elektrik yükü.}$$



$$\Delta G_{f,298}^0(\text{sep}) = 4 \times \Delta G_{f,298}^0(\text{MgO}) + 6 \times \Delta G_{f,298}^0(\text{Si}(\text{OH})_4) -$$

$$(32-23) \times \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) - 0.39 \times (32-23)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{sep}) = 4 (-202.12) + 6 (-318.6) - 9 (56.69) - 0.39 \times 9$$

$$= -2213.38 \text{ kcal/mol} = -9259.19 \text{ kJ/mol} \text{ olarak hesaplanır.}$$

Sarısu, Yunak, İlyaspaşa ve Hekimhan bölgelerinde yapısal formülü belirlenen sepiyolit örneklerinin oluşum serbest enerjileri ($\Delta G_{f,298}^0$) yine aynı yöntemle hesaplanmıştır. Bu değerler, sepiyolitın teorik formülüne göre hesaplanan değerden çokaz düşük mutlak değere sahip olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.1).

Birsoy (2002)'de sepiyolit-paligorskit ve sistemde bulunan diğer fazların çözüldüden kristalleşerek oluşum koşulları araştırılmış ve aktivite diyagramları ile jeokimyasal oluşum koşulları belirlenmiştir. Bu çalışmada, önceki çalışmaya da ek olarak parajenezde bulunan fazların katı-katı ilişkilerini belirlemek amacıyla aktivite

diyagramları hazırlanmış, parajenezde bulunan minerallerin birarada duraylı oldukları ve birbirlerine dönüşüm koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Tablo 5.1 Mineraller, kimyasal bileşimleri ve oluşum serbest enerjileri ($\Delta G_{f,298}^0$) (Birsoy, 2002)

Mineral	Kimyasal Formülü	Serbest enerji $\Delta G_{f,298}^0$ kJ/mol)
Kuars	SiO ₂	-856.239 ¹
Amorf silika	SiO ₂	-850.599 ¹
Magnezit	MgCO ₃	-1027.866 ¹
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	-2167.228 ¹
Kalsit	CaCO ₃	-1130.098 ¹
Brusit	Mg(OH) ₂	-835.319 ¹
Enstatit	MgSiO ₃	-1459.923 ¹
Forsterit	Mg ₂ SiO ₄	-2056.704 ¹
Krizotil	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-4037.020 ¹
Talk	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-5523.667 ¹
Antofillit	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	-11361.359 ¹
Antigorit	Mg ₄₈ Si ₃₄ O ₈₅ (OH) ₆₂	-66140.755 ¹
Gibbsit	Al(OH) ₃	-1157.486 ¹
Pirofillit	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-5520.920 ¹
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-3789.089 ¹
Klorit	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	-8181.394 ¹
Ca-Saponit	Ca _{0.165} Mg ₃ Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-5600.092 ³
Mg-Saponit	Mg _{3.165} Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-5591.740 ³
Stevensit	Ca _{0.15} Mg _{2.85} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	-6463.337 ¹
Paligorskit	Mg _{2.84} Al _{1.8} Si _{7.73} O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ .4H ₂ O	-11944.316 ²
Sepiyolit	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ (OH ₂) ₂ .4H ₂ O	-9259.192 ³
Sepiyolit (Sarısı)	(Mg _{3.90} Ni _{0.012} Fe _{0.004} Ti _{0.001})(Si _{5.95} Al _{0.02})O ₁₅ (OH) ₂ (OH ₂) ₂ Ca _{0.17} Na _{0.005} K _{0.003} .4H ₂ O	-9249.482 ³
Sepiyolit (Yunak)	(Mg _{3.973} Al _{0.007} Fe _{0.004})Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ (OH ₂) ₂ Ca _{0.006} Na _{0.005} K _{0.003} .4H ₂ O	-9258.238 ³
Sepiyolit (Sivrihisar)	(Mg _{3.857} Al _{0.061} Fe _{0.017})Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ (OH ₂) ₂ Ca _{0.016} Na _{0.010} K _{0.010} .4H ₂ O	-9245.104 ³
Sepiyolit (Hekimhan)	(Mg _{3.742} Al _{0.065} Fe _{0.12})(Si _{5.965} Al _{0.035})O ₁₅ (OH) ₂ (OH ₂) ₂ Ca _{0.02} Na _{0.01} K _{0.005} .4H ₂ O	-9218.879 ³
Mg-Montmorillonit	Mg _{0.167} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-5350.499 ³
Su	H ₂ O	-237.190 ¹
	H ₂ CO ₃	-149.000 ¹
	H ₄ SiO ₄ ⁰	-312.720 ¹
	Mg ⁺²	-108.990 ¹
	Ca ⁺²	-132.180 ¹
	Al ⁺³	-116.000 ¹
	CO ₃ ⁻²	-126.030 ¹
	HCO ₃ ⁻	-140.241 ¹
	CO ₂ (g)	-94.254 ¹

¹ Helgeson ve diğ.(1978)

² Stoessell (1988)

³ Nriagu (1975)'ya göre hesaplanmış.

Önceki çalışmaya da uygun olması amacıyla hesaplamalarda aynı termodinamik veriler kullanılmıştır (Tablo 5.1). Çalışma alanlarında kendilerine ait termodinamik modellerini belirlemeden önce kil minerallerinin genel formüllerine göre hesaplanmış olan değerler kullanılmıştır.

Sepiyolit-paligorskit oluşumunda karbonatların hem parajenez oluşturmaları hem de oluşumu kontrol etmeleri nedeniyle, duraylılık limitleri (çözünürlük aktivite değerleri) de magnezit ve dolomit için hesaplanmış ve diyagramlarda kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Kalsit sistemde doyguluk fazı olarak yer aldığı için hesaplamalarda $\log(a_{Ca^{2+}}/a_{H^+}^2)$ değeri olarak kalsitin doyguluk sınırı, 13.06 kullanılmıştır. Su ve CO₂ aktiviteleri sabit tutulmuştur. Hesaplanan sepiyolit formüllerinde yer alan ve denge koşullarını belirlemekte gerekli olan Na⁺, K⁺ ve Fe³⁺ aktiviteleri, Na⁺ için albit-pirofillit, K⁺ için K-felspar-pirofillit fazlarının denge koşulları kullanılarak ve Fe³⁺ için hematitin doyguluk sınırı kullanılarak hesaplanmıştır.

Parajenezde yer alan diğer kil mineralleri, çoğu kez simektit grubu kil minerallerinden oluşmaktadır. Bu amaçla dioktahedral smektitleri temsil eden ve parajenez oluşturan Mg- montmorillonit ve trioktahedral simektitleri temsil etmek üzere saponit (Ca-saponit ve Mg-saponit) hesaplamalarda kullanılmıştır. SiO₂ fazı olarak genellikle otojenik amorf silika (opal-A, opal-CT veya opal-C) ve/veya kuvars olarak sepiyolit-paligorskit oluşumlarıyla birarada bulunmaktadır. Bu yüzden diyagramlar kuvars ve amorf silika fazları ayrı olarak değerlendirilmiştir. Sistemde varolan ve denge tepkimelerinin hesaplanmasında kullanılan diğer fazlar ve oluşum serbest enerjileri tablo 5.1’de verilmiştir.

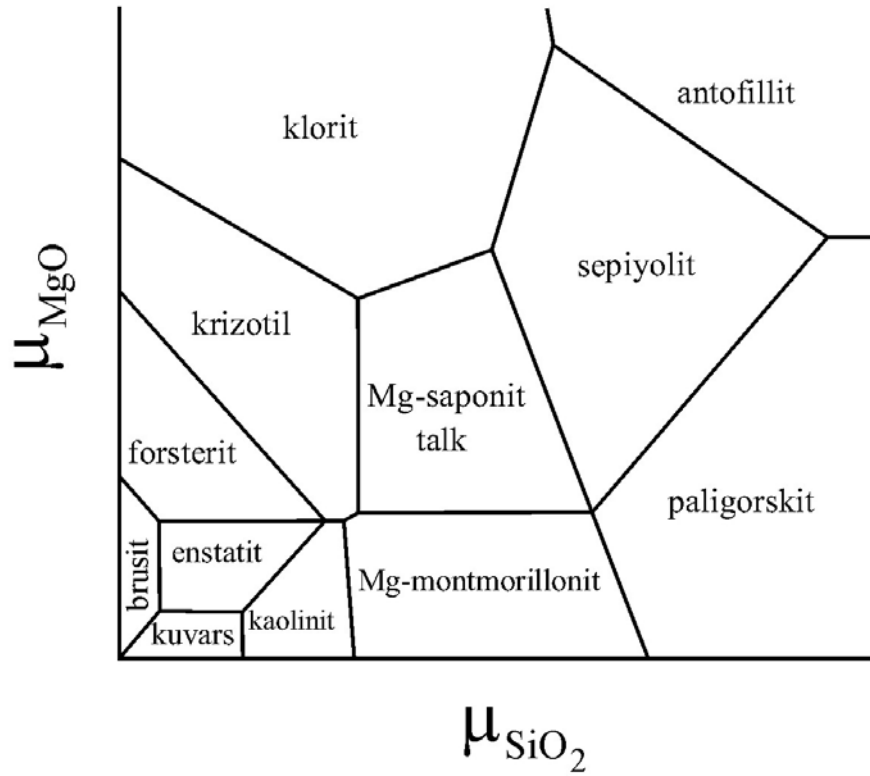
5.3 Aktivite Diyagramlarının Çizilmesi

Sepiyolit-paligorskit grubu ve ilgili mineraller içerdikleri ana elementlere göre MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde yer alırlar. Aktivite diyagramları hesaplanmadan önce kimyasal potansiyel diyagramlarının hesaplanması, aktivite diyagramlarının hesaplanması sırasında hiç bir zaman parajenez oluşturamayacak

mineral çiftlerinin denge hesaplamalarını gereksiz olarak hesaplamamak açısından kolaylık sağlar. Kimyasal potansiyel, bir bileşenin serbest enerjisinin o bileşenin sabit basınç-sıcaklık (P-T) koşullarında mol sayısındaki değişimine oranıdır. Bu nedenle, μ_{MgO} ve μ_{SiO_2} değişkenlerine ve suyun her yerde bulunduğu varsayımı ile kimyasal potansiyel diyagramı geometrik yöntemle (Korzhinskii, 1959) hazırlanmıştır (Şekil 5.1). Geometrik yaklaşımla çizilen kimyasal potansiyel diyagramlarında termodinamik verilere gereksinim yoktur. Mineral fazlarının yapısal formullerindeki oksit bileşenleri (MgO ve SiO) katsayılarına göre X ve Y eksenlerinde belirlenir. Grafikte birbirine yakın bulunan fazlar bir doğru ile birleştirilir. Daha sonra bu doğruların orta noktalarından çizilen dik doğrular kimyasal potansiyel diyagramlarında iki faz arasındaki ilişkiyi belirler.

Kimyasal potansiyel diyagramının ışığı altında aktivite diyagramları hesaplanır. Verilen sistemde iki değişken, Mg ve Si, X ve Y eksenlerinde gösterilmek üzere seçilir. Bu değişkenlere göre her mineral fazı için hidroliz tepkimesi hesaplanır. Daha sonra bu hidroliz tepkimeleri çiftler halinde birleştirilerek olası her faz çiftleri için denge tepkimeleri elde edilir (Bowers ve diğ., 1984). Her mineral çifti arasında elde edilen doğru denklemleri (sınır eğrileri) çizilir ve parajenezde birarada bulunabilecek fazları gösteren kimyasal potansiyel diyagramı hazırlanır. Trioktahedral smektitler için hem Ca-saponit hemde Mg-saponit gözönüne alındığında birçok eşitliği test etmek anlamına gelmektedir. $\log(a_{\text{Mg}^{2+}}/ a_{\text{H}^+}^2)$ ve $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ iyon aktivitelerine göre hazırlanacak diyagramlarda, $\log(a_{\text{Al}^{3+}}/ a_{\text{H}^+}^3)$ için belirlenecek farklı değerler kullanılacaktır.

Doğal sepiyolit-paligorskit yataklarında karbonat mineralleri yoğun biçimde yer almaktadırlar. Bu nedenle, magnezit ve dolomitin duraylılık sınırları bütün aktivite diyagramlarında belirlemek gerekmektedir.



Şekil 5.1 MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde kimyasal potansiyel diyagramı.

5.4 Aktivite Diyagramları

Birbirinden farklı oluşum ortam ve koşullarına sahip sepiyolit-paligorskit ve ilgili minerallerin oluşum mekanizma ve ortam koşullarını somutlaştırmak ve etkin olan değişkenleri sayısal olarak belirlemek amacıyla aktivite diyagramları hazırlanmıştır.

Sepiyolit-paligorskit ve ilgili mineraller MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde yer alırlar. Daha önce Birsoy (2002) tarafından çözültiden oluşum koşullarını belirlemek amacıyla hesaplanmış aktivite diyagramlarından farklı olarak, bu çalışmada birarada bulunabilen ve bulunma olasılığına sahip mineral fazları arasındaki katı-katı tepkime koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, Birsoy (2002) tarafından önerilen koşullar değiştirilmeden katı fazlar arasında $\log (a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ ve $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ değişkenlerine göre aktivite diyagramları hesaplanmış ve bölgelerdeki mineral parajenezleri gözönünde bulundurularak minerallerin birarada buldukları duraylılık koşulları belirlenmiştir. Bölgelerden alınan yeraltı suları ile

mineral fazları arasındaki ilişkiler de yine bu diyagramlar yardımıyla yorumlanmıştır.

$\log (a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ ($=\log a_{\text{Mg}^{2+}} + 2\text{pH}$) ve $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ değişkenlerine göre çizilen diyagramlarda gösterilemeyen fakat denge koşullarını etkileyen alüminyum aktivitesi için farklı $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3)$ değerleri kullanılmıştır:

a) $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) = 4.5$

b) $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) = 5.5$ (5.61, pirofillit + amorf silika doyumluk sınırı)

c) $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) = 6.5$ (6.38, kaolinit + amorf silika doyumluk sınırı)

d) $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) = 7.5$ (7.2, kaolinite + pirofillit doyumluk sınırı)

e) $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) = 8.5$ (8.35 pirofillit + kuvars doyumluk sınırı)

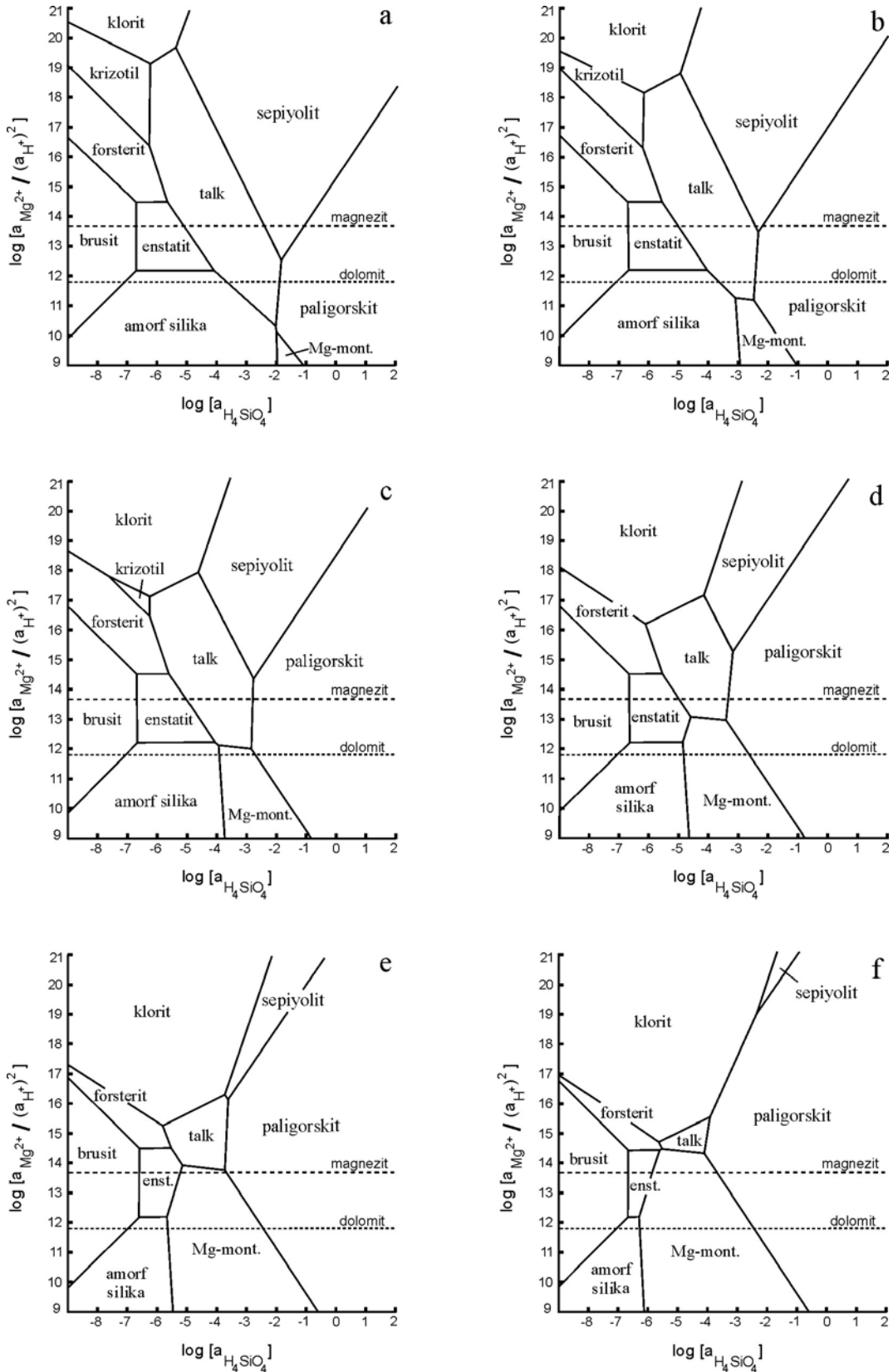
f) $\log (a_{\text{Al}^{3+}}/a_{\text{H}^+}^3) = 9.2$ (8.98 gipsit doyumluk sınırı)

Sepiyolit-Paligorskit oluşumunda karbonatların hem parajenez oluşturmaları hem de oluşumu kontrol etmeleri nedeniyle, duraylılık limitleri (çözünürlük aktivite değerleri) de manyezit ve dolomit için hesaplanmış ve diyagramlarda kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Kalsit sistemde doyumluk fazı olarak yer aldığı için hesaplamalarda $\log (a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ değeri olarak kalsitin doyumluk sınırı, 13.06 kullanılmıştır. Su ve CO₂ aktiviteleri sabit tutulmuştur. Hesaplanan sepiyolit formüllerinde yer alan ve denge koşullarını belirlemekte gerekli olan Na⁺, K⁺ ve Fe³⁺ aktiviteleri, Na⁺ için albit-pirofillit, K⁺ için K-felspar-pirofillit fazlarının denge koşulları kullanılarak ve Fe³⁺ için hematitin doyumluk sınırı kullanılarak hesaplanmıştır.

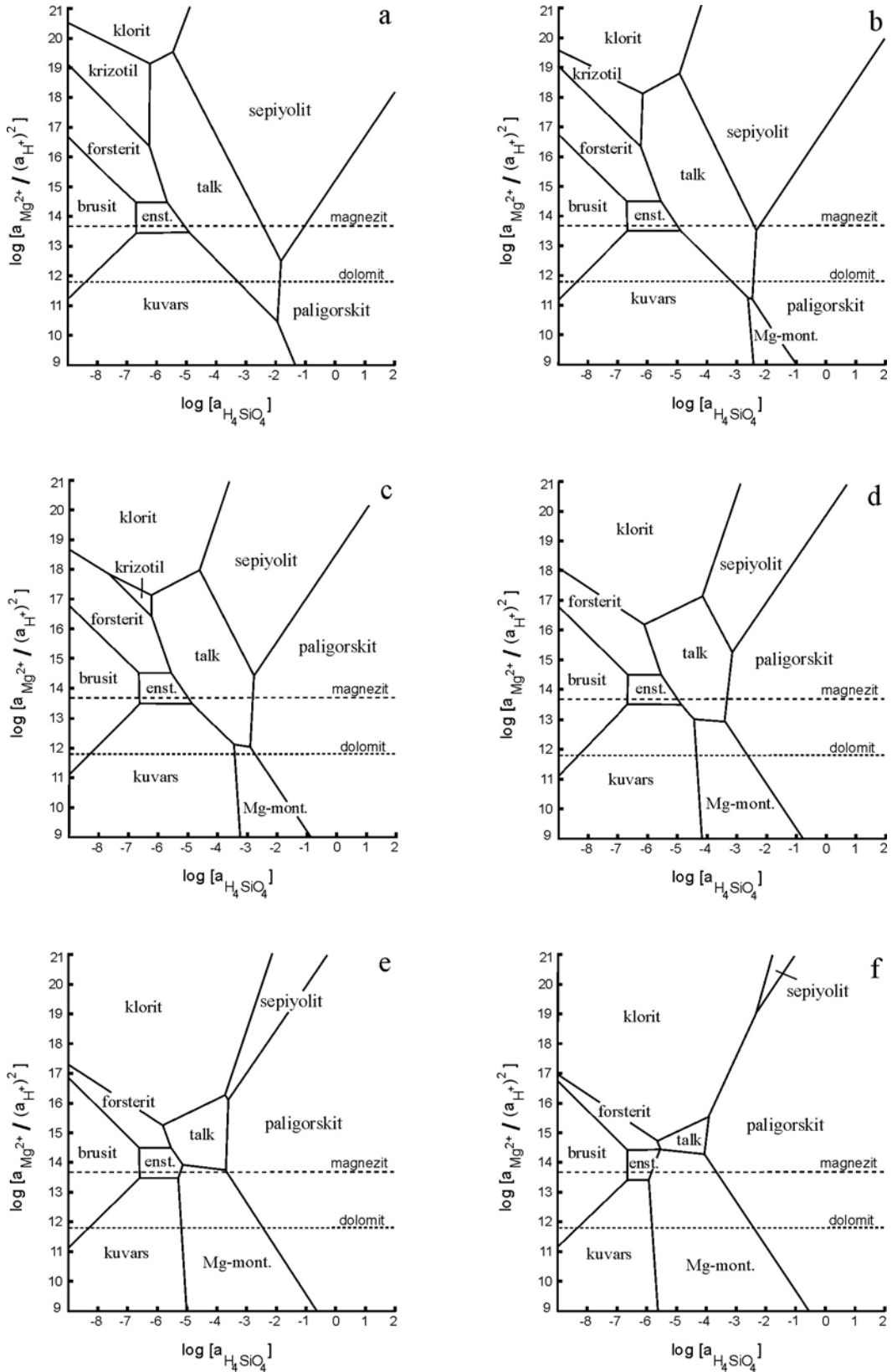
Minerallerin teorik formüllerine göre hesaplanan aktivite diyagramlarında silisyum aktivitesinin ve pH'ın düşük olduğu durumlarda kuvars ve amorf silika duraylı olarak bulunmakta, silisyum aktivitesinin artması ve magnezyum aktivitesinin düşük olduğu koşullarda Mg-montmorillonit ve daha yüksek silisyum konsantrasyonunda paligorskit duraylı olarak bulunmaktadır (Şekil 5.2-5.3).

Paligorskit, Mg-montmorillonitin aksine daha yüksek pH ve magnezyum değerlerinde de duraylı konumdadır. Trioktahedral smektit olarak sistemde yer alan Mg-saponit yüksek magnezyum aktivitesi olduğu durumlarda sepiyolitle birarada bulunmaktadır (Şekil 5.4 ve 5.5). Sepiyolit çoğunlukla magnezit fazının doymuş olduğu koşullarda Ultrabazik kayalarda sıkça rastlanan ve magnezyumun kaynağı olarak düşünülen krizotil (serpantin grubu), forsterit (olivin grubu) ve enstatit (piroksen grubu) mineralleri sepiyolit ve Mg-saponitle duraylı durumda bulunmakta ve bu fazların sepiyolite dönüşümleri, paligorskite dönüşümlerinden daha mümkün görünmektedir.

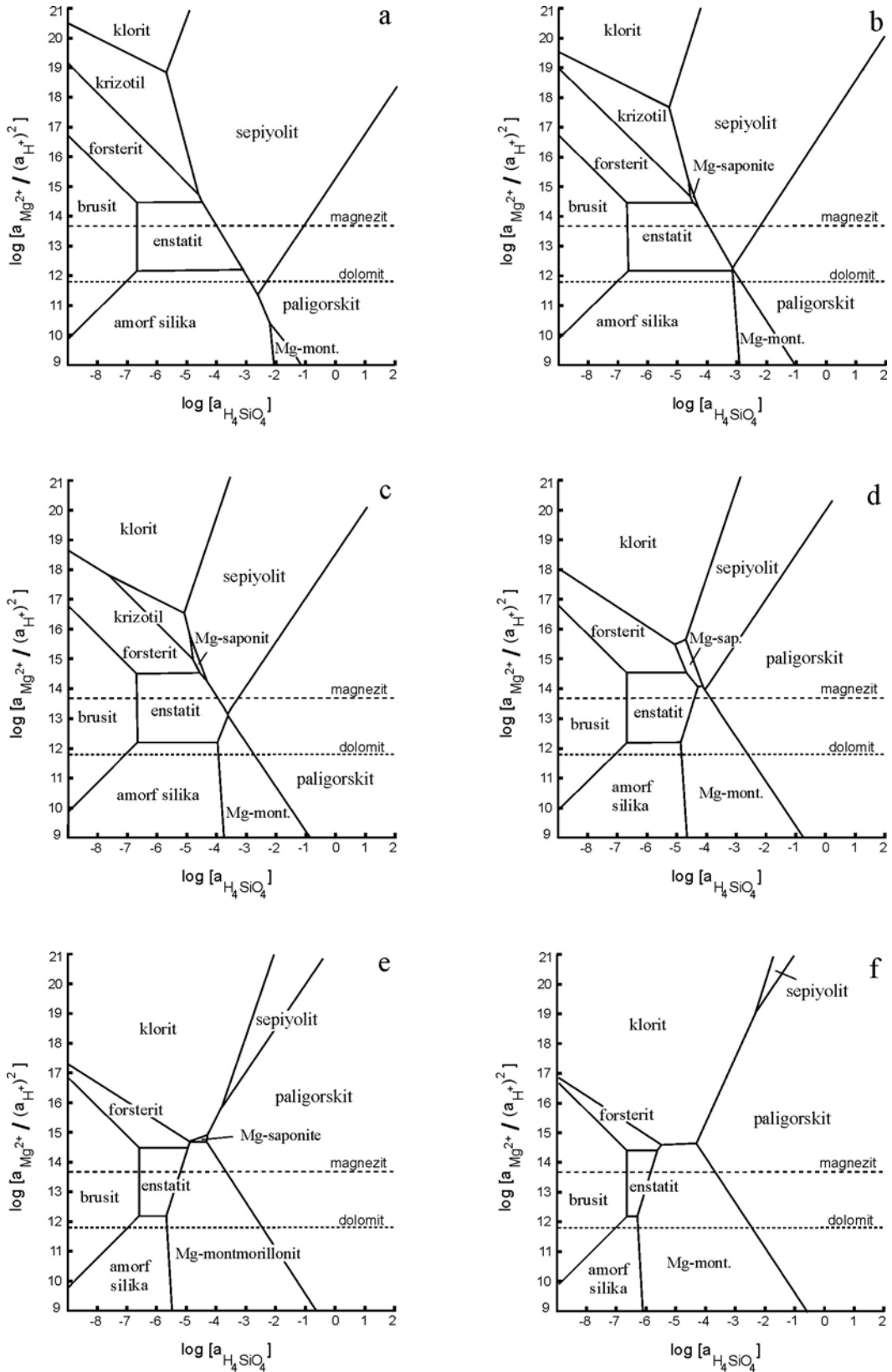
Sepiyolit yüksek magnezyumlu, yüksek pH ve silisyumun doymuşluk sınırına yakın ($\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -3.8$) ve doymuş olduğu ortamlarda duraylı olurken, paligorskit magnezyumdan bağımsız olarak yüksek silisyum aktivitesinin olduğu ortamlarda duraylıdır. Sistemde alüminyum aktivitesi yükseltip fazların birbirleri arasındaki ilişkiler yeniden hesaplandığında, alüminyumlu fazların, duraylılık alanları alüminyum içermeyen fazlar yönünde genişlemektedir. Özellikle sepiyolit fazının duraylı olduğu alan alüminyum aktivitesine bağlı olarak küçülmekte ve klorit, mg-saponit, paligorskit ve mg-montmorillonitin duraylı olduğu alanlar genişlemektedir (Şekil 5.2-5.7). Paligorskitin duraylılığını ve oluşum koşulunu alüminyum aktivitesi diğer koşullardan daha çok etkilemekte fakat sepiyolit duraylı olmasını öncelikle magnezyum ve pH etkilerken, alüminyumun da çok önemli bir rol oynamaktadır.



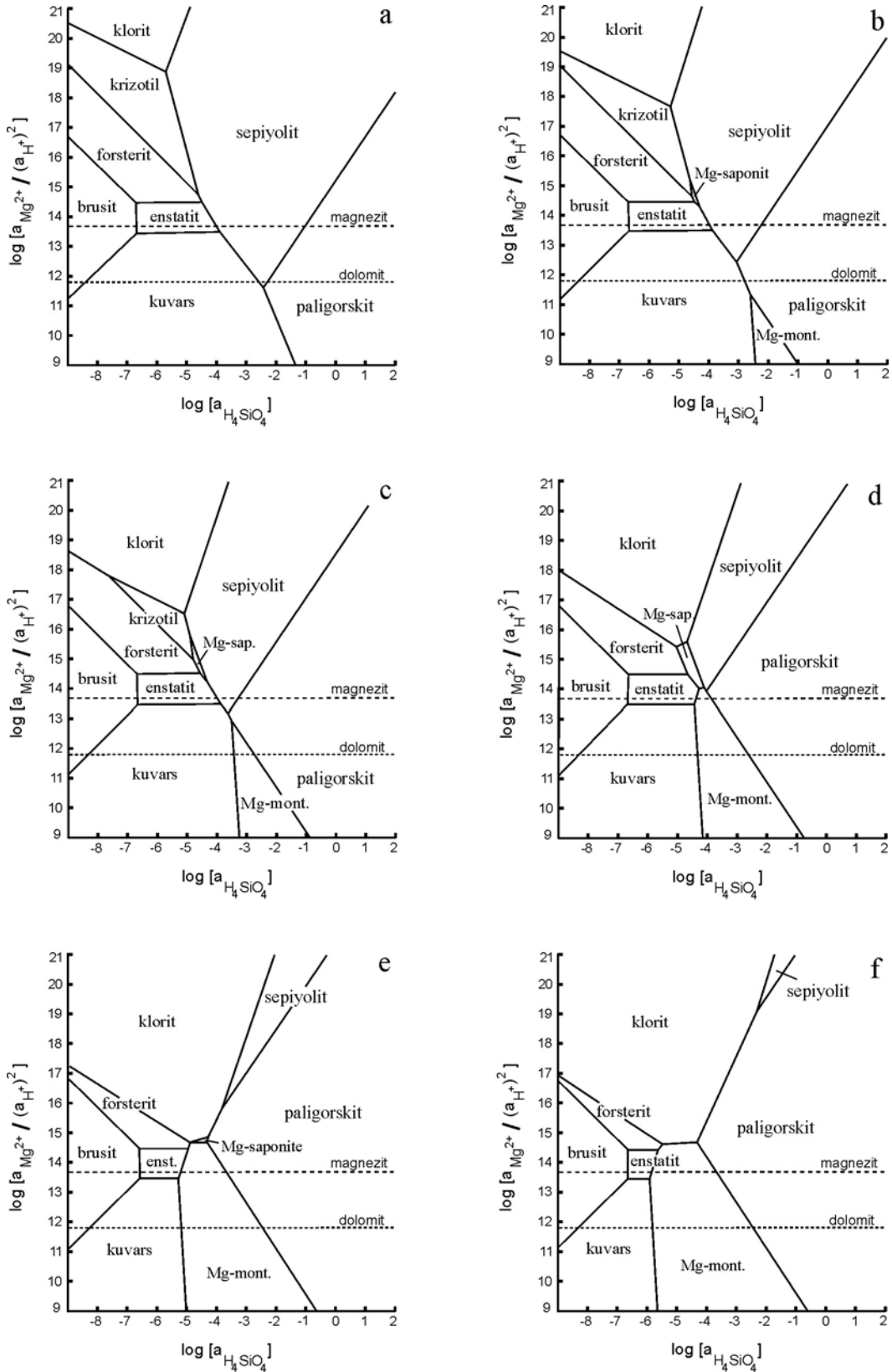
Şekil 5.2 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 °C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı amorf silika ve $\log a_{AlH_3} / a_{H^+}^3$ değeri sırasıyla 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 9.2 olarak a'dan f'ye doğru artmaktadır. Kesikli çizgiler magnezit ve dolomitin duraylılık sınırlarını belirtmektedir.



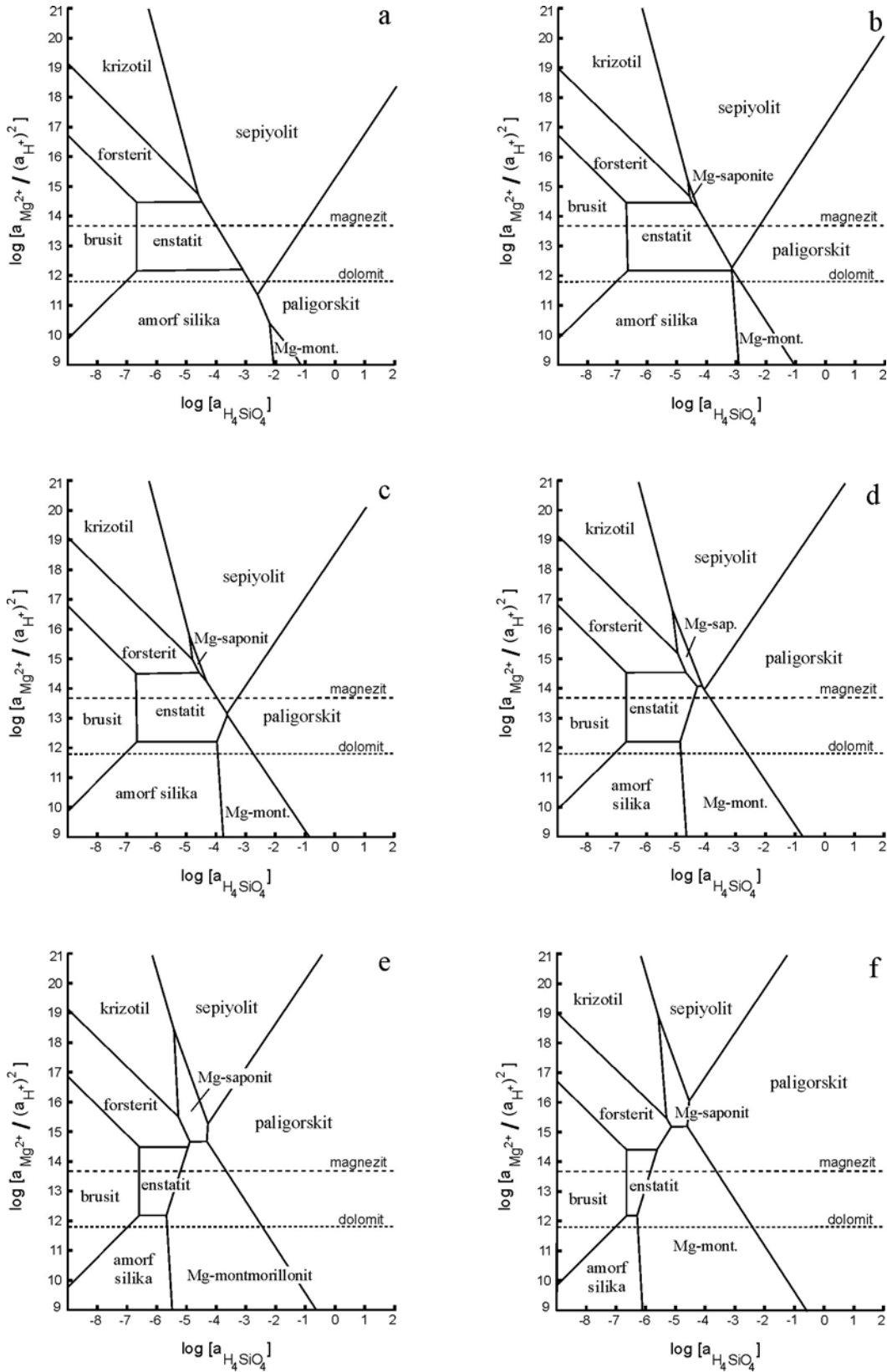
Şekil 5.3 $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO-H_2O-CO_2-HCl$ sisteminde 25 °C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO_2 fazı kuvars ve $\log a_{Al^{3+}} / a_{H^+}^3$ değeri sırasıyla 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 9.2 olarak a'dan f'ye doğru artmaktadır. Kesikli çizgiler magnezit ve dolomitin duraylılık sınırlarını belirtmektedir.



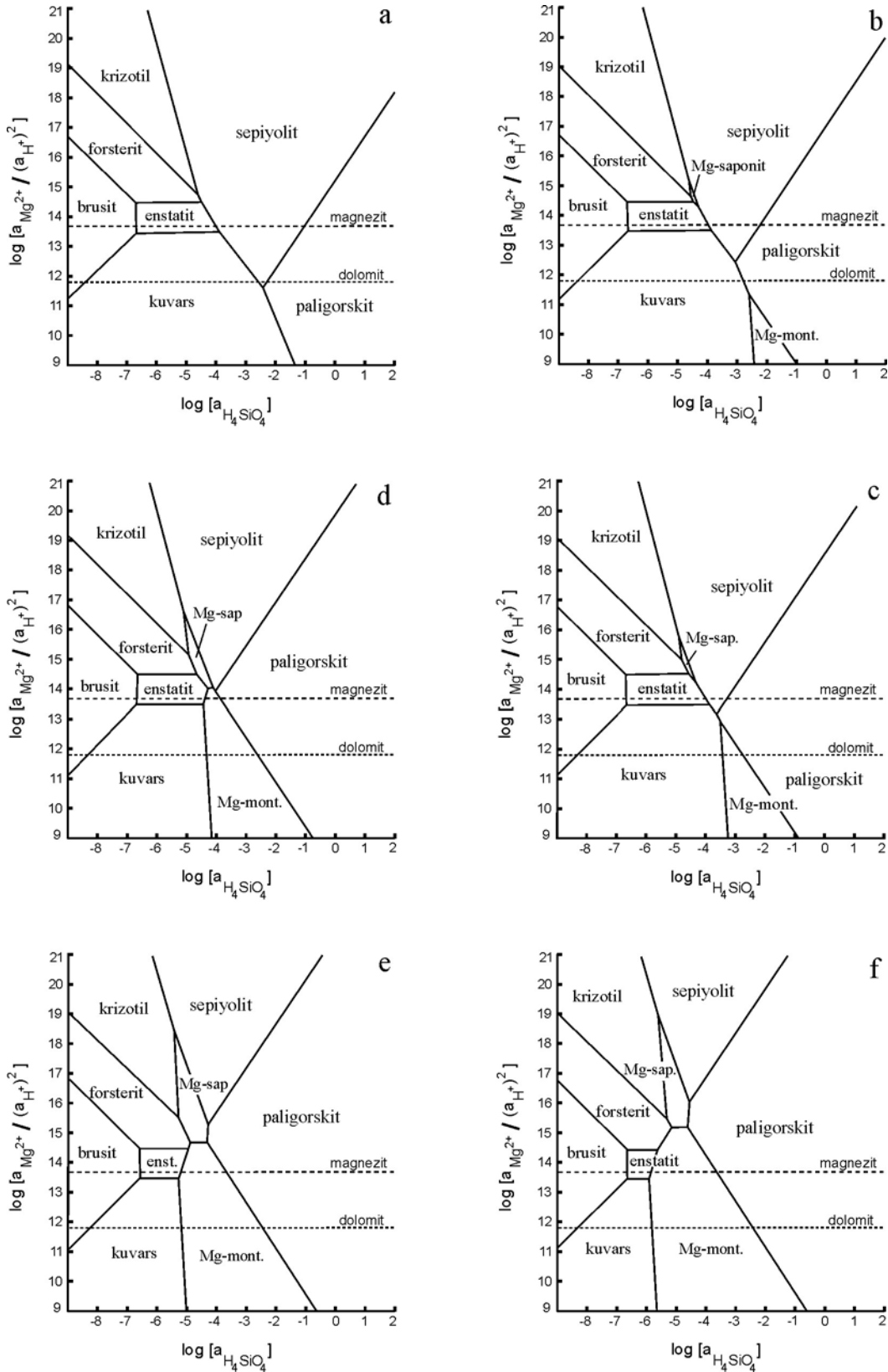
Şekil 5.4 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 °C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı amorf silika ve $\log a_{\text{Al}^{3+}} / a_{\text{H}^+}^3$ değeri sırasıyla 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 9.2 olarak a'dan f'ye doğru artmaktadır. Kesikli çizgiler magnezit ve dolomitin duraylılık sınırlarını belirtmektedir.



Şekil 5.5 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 °C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı kuvars ve $\log a_{\text{Al}^{+3}} / a_{\text{H}^+}^3$ değeri sırasıyla 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 9.2 olarak a'dan f'ye doğru artmaktadır. Kesikli çizgiler magnezit ve dolomitin duraylılık sınırlarını belirtmektedir.

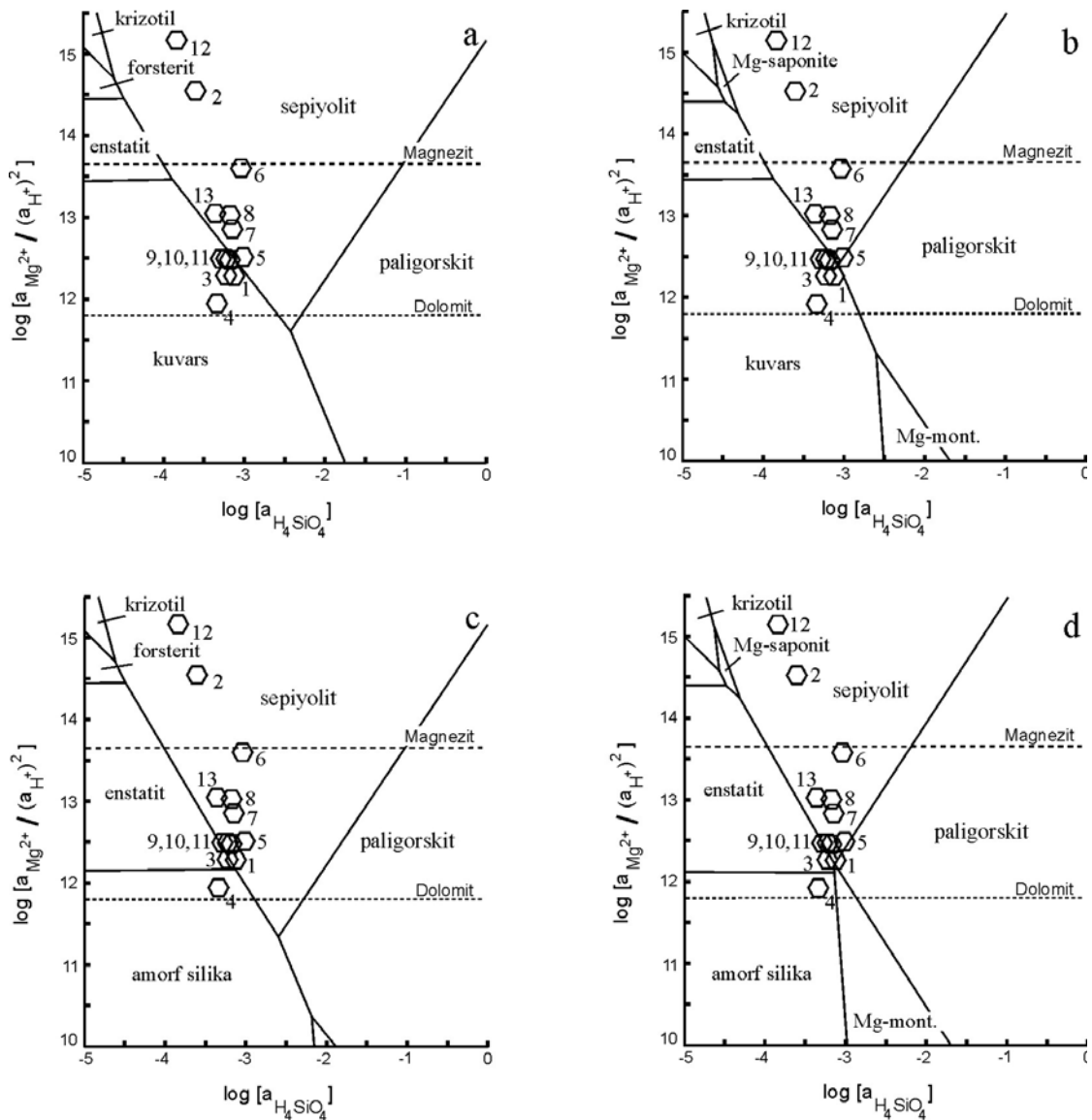


Şekil 5.6 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 °C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı amorf silika ve $\log a_{Al^{3+}} / a_{H^+}^3$ değeri sırasıyla 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 9.2 olarak a'dan f'ye doğru artmaktadır. Kesikli çizgiler magnezit ve dolomitin duraylılık sınırlarını belirtmektedir.



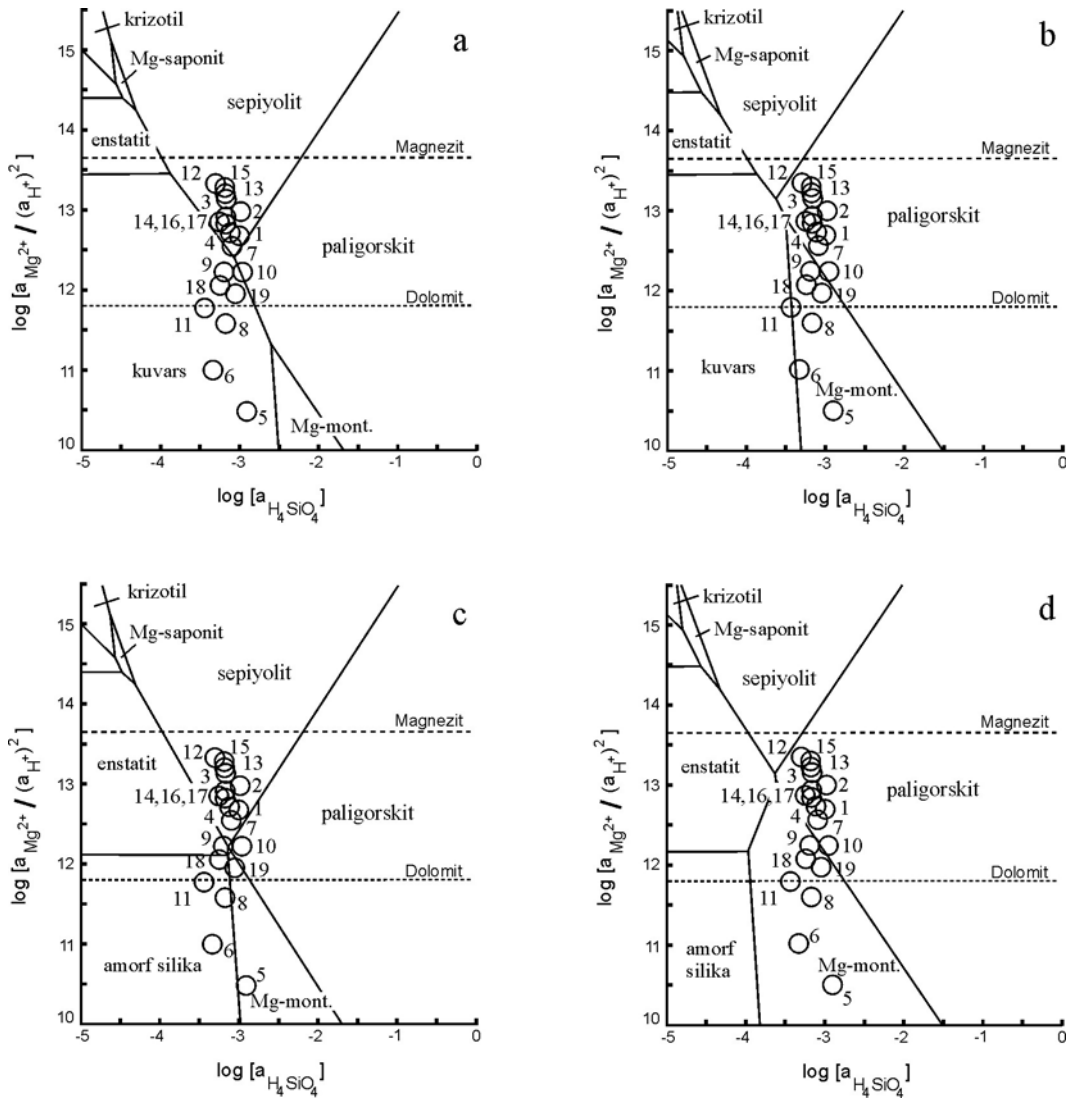
Şekil 5.7 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 °C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı amorf silika ve $\log a_{\text{Al}^{3+}} / a_{\text{H}^+}^3$ değeri sırasıyla 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 9.2 olarak a'dan f'ye doğru artmaktadır. Kesikli çizgiler magnezit ve dolomitin duraylılık sınırlarını belirtmektedir.

Eskişehir-Sarısu bölgesindeki parajenezler gözönüne alındığında bölgedeki jeokimyasal ortamı en iyi temsil eden aktivite diyagramları Al aktivitesinin en düşük (4,5-5,5) olduğu koşullarda çizilen diyagramlardır. Bölgedeki yeraltı suları da daha çok düşük alüminyum aktivitesine sahip ve sepiyolit ile dengededir (Şekil 5.8). Alüminyum aktivitesinin yüksek olduğu koşullarda mg-smektit ve paligorskitle dengeye doğru gitmektedir. Al aktivitesinin en düşük ve Mg aktivitesinin yüksek değerlerde olduğu aktivite diyagramlarında suların çoğunluğu sepiyolit duraylılık alanına düşmektedir.



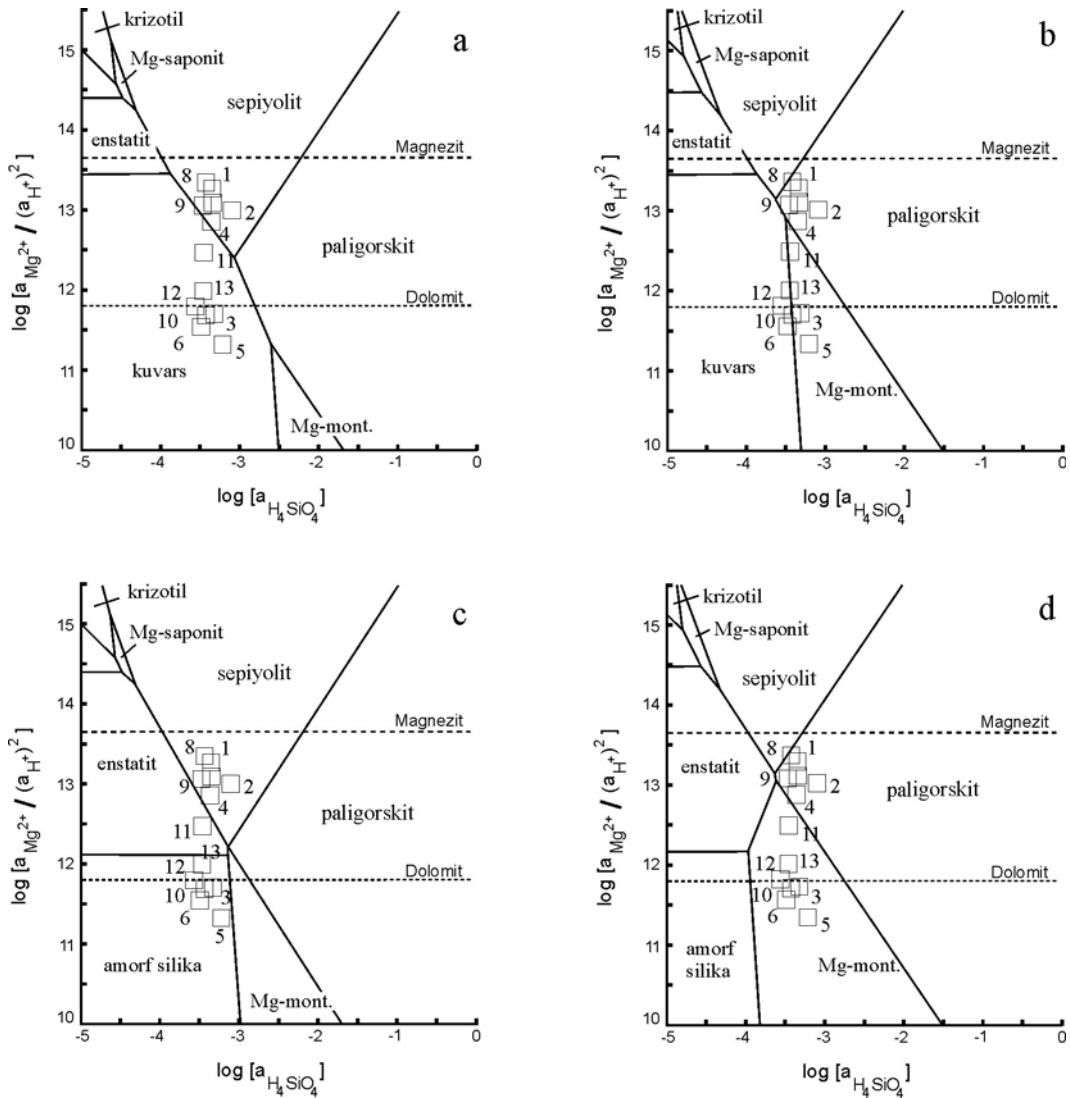
Şekil 5.8 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı a ve b şekillerinde kuvars ve c ve d şekillerinde amorf silika; $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri a ve c şekillerinde 4,5 ve $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri b ve d şekillerinde 5,5. Eskişehir-Sarısu yeraltısularının mineral fazlarıyla konumları.

Konya-Yunak bölgesindeki çakıltası matrisinde paligorskit mineralinin Sarısu bölgesine göre daha fazla miktarda olması bölgede Al aktivitesinin de daha yüksek olduğunu göstermektedir. Buna göre Al aktivitesi 5,5 ve 6,5 alınarak çizilen aktivite diyagramları bölgedeki oluşum koşullarını daha iyi temsil etmektedir. Çalışma alanındaki sular düşük Al aktivitesi koşullarında (Şekil 5.9 a-c) sepiyolit ile duraylı bulunurken, Al aktivitesi 6,5 alınarak hesaplanan diyagramlarda paligorskitin duraylılık alanında bulunur (Şekil 5.9). Yunak bölgesi amorf silika çakılları içermesi ve çatlaklarda gözlenen ikincil amorf silika oluşumlarıyla yüksek Si aktivitesinin olduğunu ifade eder. Yüksek silisyum aktivitelerinde paligorskit mineralinin oluşması da daha mümkündür.



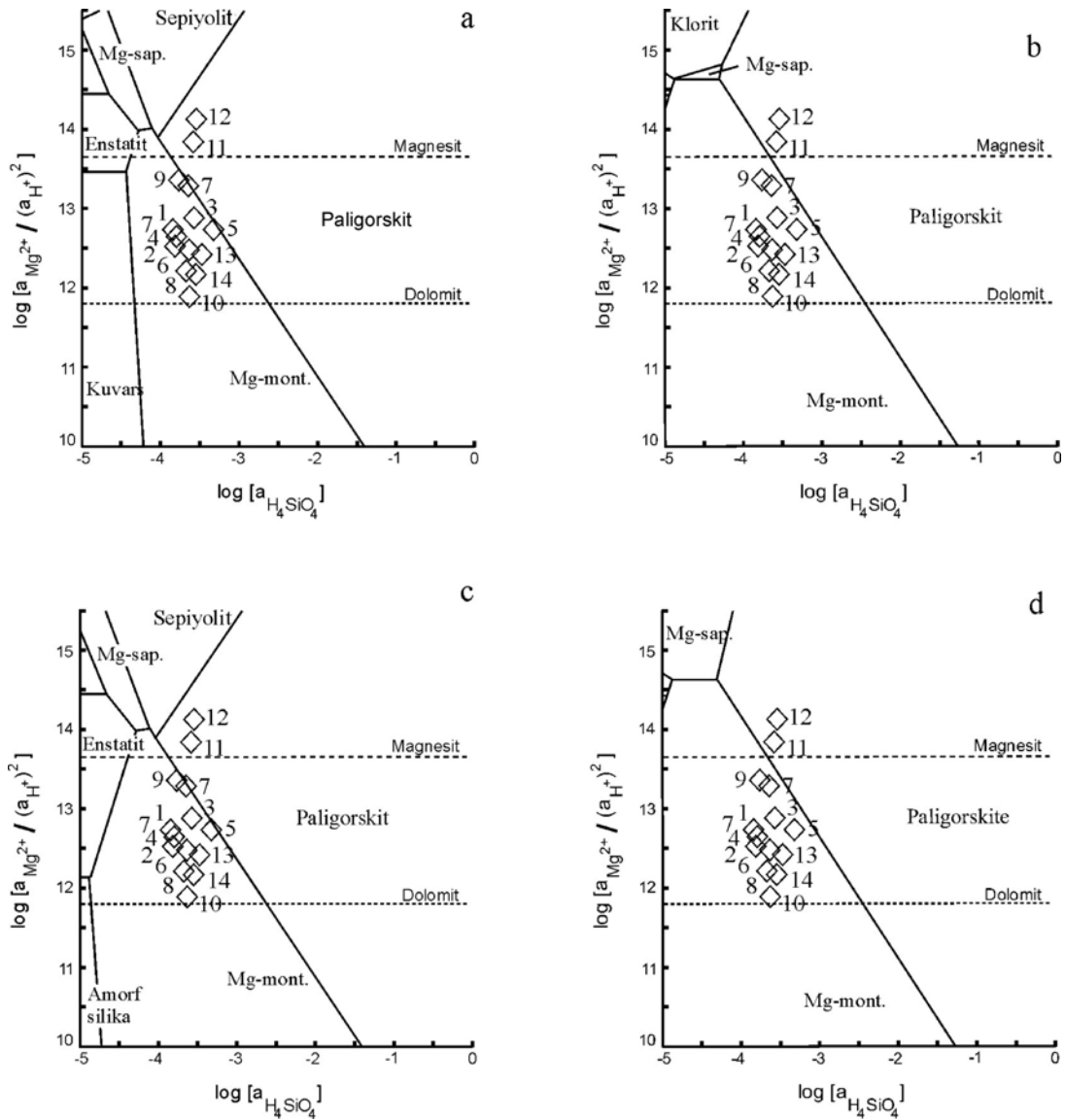
Şekil 5.9 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı a ve b şekillerinde kuvars ve c ve d şekillerinde amorf silika; $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri a ve c şekillerinde 5,5 ve $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri b ve d şekillerinde 6,5. Konya-Yunak yeraltısularının mineral fazlarıyla konumları.

Sivrihisar-İlyasapaşa bölgesi en iyi alüminyum aktivitesinin 5,5 ve 6,5 olduğu koşullarda hazırlanan aktivite diyagramlarında temsil edilebilir (Şekil 5.10). Sivrihisar-İlyasapaşa bölgesinden alınan yeraltı sularının sepiyolitlerin bulunduğu kayalarla ilişkili olanları, düşük alüminyum aktivitesinde sepiyolit ve yüksek alüminyum aktivitesi koşullarına doğru gidildikçe paligorskitle dengede olduğu görülmektedir. Yeraltı sularını büyük kısmı dolomitce doymun sulardır. Al aktivitesinin yüksek olduğu koşullarda, sepiyolit duraylılık sınırına yakın, paligorskit ve mg-smektikle dengede görülmektedir.



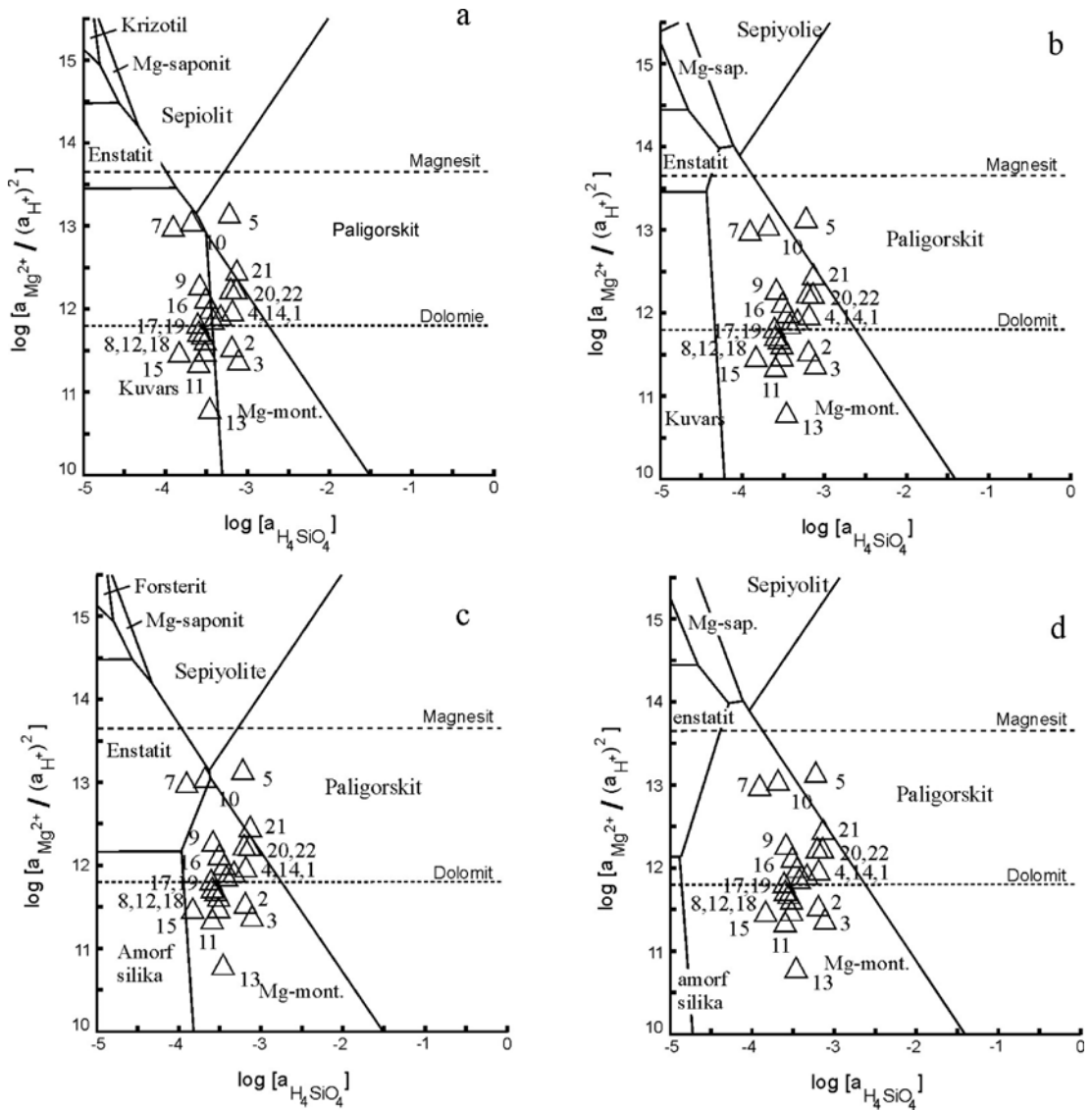
Şekil 5.10 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı a ve b şekillerinde kuvars ve c ve d şekillerinde amorf silika; $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri a ve c şekillerinde 5,5 ve $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri b ve d şekillerinde 6,5. Sivrihisar-İlyasapaşa yeraltısularının mineral fazlarıyla konumları.

Sivas-Çetinkaya bölgesindeki yaygın olarak gözlenen smektit ve paligorskit birlikteliği Al aktivitesinin yüksek olduğu koşullarında oluşumlarının ve duraylılıklarının mümkün olduğunu göstermektedir. Bu nedenle Al aktivitesinin yüksek olduğu koşullarında en iyi değerlendirilebilir (Şekil 5.11). Bölgedeki yeraltı suları da yüksek alüminyum içeriklerine sahiptir ve sular mg-smektit ve paligorskitle dengededir. Suların hepsi dolomit mineraliyle doygunudur.



Şekil 5.11 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı a ve b şekillerinde kuvars ve c ve d şekillerinde amorf silika; $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri a ve c şekillerinde 7,5 ve $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri b ve d şekillerinde 8,5. Sivas-Çetinkaya yeraltısularının mineral fazlarıyla konumları.

Hekimhan bölgesindeki yeraltı suları, alüminyum aktivitesinin 6,5 ve 7,5 alınarak hazırlanan aktivite diyagramlarında değerlendirilmiştir (Şekil 5.12). Yeraltısularından sadece birkaçı düşük Al koşullarında sepiyolit duraylılık alanına yakındır. Suların çoğunluğu Mg-montmorillonitle doymun olarak bulunur. Suların yaklaşık yarısının dolomitin duraylılık sınırı civarında veya altında olması suların dolomitce doymun olmadığını, magnezyum aktivitesinin havzada düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.12 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-H₂O-CO₂-HCl sisteminde 25 C ve 1 bar basınçta hesaplanmış aktivite diyagramları: SiO₂ fazı a ve b şekillerinde kuvars ve c ve d şekillerinde amorf silika; $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri a ve c şekillerinde 6,5 ve $\log a_{Al^{+3}} / a_{H^+}^3$ değeri b ve d şekillerinde 7,5. Malatya-Hekimhan yeraltısularının mineral fazlarıyla konumları.

BÖLÜM ALTI

TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Türkiye’de yaygın olarak bulunan sepiyolit-paligorskit oluşumlarından birbirinden farklı oluşum ortam ve koşullarına sahip Eskişehir-Sarısü, Konya-Yunak, Sivrihisar-İlyaspaşa, Sivas-Çetinkaya ve Malatya-Hekimhan bölgelerindeki oluşumlar incelenmiştir.

Eskişehir-Sarısü bölgesinde sepiyolit yumruları Pliyosen yaşlı çakıltaşları içerisinde yer alır. Çakıltaşlarının temelini ve kaynağını serpantinler ve içerisine damarlar halinde yerleşmiş magnezitler oluşturur. Çalışma alanında halen işletilmekte olan magnezit ocağı bulunmaktadır. Sepiyolit yumruları bu magnezit yataklarının hemen güneyindeki çakıltaşları içerisinde, çoğunlukla serpantin, magnezit ve diyabaz çakıllarıyla beraber bulunur. Çakıltaşları alüvyonal fan ortamında çökelmiş olduğunu gösterir şekilde, yanal ve düşey yönde farklı fasiyeslere sahiptir. Sepiyolit nodulleri özellikle yığın akması şeklinde taşınmış, iri ve bol miktarda magnezit çakılları ve bloklarından oluşan tane destekli çakıltaşı seviyelerinde yoğunlaşır. İlksel olarak magnezit çakılı olarak yerleşen çakıllar, erken diyajenezden itibaren dönüşerek sepiyolit nodullerini oluşturur.

Oluşum mekanizması olarak genel olarak, serpantin, diyabaz ve magnezit çakıllarından oluşan çakıltaşı, matriksinde de bu kayaç ve minerallerin ince kırıntılarını barındırır. Çakıltaşlarının gözenekli yapısı yeraltısularının çakıltaşları içerisinde dolaşımını kolaylaştırmaktadır. Diyajenetik aşamada bölgedeki çakıltaşı matriksinde neoforme karbonat (kalsit ve dolomit) ve kil mineralleri (sepiyolit, paligorskit, smektit) oluşmaya başlamıştır. Taramalı elektron mikroskop incelemelerinde paligorskit ve bazen sepiyolit mineralinin detritik minerallerin üzerini sardığı, matriks içindeki gözeneklerde olduğu ve çatlaklar boyunca birbirine doğru uzanan lifsi yapılar oluşturduğu görülmüştür. Genelde matriksdeki karbonatların üzerini saran ve üzerinde oluşan sepiyolit ve paligorskit lifleri üzerinde

oluşan karbonat mineralleri de bulunmaktadır. Yani karbonat minerallerinin daha önce oluşmaya başladığı ve kil mineralleriyle birlikte oluşmaya devam etmektedir.

Sepiyolit nodulleri Ece ve Çoban (1994, 1998) tarafından da belirtildiği gibi havza kenarında biriken magnezit çakıllarının diyajenetik dönüşümüyle oluşmaktadır. Tamamen sepiyolite dönüşmüş nodullerde 4-6 μ boyutunda sepiyolit lifleri içiçe gelişmiş yapılarda gözlenir. Kısmen sepiyolite dönüşmüş magnezit çakıllarında, mikrokristalen magnezitin gözenekliliğinin arttığı ve bu gözeneklerde 1-2 μ boyutunda liflerin oluşmaya başladığı ve örnek içerisinde liflerin yoğunlaştığı yerlerde lif boylarının da uzadığı gözlenmiştir.

Sepiyolit ve paligorskit minerallerinin oluşabilmesi için Si ve Mg aktivitesinin yüksek olduğu, alkali koşullar gerektiği birçok yayında değinilmiştir (Singer ve Weaver, 1984; Jones, 1986, Akbulut ve Kadir, 2003; Zaabooub, 2005). Bu değerleri sayısallaştırmak amacıyla hesaplanan aktivite diyagramlarında mineral parajenezlerinin jeokimyasal ve termodinamik ilişkisi daha net olarak ortaya çıkmaktadır. Al aktivitesinin düşük olduğu koşullarda hazırlanan diyagramlarda sepiyolit daha geniş duraylılık alanına sahip olarak bulunur (Şekil 5.8). Mg aktivitesinin ve pH'nın arttığı koşullarda çok düşük olmayan Si aktivitelerinde (>-3,5) sepiyolit oluşması ve duraylı kalması mümkün görünmektedir.

Sepiyolit nodulleri ideal sepiyolit bileşimine oldukça yakın ve oluştukları magnezitler gibi eser elementler bakımından oldukça fakirdirler. Çalışma alanındaki yeraltı ve yüzey suları izotopik olarak meteorik kökenli ve çoğu sepiyolitle ve dolomitle duraylı olarak bulunmaktadırlar. Kuvars ve smektit mineralleriyle de doymun olarak bulunurlar.

Karbonat minerallerinin izotop değerleri kurak-yarı kurak karasal koşulların bölgede hakim olduğunu ve bu minerallerin meteorik kökenli sulardan oluşmuş olduğunu göstermektedir. Sepiyolit nodullerinin oksijen izotop değerleri de meteorik oluştuğu koşullarda meteorik kökenli sularla uyumlu olduğunu doğrulamaktadır.

Konya-Yunak bölgesinde çakıltaşları içerisinde, magnezit çakıllarının bulunduğu yerde diyajenetik dönüşmesiyle oluşan sepiyolit yumruları (Yeniyol, 1993 Yeniyol ve Öztunalı, 1985) oluşum şekli açısından Sarısu bölgesindeki sepiyolit oluşumlarına benzerlik sunar. Çakıltaşları havza kenarında magnezit damarları içeren serpantinitletlerin üzerine küçük bir alanda (~1,5-2 km²) birikmiştir. Sepiyolit oluşumları Kartalkaya tepenin güneybatısında alt seviyelerde yoğunlaşmıştır. Bu oluşumlar kuzeye doğru incelen yaklaşık 500 m.'lik bir zon boyunca devam eder (Yeniyol ve Önder, 1978a) ve en kuzeyde beyaz renkli opal nodulleri ile birarada bulunur. Sepiyolitler opal nodullerinin dış kısmında ince (1-2 cm) bir tabaka oluşturur.

Sarısu bölgesinden farklı olarak Yunak çakıltaşlarının çimentosunda önemli miktarda paligorskit oluşumları bulunur. Detritik minerallerin ve karbonatların üzerini saran ağörgülü paligorskitler çakıltaşı matriksinde yaygındır. Gözenek ve boşluklarda iyi gelişmiş ve uzamış lif ve lif demetleri olarak gözlenir. Bu tür mineral oluşumların gözeneklerdeki çözeltiden kristalleşerek oluşmuşmaları daha mümkündür. Saf sepiyolit nodulleri ve değişik oranda magnezit-sepiyolit içeren noduller Sarısu bölgesindeki oluşumlara oldukça benzer dokuya ve mineral özelliklerine sahiptir.

Yunak'daki sepiyolitlerin Si içeriği Sarısu sepiyolitlerinden biraz fazla Si çerir. Tetraeder tabakada substitusyon bulunmazken, oktaeder tabakada Mg'un yerine Ni, Al ve Fe bulunur. Çakıltaşları içerisindeki paligorskit mineralinin yoğun olması çakıltaşlarının Sarısu bölgesine göre daha yüksek Si ve Al koşullarından etkilendiğini göstermektedir. Si aktivitesinin yüksek olduğu koşullar paligorskitin diğer minerallere göre daha duraylı olduğu koşullardır (Şekil 5.9).

Karbonat minerallerinin izotop değerleri iklimsel olarak kurak-yarı kurak koşulların bölgede hakim olduğunu ve karbonatların meteorik kökenli suların oluşmuş olduğunu göstermektedir. Saf sepiyolit nodulüne ait oksijen izotop değeri Sarısu sepiyoliti ile yakın de değere sahipken, opalle birlikte bulunan sepiyolit örneğinin izotop değeri çok daha yüksektir.

Orta Anadolu'da Sivrihisar ve civarında, Miyosen-Pliyosen yaşlı karbonatlı, killi ve jipsli karasal göl çökelleri içerisinde organik maddece zengin kahverengi sedimanter sepiyolit oluşumları, merccekler şeklinde oldukça yaygın olarak bulunurlar (Yeniyol, 1992; Yeniyol, 1993; Gençoğlu ve İrkeç 1993a; Karakaş, 1993; Ünlü ve diğer., 1995). Daha önceki İlyaspaşa bölgesini de kapsayan bu çalışmalarda sepiyolitlerin küçük playa göllerinin bataklık ortamında dolomitlerle birlikte çökeldiği belirtilmiştir. Organik maddece zengin, kahverengi-siyah sepiyolit tabakaları tamamen sepiyolit mineralinden oluşurken, bej ve beyaz dolomitik sepiyolitler değişen oranlarda sepiyolit minerali içerirler.

Dolomit mineralleri ve birlikte bulunan ağsı yapıdaki sepiyolit liflerinin uyumlu birlikteliği oluşumun ana mekanizmasının sudan kristalleşerek birlikte oluştuğu yönündedir. Ancak gözeneklerde ve çatlaklar boyunca gelişen lifler ve lif demetleri diyajenetik aşamada da sepiyolit oluşumunun devam ettiğini ve Bu bölgeye ait sepiyolit oluşumları ana elementler bakımından teorik bileşimine yakın bir içeriğe sahipken, Sarısu ve Yunak sepiyolitlerinden daha yüksek iz element içeriklerine sahiptirler. Sepiyolitlerle birlikte çökelen dolomit minerali ve dolomit tabakalarındaki $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değeri tipik kurak-yarı kurak karasal iklim koşullarında çökeldiklerini göstermektedir. Evaporasyonla göl suyu oksijen izotoplarında zenginleşme olurken, havzayı zaman zaman besleyen meteorik suları oksijen izotop değerlerinde azalmalara neden olmuştur.

Sivrihisar-İlyasapaşa bölgesi Al aktivitesinin 5,5 ve 6,5 olduğu koşullarda hazırlanan aktivite diyagramlarında en iyi temsil edilebilmektedir (Şekil 5.10). Bu bölgeden alınan suların killi-karbonatlı birimlerle ilişkili olanları, düşük Al aktivitesi koşullarında sepiyolitle ve yüksek Al aktivitesi koşullarında paligorskitle dengede olduğu görülmektedir.

Sivas-Çetinkaya bölgesinde yaygın parajenez smektit, paligorskit ve eşlik eden karbonat minerallerinden oluşur. Taramalı elektron mikroskop görüntülerinde paligorskitlerin çözüldükten kristalleşerek ve smektitlerden dönüşerek oluştuğu görülmektedir. Smektitler ise karbonatlarla birlikte çözüldükten kristalleşerek

oluşmuşlardır. Çalışma alanının doğusunda önceki çalışmalardan farklı olarak serpantinlerden oluşan temel kayaların hemen üstündeki seviyelerde sepiyolit minerali varlığı belirlenmiştir.

Smektit grubu mineraller ve paligorskit varlığı ve kimyasal analiz sonuçları bölgedeki koşulların, diğer oluşumlardan farklı olarak yüksek Al aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle Al aktivitelerinin yüksek (7,5-8,5) olduğu koşullarında en iyi değerlendirilebilir (Şekil 5.11). Bu diyagramlarda Mg-montmorillonit ve paligorskit daha geniş duraylılık alanlarına sahiplerdir. Çalışma alanında bugünkü yeraltı sularından ikisi paligorskitle duraylı olarak bulunurken, diğer suların tamamı Mg-montmorillonitle duraylıdır.

Sivas-Çetinkaya bölgesindeki kalsit mineralleri çok değişken oksijen izotop içeriklerine sahiptir. Bu durum olduğu suyun da izotop içeriğinin sürekli değiştiğini göstermektedir. Evaporasyona bağlı ^{18}O zenginleşmesi ve taze meteorik suların göl suyuna eklenmesiyle bağlı olarak ^{18}O izotopunun fakirleşmesi Çetinkaya gölsel havzasının değişen iklim koşullarından etkilendiğini göstermektedir. Havzanın merkezi kesimlerinde ölçülen kesitlerde de karbonatlı killi birimlerin çakıllı kumlu seviyeler içermesi havzayı besleyen suların aynı zamanda kırıntılı malzeme de taşıdığını göstermektedir.

Üst Kretase-Tersiyer denizel Hekimhan (Malatya) havzasında sepiyolit ve paligorskitler bir arada veya ayrı ayrı bulunurlar. Killi karbonatlı kayaların oluşturduğu düzenli istifin her seviyesinde paligorskit minerali dolomit ve kalsitle beraber bulunur. Sepiyolit minerallerinin de bulunduğu Yağca formasyonu Hekimhan ilçesinin doğusunda ve güneyinde sedimanter çökeller ve mineralojik bileşimleri açısından farklılıklar göstermektedir. Çalışma alanının doğusunda yeralan Yağca formasyonuna ait kayalar altta kalın killi jips tabakalarıyla başlar, üste doğru kırmızı renkli marmlar ve karbonat ara seviyeleri ile devam eder. Bu istifte az yada çok paligorskit minerali karbonat mineralleriyle her seviyede bulunur. Bu parajenez bazı seviyelerde smektit ve kuvars mineralleri eşlik eder.

Çalışma alanının güneyinde Yağca formasyonu altta çört ve killi karbonatlı kayaçların ardalanmasıyla başlar. Üst seviyelere doğru çört tabakaları gözlenmezken killi kayaçlardaki karbonat seviyesi artmaktadır. Alt seviyelerde çört tabakalarıyla ardalanmalı olan killi seviyelerde sepiyolit+dolomit ve sepiyolit+paligorskit+dolomit parajenezleri bulunmaktadır.

Mineralojik incelemeler paligorskit ve sepiyolitın deniz suyundan direk kristalleşerek ve diyajenetik süreçte gözenek suyundan oluşarak oluşmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Sepiyolitler daha çok dolomit mineraliyle birarada bulunurken, paligorskitler kalsit ve dolomitte birarada bulunabilmektedir.

Çalışma alanının doğusundaki Yağca formasyonunda bulunan karbonatlarda da yaklaşık $\delta^{18}\text{O}$ değerleri (-2 ve -4 arası) bulunurken $\delta^{13}\text{C}$ değerleri azalmaktadır. Hekimhan'ın güneyinde yeralan Yağca formasyonuna ait kayaçlarda karbonat mineralleri bölgedeki en düşük $\delta^{18}\text{O}$ değerlerine sahiptir. Bu durum sığ denizel ortama suyun izotop değerlerini düşürecek sürekli bir taze su girişinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Bu azalma sığ denizel-lagun ortamında (Bozkaya ve Yalçın, 1992) çökelmiş olan formasyonun biyojenik karbondan etkilendiğini göstermektedir.

Hekimhan bölgesindeki kayaçlarda az yada çok yeralan paligorskit ve smektit minerallerinin varlığı Al aktivitesinin 6,5 ve 7,5 alınarak hazırlanan aktivite diyagramları bölgedeki koşulları daha iyi temsil etmektedir. (Şekil 5.12). Paligorskitin ve smektitlerin duraylılık alanlarının daha geniş olduğu bu diyagramlarda suların çoğunluğu Mg-montmorillonit doygun olarak bulunur. Suların yaklaşık yarısının dolomitin duraylılık sınırı civarında veya altında olması suların dolomitte doygun olmadığını, magnezyum aktivitesinin havzada düşük olduğunu göstermektedir.

Sepiyolit in oluşum hakkında birçok araştırıcı Si ve Mg'un yüksek olduğu bazik (pH=8-9) koşulların uygun olacağını önermişlerdir (Caillere, 1951; Isphording, 1984; Singer ve Galan, 1984; Velde, 1985). Sepiyolit in sentetik olarak elde edilebilmesi için Mumpton ve Roy (1958) hazırladıkları ozeltiden değişik sıcaklık koşullarında deneyler yapmışlar ancak smektit, talk ve silika fazlarını elde edebilmişlerdir. Wollast ve diğ. (1968) hazırladıkları ozeltiye Al eklemeyen sepiyolit elde edebilmişler ve Al aktivitesinin önemini ortaya koymuşlardır. Sepiyolit-paligorskit ve ilgili mineralleri $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO-H_2O-CO_2-HCl$ hazırlanan denge aktivite diyagramlarında incelediğimizde, sepiyolit ve paligorskit oluşumlarını etkileyen en önemli değişkenlerin ortamın pH'sı (alkalinitesi), alüminyum aktivitesi, silisyum aktivitesi ve ortamdaki karbonatın türü olduğunu görürüz. Özellikle alüminyum aktivitesi mineral parajenezini belirlemektedir. Aktivite diyagramları mineral parajenezlerinin hangi koşullarda birarada oluşabileceğini ve hangi koşullarda minerallerin birbirlerine dnőeceeėini belirlemede aktivite diyagramları oldukça kullanışlıdır.

7. KAYNAKLAR

- Abu-Jaber, N.S., ve Kimberley, M.M. (1992). Origin of ultramafic-hosted magnesite on Margarita Island, *Venezuela: Mineralium Deposita*, 27, 234–241.
- Aguayo, F.L. ve Lopez, M.G. (1995). Fibrous clays in the Almazan Basin (Iberian Range, Spain): *Genetic pattern in a calcareous lacustrine environment*, 30, 395-406.
- Akbulut, A. ve Kadir, S. (2003). The geology and of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar- Acıpayam basin, Denizli, SW Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 51, 279-292.
- Akıncı, Ö. (1967) Eskişehir I24-C1 paftasının jeolojisi ve tabakalı lületaşı zuhurları. *MTA Dergisi*, 68, 82-97.
- Alvarez, A. (1984). Sepiyolit: Properties and uses. A. Singer and E. Galan (Ed.), *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses* içinde (253-287). Amsterdam: Elsevier.
- Anderson, T.F. ve Arthur, M.A. (1983). Stable Isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J. ve Land, L.S., (Ed.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology, Society of Economic Paleontologist and Mineralogist short course*, içinde (1-151).
- Ataman, G. ve Baysal, O. (1978). Clay mineralogy of Turkish borate deposits, *Chemical Geology*, 22, 233-247.
- Bailey, S. W. (1988). Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). Reviews in Mineralogy, V.19. Michigan: Mineralogical Society.

- Bailey, S.W. (1980). Structure of layer silicates. G.W. Brindley and G. Browns (Ed.), Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, içinde (1-123). London: Mineral Society.
- Balcı, S. (1996). Thermal decomposition of sepiolite and variations in pore structure with and without acid pre-treatment, *J.Chem. Tech. Biotechnol*, 66, 72-78.
- Baş, H. ve Kadir, S. (1996). Koyunağlı (Mihalıççık-Eskişehir) yöresinde sepiyolit laflinit dönüşümü: jeokimyasal bir yaklaşım, *Geo. Müh. Böl. 30. Yıl Sempozyumu Bildirileri*, 37-54.
- Bellanca, A., Karakaş, Z., Neri, R. ve Varol, B. (1993). Sedimentology and isotope geochemistry of lacustrine dolomite-evaporite deposits and associated clays (Neogene, Turkey): environmental implications. *Miner. Petrgr. Acta*, 36, 245-264.
- Bilgen, N. (1993). Eskişehir- Sivrihisar- Türktaciri sepiyolit örneklerinin laboratuvar çapta hidrometalurjik saflaştırılması. *MTA Raporu: 9522*.
- Bighan J. M., Jaynes W.F. ve Ailen B.L. (1980). Pedogenic degradation of sepiolite and palygorskite on the Texas High plains. *Soil Sci.Amer. Journ.*, 44, 159-169.
- Birsoy, R. (2002a). Activity diagrams of zeolites: Implications for the occurrences of zeolites in Turkey and of erionite Worldwide. *Clays and Clays Minerals*, 50, 1-136.
- Birsoy, R. (2002b). Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solutions. *Clay and Clay Minerals*, 50, 736-745.
- Bonatti, E. ve Joensuu,O. (1968). Palygorskite from Atlantic deep sea sediments. *Amer. Miner.*, 53, 975-983.

- Bowers, T.S., Jackson, K.J. ve Helgeson, H.C. (1984). *Equilibrium Activity Diagrams for Coexisting Minerals and Aqueous Solutions at Pressures and Temperatures to 5 kb and 600⁰C*. New York: Springer-Verlag.
- Bozkaya, Ö. ve Yalçın, H. (1991a). Hekimhan doğu ve güney kesimindeki üst Kretase- Tersiyer yaşlı sedimanter birimlerin mineralojisi ve jeokimyası. *TJK Bülteni*, 6, 234, 252.
- Bozkaya, Ö. ve Yalçın, H., (1991b). An approach to Upper Cretaceous-Tertiary transition by using clay and carbonate mineralogy, Malatya-Hekimhan province, Eastern Turkey, *7th Euroclay conf. proceedings*, 141-146.
- Bozkaya, Ö. ve Yalçın, H. (1993). Hekimhan yöresi sepiyolit-paligorsit grubu kil mineralleri: mineraloji, jeokimya ve oluşum. *Altıncı Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 111-126.
- Bozkaya, Ö. ve Yalçın, H., (1999). Ankara melanjinin Elmadağ kesiminde ultramafik kayalarla ilişkili sepiyolit oluşumları, *C.Ü. Müh. Fak. Dergisi Seri-A Yerbilimleri*, 16, 79-94.
- Bozkaya, Ö., ve Yalçın, H., (1992). Hekimhan havzası (Kuzey Malatya) Üst Kretase istifinin jeolojisi. *TPJD Bülteni*, 4, 59-80.
- Böttcher, M., Bernasconi, S. M. ve Brumsack, H.J., (1999). *32. Carbon, sulfur, and oxygen isotope geochemistry of interstitial waters from the Western Mediterranean, Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 161, 413-421.
- Braithwaite, C.J.R. ve Zedef, V. (1996). Hydromagnesite stromatolites and sediments in an alkaline lake, Salda Gölü, Turkey, *Journal of Sedimentary Research*, 66-5, 991-1002.

- Brindley, G.W. (1959). X-ray and electron diffraction data for sepiolite. *American Mineralogist*, 44, 495-500.
- Brindley, G.W. (1980). Quantitative x-ray mineral analysis of clays. G. W. Brindley and G. Brown, (Ed), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* içinde (411-438). London; Mineralogical Society.
- Bustillo, M.A. ve Bustillo, M. (2000). Miocene silcretes in argillaceous playa deposits, Madrid Basin, Spain: petrological and geochemical features. *Sedimentology*, 47, 1023-1037.
- Caillere, S., (1951). Sepiolite. G. W. Brindley (Ed.) X-ray identification and structures of clay minerals, içinde (224-233), Mineral Soc., London.
- Chahi, A., Duplay, J. ve Lucas, J. (1993). Analyses of palygorskite and associated clays from the Jbel Rhassoul (Morocco): Chemical characteristics and origin of formation. *Clays and Clay Minerals*, 41, 401-411.
- Chen, C.H. (1975). A method for estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298.15K. *American Journal of Science*, 275, 801-817.
- Chermak, J.A. ve Rimstidt, J.D. (1989). Estimating the thermodynamic properties (ΔG_f° and ΔH_f°) of silicate minerals at 298 K from the polyhedral contributions. *American Mineralogist*, 74, 1023-1031.
- Christ, C.L., Hathaway, J.C., Hostetler, P.B., Shepard, A.O., 1969. Palygorskite: new X-ray data. *American Mineralogist* 54, 198-205.
- Christ, C.L., Hostetler, P.B. ve Siebert, R.M. (1973). Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O: III. *American Journal of Science*, 273, 65-83.

- Clark, I.D., ve Fritz, P. (1997). Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 328 s.
- Cole, D.R. (2000). Isotopic exchange in mineral-fluid systems. IV. The Chrystal chemical controls on oxygen isotope exchange rates in carbonate-H₂O and layer silicate-H₂O systems. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 64, 921-931.
- Couture, R. (1977). Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonit-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean. *Chem. Geol.* 19, 113-130.
- Couture, R. (1978). Miocene of the S.E. United States- A model for chemical sedimentation in a peri-marine environment-Coments. *Sediment.Geol.*, 21, 149-153.
- Criss, R. E. (1995). Stable isotope distribution: Variations from temperature, organic and water-rock interactions. *American Geophysical Union, Global Earth Physics A Handbook of physical Constans AGU Reference Shelf 1*, 292-307.
- Çavuşgil, V. S. (1985). Adana-Kurttepe yöresinde Piliyosen yaşlı paleosolik kalış materyallerinde pedojenik paligorskit oluşumu ve dönüşümü. M.N. Gündoğdu ve H.Aksoy (Ed.), *II. Turkish National Clay Symposium, Proceedings*, 305-314.
- Çavuşgil, V. S. (1985). Adana-Kurttepe yöresinde Pliyosen yaşlı paleosolik kalış materyallerinde pedojenik paligorskit oluşumu ve dönüşümü. M.N. Gündoğdu ve H.Aksoy (Ed.), *II. Turkish National Clay Symposium, Proceedings*, 305-314.
- Çoban, F. ve Ece, I. (1990). Eskişehir bölgesindeki tabakalı ve yumrulu sepiolit yataklarının oluşumu. *Beyaz Altın Kongresi*, Eskişehir, 6-11.
- Çoban, F. ve Ece, Ö.I. (1999). Fe³⁺-rich montmorillonite-beidellite series in Ayvacık bentonite deposit, Biga Peninsula, Northwest Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 47, 165-173.

- Çoban, F. (2001). Ahiler (Sivrihisar-Eskişehir) sepiyolitinin jeokimyasal özellikleri. *Yerbilimleri*, 39, 13-30.
- Daoudi, L. (2004). Palygorskite in the uppermost Cretaceous-Eocene rocks from Marrakech High Atlas, Morocco, *African Earth Science*, 39, pp 353-358.
- Darling, G. Bath, A., Gibson, J.J., Rozanski, K., 2005. Isotopes in water. Leng M.J. (Ed.), *Isotopes in Palaeoenvironmental Research, Developments in Palaeoenvironmental Research Series*, içinde (1-66), Springer, Netherlands.
- Darragi, F. ve Tardy, Y. (1987). Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes, *Chemical Geology*, 63, 59-72.
- Dekany, I., Turi, L., Fonseca A., Nagy, J.B. (1999). The structure of acid treated sepiolites: small-angle X-ray scattering and multi MAS-NMR investigations. *Applied Clay Science*, 14, 141–160.
- Denison, R.E., Kirkland, D.W. ve Evans, R. (1998). Using strontium isotopes to determine the age and origin of gypsum and anhydrite beds, *The journal of Geology*, 106, pp 1-17.
- DPT (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu*. Ankara (DPT. 2619-ÖİK. 630) (<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik630.pdf/>)
- Ece, Ö.I. (1998). Diagenetic transformation of magnesite pebbles and cobbles to sepiolite (Meerschaum) in the Miocene Eskişehir lacustrine basin, Turkey. *Clays and Clay minerals*, 46, 436-445.

- Ece, Ö.I. ve Çoban, F. (1990). Origin and significans of the sepiolite beds and nodules in the Miocene lacustrine basin, Eskişehir, Turkey. M.Y. Savaşçın ve A. H. Eronat (Ed.). *International Earth Sciences Congress on Aegean Regions, Proceedings*, içinde (234-245), İzmir, Türkiye.
- Ece, Ö.I. ve Çoban, F. (1991). Sepiolite nodules and beds in the middle-upper Miocene rocks of the Eskişehir lacustrine basin, Turkey, *Proceedings of the 7th Euroclya conf. Dresden-91, vol:1*, 299-304.
- Ece, Ö. I. ve Çoban, F. (1994). Geology, occurrence, and genesis of Eskişehir sepiolite, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 42, 81-92.
- Eckhardt, F.D. ve Spiro, B. (1999). The origin of sulphur in gypsum and dissolved sulphate in the Central Namib Desert, Namibia, *Sedimentary Geology*, 123, 255-273.
- Esteoule-Choux, J. (1984). Palygorskite in Tertiary deposits of the Armorican Massif. A. Singer and E. Galan (Ed.), *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses* içinde (75-84). Amsterdam: Elsevier.
- Fahey, J.J., Ross, M. ve Axelrod, DJ. (1960). Loughlinite, a New Hydrous Sodium Magnesium Silicate. *Am. Mineral.*, 45, 270-281.
- Fallick, A.E., Ilich, M. ve Russell, M.J. (1991). A stable isotope study of the magnesite deposits associated with the Alpine-type ultramafic rocks of Yugoslavia, *Economic Geology*, 86, 847–861.
- Feng, X., Faiia, A.M., Gabriel, G.W., Aronson, J.L., Poage, M.A. ve Chamberlain, C. P., (1999). Oxygen isotope studies of illite / smectite and clinoptilolite from Yucca Mountain: Implications for paleohydrologic conditions, *Earth and Planetary Science Letters* 171, 95-106.

- Fersman, A.E. (1913). Research on Magnesium Silicates. *Zap. Imp. Akad. Nauk*, 32, 321-430.
- Frost, R.L. ve Ding, Z., (2003). Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites, *Thermochimica Acta*, 397, 119-128.
- Galan, E. ve Carretero, M. I. (1999). A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite, *Clays and Clay Minerals*, 47- 4, 399-409.
- Galan, E. ve Castillo, A. (1984). Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary basin: genetical patterns in continental environments. In *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses*. A. Singer and E. Galan Eds, Developments in Sedimentology, V. 37, Elsevier Amsterdam, 87-124.
- Garlick, G.D., (1974). The stable isotopes of oxygen, carbon and hydrogen in marine environment. Goldberg E.D. (Ed.), *The Sea*, içinde (393-425), Newyork, Willey.
- Garrel, R. M. (1982). *Application of equilibrium diagrams to geology*, Proc. NATO Advanced Research Workshop held in Brussels, Belgium, 247-256.
- Garrels, R.M. ve Christ, C.L. (1965). *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper and Row, New York, sf: 450.
- Gençoğlu, H. ve İrkeç, T. (1993a). Eskişehir-Sivrihisar, Sığircık ve Kurtşeyh köyleri ÖİR-5342 No'lu sepiyolit sahasına ait maden jeolojisi raporu. *MTA Rapor No:9727*.
- Gençoğlu, H. ve İrkeç, T. (1993b). Ankara-Polatlı-Türktaciri ÖİR-4790 No'lu sepiyolit sahasına ait maden jeolojisi raporu. *MTA Rapor No:968*,. 253 s.

- Gençoğlu, H. 1996. Eskişehir-Sivrihisar-Oğlakçı Köyü ÖİR:5877 No'lu sepiyolit sahasına ait maden jeolojisi raporu. *MTA Rapor No:9858*, 33s.
- Gold, C.M., Cavell, P.A. ve Smith, D.G.W., (1983). Clay minerals in mixtures: sample preparation, analysis and statistical interpretation, *Clays and Clay Minerals*, 31-3, 191-199.
- Gonfiantini, R., 1986, Environmental İsoptes in lake studies. Fritz, P. ve Fontes, J.Ch., (Ed.) *Handbook of Environmental isotope Geochemistry*, içinde (113-168), Elsevier, Amsterdam.
- Gunnarsson, I. ve Arnorsson, S. (2000). Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H₄SiO₄ in the range of to 350C at P, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 64-13, 2295-2307.
- Gunter, F. (1986). *Principles of Isotope Geology*, 2nd. Ed., Willey and Sons, Newyork, 589 sf.
- Gustafsson, J.P. (2007). Visual MINTEQ. Web: <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.htm>
- Güleç, N. ve Mutlu, H. (2002). Jeotermal alanlarda izotop jeokimyası. JENARUM (Dokuz Eylül Üniversitesi) ve TÜBİTAK organizasyonu; Jeotermal sistemlerde yerbilimleri uygulamaları yaz okulu notları.
- Gündoğan, İ. ve Helvacı, C. (2001). Sedimentological and petrographical aspects of upper Miocene evaporates in the Beypazarı and Çankırı- Çorum Basins, Central Anatolia, Turkey, *International Geology Review*, 43, 818-829.
- Gündoğdu, M.N. (1982). Geological, mineralogical and geochemical investigation of the Bigadiç Neogene sedimentary Basin. *Hacettepe Üniversitesi, Doktora tezi*, (yayınlanmamış).

- Hay, R.L. ve Stoessell, R.K. (1984). Sepiolite in the Amboseli Basin of Kenya: A new interpretation. In *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses*. A. Singer and E. Galan eds., *Developments in Sedimentology*, 37, Elsevier Amsterdam, 125-136.
- Hay, R.L., Pexton, R.E., Teague, T.T. ve Kyser, T.K. (1986). Spring related carbonate rocks, Mg clays, and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 97, 1488-1503.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A. ve Wildeman, T.R. (1968). Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. *Origin and distributions the elements*, L.H. Ahren (Ed.) içinde, Newyork, Pergamon, 889-912.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W. ve Bird, D.K. (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 278-A, 227.
- Helvacı, C. ve Yağmurlu, F. (1995). Geological setting and economic potential of the lignite and evaporate-bearing Neogene basins of western Anatolia, Turkey, *Isr. J. Earth Sci.*, 44, 91-105.
- Helvacı, C., Yılmaz, H. ve İnci, U. (1988). Beypazarı (Ankara) yöresi Neojen tortullarının kil mineralleri ve bunların dikey ve yanal dağılımı, *Jeoloji Mühendisliği*, 32-33, 33-42.
- Hoefs, J. (1997). *Stable Isotope Geochemistry* (4. baskı). Berlin, Springer and Verlag.
- Illich, M. (1968). Problems of the genesis and genetic classification of magnesite deposits, *Geologicky Zbornik-Geologica Carpathica XIX, Bratislava*, 149-160.

- Imai, N. ve Otsuka, R. (1984). Sepiolite and palygorskite in Japan. A. Singer and E. Galan (Ed.), *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses* içinde (211-232). Amsterdam: Elsevier.
- Ingles, M., Salvany, J.M., Munoz, A. ve Perez, A. (1998). Relationship of mineralogy to depositional environments in the non-marine Tertiary mudstones of the southwestern Ebro Basin (Spain), *Sedimentary Geology*, 116, 159-176.
- Inoue, K., Saito, M. ve Naruse, T. (1998). Physicochemical, mineralogical and geochemical characteristics of lacustrine sediments of the Konya Basin, Turkey, and their significance in relation to climatic change, *Geomorphology*, 23, 229-243.
- Irwin, H., Curtis, C., ve Coleman, M. (1977). Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic rich sediments, *Nature (London)*, 269, 209-213.
- Isphording, W.C. (1984). The clays of Yucatan, Mexico: A contrast in genesis. A. Singer and E. Galan (Ed.), *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses*. Developments in Sedimentology, 37. Amsterdam: Elsevier.
- Işık, İ. (1995). Lületaşı (Meerschaum) atıklarının pipo filtresi olarak kullanılabilirliği ve aktif karbon filtre ile karşılaştırması, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu'95*.
- İnci, U., (2002). Depositional evolution of Miocene coal successions in the Soma coalfield, western Turkey, *Coal Geology*, 51, 1-29.
- İrkeç, T. (1993). Sepiyolit kullanım alanları ve MTA-GIRIN ortak araştırma projesinin sonuçları. *MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*, 5, 32-37.

- ITIT (1993). Utilization of sepiolitic and Mg-bearing Clays in Turkey. MTA/Turkey-GIRIN/Japan Joint Research Project Final Report, *ITIT Project No:90-1-5*, 314s.
- Jones, B.F ve Galan, E. (1988). Sepiolite and palygorskite. S.W. Bailey (Ed.), *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of mica's)* içinde (631-674). Michigan; Reviews in Mineralogy.
- Jones, B.F. (1986). Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U.S. Geological Bulletin*, 1578, 291-300.
- Kadir, S. ve Baş, H. (1995). Koyunağalı (Mihalıççık-Eskişehir) sepiyolit oluşumlarının mineralojisi: *VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler Kitabı*, 88-105.
- Kadir, S. ve Baş, H., (1996). Koyunağalı (Mihalıççık- Eskişehir) neoformasyon minerallerinin dağılımı ve oluşumu, *MTA Dergisi*, 118, 93-109.
- Kadir, S. ve Baş, H., (1996). Koyunağalı (Mihalıççık-Eskişehir) sepiyolitli neoformasyon minerallerinin optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM-EDX) incelemeleri, *TJK Bülteni*, 11, 192-200.
- Kadir, S. ve Karakaş, Z. (1998). Mineralogical and genetic relationships between carbonate and sepiolite-palygorskite formations in the Neogene lacustrine Konya basin, Turkey, *Carbonates and Evaporites*, 13- 2, 198-206.
- Kadir, S. ve Karakaş, Z. (2002). Distribution and origin of clay minerals in Konya neogene sedimentary basin, central Anatolia, Turkey, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 11, 161-167.
- Kadir, S. ve Karakaş, Z., (2000). Konya Miyosen yaşlı volkanik birimlerin mineralojik-petrografik ve jeokimyasal incelenmesi ile Neoform kil mineral oluşumlarının irdelenmesi, *MTA dergisi*, 122, 95-106.

- Kadir, S. ve Karakaş, Z. (1997). Konya kuzeyi Neojen göl istifindeki sepiyolit ve paligorskitli kilaşlarının mineralojik incelenmesi: *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, Kütahya, Bildiriler Kitabı*, 85-98.
- Kadir, S., Akbulut, A. (2001) Occurrence of sepiolite in the Hırsızdere sedimentary magnesite deposit, Bozkurt-Denizli, SW Turkey. *Carbonates & Evaporites*, 16, 17-25.
- Kadir, S., Baş, H. ve Karakaş, Z. (2002). Origin of sepiolite and loughlinitite in a Neogene volcano- sedimentary lacustrine environment, Mihaliççık- Eskişehir, Turkey, *The Canadian Minerologist*, 40, 1091- 1102.
- Kadir, S., ve Akbulut, A. (1999). Hırsızdere (Bozkurt-Denizli) çökel manyezit yatağı ve Mg'lu kil minerallerinin oluşumu, *I. Batı Anadolu hammadde kaynakları sempozyumu*, İzmir, Bildiriler Kitabı, 364-369.
- Kadir, S., ve Akbulut, A. (2001). Occurrence of sepiolite in the Hırsızdere sedimentary magnesite deposit, Bozkurt-Denizli, SW Turkey, *Carbonates and Evaporites*, 16-1, 17-25.
- Karakaş, Z. (1992). Ballıhisar-İlyaspaşa (Sivrihisar-Eskişehir Güneyi) yöresinin, jeolojik, petrografik ve mineralojik incelenmesi. *Ankara Üniversitesi., Doktora Tezi*, 178s., (yayınlanmamış).
- Karakaş, Z. (1997). Sivrihisar Neojen göl basenindeki farklı jips oluşumlarının duraylı izotoplara (^{18}O ; ^{13}C) göre ortamsal yorumları, *Yerbilimleri*, 30, 743-754.
- Karakaş, Z. ve Kadir, S. (1998a). Mineralogic and genetic relationships between carbonate and sepiolite- paligorskite formations in the neogene lacustrine Konya Basin, Turkey, *Carbonates&Evaporites*, 13- 2, 198-206.

- Karakaş, Z. ve Kadir, S. (1998b). Konya kuzeyi Neojen göl basenindeki birimlerin jeolojik ve mineralojik incelenmesi, *MTA dergisi*, 120, 121-133.
- Karakaş, Z. ve Kadir, S. (2000). Devitrification of volcanic glasses in Konya volcanic units, Turkey, *Turkish J. Earth Sci.*, 24, 39-46.
- Karakaş, Z. ve Kadir, S. (2002). Distribution and origin of clay minerals in Konya Neogene sedimentary basin, central Anatolia, Turkey, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 11, 161-167.
- Karakaş, Z. ve Varol, B. (1991). Sivrihisar-İlyaspaşa civarı sepiyolitlerinin elektron mikroskop incelemesi, *A.Suat Erk jeoloji Simpozyumu Bildirileri*, 303-310.
- Karakaş, Z. ve Varol, B. (1994). Sivrihisar Neojen basenindeki gölsel dolomitlerin petrografisi ve oluşum koşullarının duraylı izotoplara (^{18}O ; ^{13}C) yardımıyla yorumlanması, *MTA dergisi*, 116, 81-95.
- Karakaya, M.Ç. (2006). Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri. 640 s. Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Karakaya, N., Karakaya, M.Ç., Temel; A., Küpeli, Ş. ve Tunoğlu, C. (2004). Mineralogical and chemical characterization of sepiolite occurrences at Karapınar (Konya Basin, Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 52, 495-509.
- Klein, C. ve Hurlbut, Jr.C.S. (1993). *Manuel of Mineralogy*. 21.st edition after James Dana, John Wiley and Sons, Inc. Newyork, 681s.
- Kloprogge, J.T., Komarneni, S. ve Amonette, J.E. (1999). Synthesis of smectite clay minerals: A critical review, *Clays and Clay Minerals*, 47-5, 529-554.
- Komadell, P. (2003). Chemically modified smectites, *Clay Minerals*, 38, 127-138.

- Korzhinskii, D.S. (1959). *Physicochemical Basis of the Analysis of the paragenesis of minerals*, Chapman and Hall Ltd, London, 142.
- Kyser, K. ve Hiatt, E.E. (2003). Fluids in sedimentary basins: an introduction, *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 139-149.
- Larson, P.B. ve Zimmerman, B.S. (1991). Variations in δO values, water flux in the Rico paleothermal anomaly, Colorado, *The Geochemical Society, Special Publication*, 3, 463-469.
- Lopez- Aguayo, F. ve Lopez, J.M.G. (1995). Fibrous clays in the Almazan basin (Iberian Range, Spain): Genetic pattern in a calcareous lacustrine environment, *Clay Minerals*, 30, 395-406.
- Lopez, C.J., Caballero, E., Huertas F.J. ve Romanek, C.S. (2001). Chemical mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25 °C. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 65, 3219-3231.
- Mackenzie, R.C., Wilson, M.J. ve Mashhady, A.S. (1984). Origin of palygorskite in some soils of the Arabian Peninsula. In *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses*. A. Singer and E. Galan eds., *Developments in Sedimentology*, 37, Elsevier Amsterdam, 177-186.
- Maslin, M.A. ve Swann, G.E.A. (2005) Isotopes in Marine Sediments. Leng, M.J. (Ed.), *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*, içinde (227-290), Springer, Netherland.
- Mattigod, S.V. ve Sposito, G. (1978). Improved method for estimating the standard free energies for formation (ΔG_f° 298.15) of smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1753-1762.

- McLean, S.A., Allen, B.L. ve Craig, J.R. (1972). The occurrence of sepiolite and attapulgite on the southern High Plains. *Clays and Clay Miner.*, 20, 143-149.
- Metin, S., Genç, Ş. ve Bulut, V. (1988). Bolvadin (Afyon) - Yunak (Konya) dolayının jeolojisi, *MTA raporu*, no:2466, 78s.
- Mumpton, F.A. ve Roy, R. (1958). New data on sepiolite and attapulgite, *Clays and Clay minerals*, 5, 136-143.
- Murray, H.H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
- Nagy, B. ve Bradley, W.F. (1955). The Structural Scheme of Sepiolite. *American Mineralogists*, 40, 885-892.
- Nahr, T., Botz, R. (1998). Oxygen isotopic composition of low-temperature authigenic clinoptilolite. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 369-381.
- Ng, K.C. ve Jones, B. (1995). Hydrogeochemistry of Grand Cayman, British West Indies: implications for carbonate diagenetic studies, *Journal of Hydrology*, 164, 193-216.
- Nriagu, J.O. (1975). Thermochemical approximations for clay minerals. *American Mineralogist*, 60, 834-839.
- O'hara, K.D. ve Sharp, Z.D. (2001). Chemical and oxygen isotope composition of natural and artificial pseudotachylyte: role of water during frictional fusion, *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 393-406.
- O'Neil, J.R. ve Truesdell, A.H., (1991). Oxygen isotope fractionation studies of solute- water interactions, *The Geochemical Society, Special Publication No. 3*.

- Orti, F., Gündoğan, İ. ve Helvacı, C. (2002). Sodium sulphate deposits of Neogene age: the Kirmir Formation, Beypazarı Basin, Turkey, *Sedimentary Geology*, 146, 305-333.
- Orti, F., Helvacı, C., Rosell, L. ve Gündoğan, İ. (1998). Sulphate-borate relations in an evaporitic lacustrine environment: the Sultançayır Gypsum (Miocene, western Anatolia), *Sedimentology*, 45, 697-710.
- Ottner, F., Gier, S., Kuderna, M. ve Schwaighofer, B. (2000). Results of an inter-laboratory comparison of methods for quantitative clay analysis, *Applied Clay Science*, 17, 223-243.
- Ouhadi, V.R. ve Yong, R.N. (2003). Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis, *Applied Clay Science*, 23, 141-148.
- Öncel, Z. ve Denizci, F. (1982). Eskişehir bölgesi lületaşı ve magnezit etüdleri raporu. *MTA Rep. No. 7181* (yayınlanmamış), Ankara.
- Palandri, J.L. ve Reed, M.H. (2001). Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65-11, 1741-1767.
- Parkhurst, D.L., ve Appelo C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version2) -a computer program for speciation, batch-reaction, onedimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312 pp
- Playa, E., Orty, F. ve Rosell, L. (2000). Marine to non-marine sedimentation in the upper Miocene evaporates of the Eastern Betics, SE Spain: sedimentological and geochemical evidence, *Sedimentary Geology*, 133, 135-166.

- Post, J.L. ve Janke, N.C. (1984). Ballarat sepiolite, Inyo County, California. In *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses*. A. Singer and E. Galan eds., Developments in Sedimentology, 37, Elsevier Amsterdam 159-167.
- Renjun, Z. (1984). Sepiolite clay deposits in South China In *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses*. A. Singer and E. Galan eds., Developments in Sedimentology, 37, Elsevier Amsterdam 251-252.
- Roberts, S. J., (1998). Prediction of pH in natural hydrothermal fluids at elevated P-T conditions, *Chemical Geology*, 146, 171-185.
- Robie, R.A. ve Hemmingway, B.S. (1995). Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) Pressure and Higher Temperature. *U.S. Geological Survey Bulletin 2131*, Washington, D.C., 461.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. ve Fisher, J.R. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S Geological Survey Bulletin. 1452*, 456.
- Rogers, L.E., Quirk, J. ve Norrish, K. (1956). Occurrence of an Aluminum-Sepiolite in a Soil Having Unusual Water Relationships. *J. Soil Sed.*, 7, 177-184.
- Ruiz, J.T., Galindo, A.L., Gonzales, J.M. ve Delgado, A., (1994). Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes, *Chemical Geology*, 112, 221-245.
- Ryan, P.C., Conrad, M.E., Brown K., Chamberlain, C.P. ve Reynolds, R.C. (1998). Oxygen isotope compositions of mixed-layer serpentine-chlorite and illite-smectite in the Tuscaloosa formation (U.S. Gulf Coast): Implications for pore fluids and mineralogic reactions. *Clays and Clay Minerals*, 46, 357-368.

- Sabah, E. ve Çelik, M.S. (1999). Sepiyolit: Özellikleri ve kullanım alanları. H. Köse, V. Arslan ve M. Tanrıverdi, (Ed.), 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* içinde (132-146). İzmir.
- Saez, A. ve Cabrera, L., (2002). Sedimentological and palaeohydrological responses to tectonics and climate in a small, closed, lacustrine system: Oligocene As Pontes Basin (Spain), *Sedimentology*, 49, 1073-1094.
- Saez, A., Ingles, M, Cabrera, L., de las Heras A. (2003). Tectonic-palaeoenvironmental forcing of clay-mineral assemblages in nonmarine settings: the Oligocene-Miocene As Pontes Basin (Spain). *Sedimentary Geology*, 159, 305-324.
- Salomons, W. & Mook, W.G. (1986). Isotope Geochemistry of Carbonates in the Weathering Zone. Fritz, P. ve Fontes, J.Ch. (Ed.), *Handbook on Environmental Isotope Geochemistry. Volume II.* içinde (239-269), Elsevier.
- Sanchez, C. ve Galan, E., (1995). An approach to the genesis of palygorskite in a Neogene- Quaternary continental basin using principal factor analysis, *Clay Minerals*, 30, 225-238.
- Saniz, K. (1988). Türkmentokat-Gökçeoğlu (Eskişehir) Yöresinin Stratigrafisi. *Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 4-2, 25-42.
- Sarız, K. (1990). Türkmentokat-Karatepe (Eskişehir) Manyezit Yataklarının Oluşumu, *M.T.A. Dergisi*, 110, 77-96, Ankara.
- Sarız, K. (1995). Akçayır-Yürükakçayır (Eskişehir) Gölsel Basenindeki Katmansı Sepiyolit Zuhurlarının Oluşumu. Köse ve Kızıl (Ed.) Endüstriyel hammaddeler sempozyumu kitabı içinde (223-245), İzmir
- Sarız, K. ve Işık, İ. (1995). Meerschaum from Eskişehir province, Turkey, *Gems and Gemology*, 31, 42-51.

- Sariiz, K. ve Nuhoglu, L. (1992). Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği. *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, 636, 338-343.
- Sariiz, K., (2002). The geology, mineralogy, and occurrence of bedded sepiolite deposits in the Akçayır- Yürükakçayır (Eskişehir) lacustrine Basin, Central Turkey. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, 9, 265-275.
- Sarikaya, Y., Yücel, A., Eğilmez, Ö., Makul, G., Harman, İ. ve Bozdoğan, İ. (1985). Lületaş(sepiyolit) parçacıklarının sigara filtresinde duman süzgeci olarak kullanılması, *II. Ulusal Kil Simpozyumu Bildiriler Kitabı, Ankara*, 521-528.
- Savin, S.M. ve Epstein, S. (1970). The oxygen isotopic compositions of coarse grained sedimentary rocks and minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 323–329.
- Savin, S.M., ve Lee, M. (1988). Isotopic studies of phyllosilicates: in Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas), *Reviews in Mineralogy*, Edit. S. W. Bailey 19, 631-674.
- Shadfan, H. ve Dixon, J.B. (1984). Occurrence of palygorskite in the soils and rocks of the Jordan Valley. A. Singer and E. Galan (Ed.), *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses* içinde (187-198). Amsterdam: Elsevier.
- Sharp, Z. D. (1990). A laser-based microanalytical method for in situ determination of oxygen isotope ratios in silicates and oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54, 1353-1357.
- Sharp, Z.D., Atudorei, V. ve Durakiewicz, T. (2001). A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water hydrous minerals, *Chemical Geology*, 178, 197-210.

- Sharp, Z.D., Durakiewicz, T., Migaszewski, Z.M. ve Atudorei, V.N. (2002). Antiphase hydrogen and oxygen isotope periodicity in chert nodules, *Geochimica et Acta*, 66-16, 2865-2873.
- Sheppard, S.M.F. (1986). Characterization and isotopic variations in natural waters. J.M. Valley et al. (Ed.), Stable isotopes in hightemperature geologycal processes (içinde). *Review of Mineralogy*, 16, 165-181, Miner. Soc. Am., Washington D.C.
- Singer, A. (1979). Palygorskite in Sediments, Detrial diagenetic or neoformed- a critical review. *Geol. Rundschau*. 68, 996-1008.
- Singer, A. (1984). Pedogenic palygorskite in the arid environment. A. Singer and E. Galan (Ed.), *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses* içinde (169-175). Amsterdam: Elsevier.
- Singer, A. ve Galan, E. (1984) Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses, *Developments in Sedimentology*, 37, Elsevier Amsterdam.
- Singer, A. ve Norrish, K. (1974). Pedogenic palygorskite occurences in Australia. *Am. Miner.*, 59, 508-517.
- Sonel, N., Sarı, A. ve Altınok Orhan, A. (2003). Mezgit Formasyonu' nun (Tuz Gölü Havzası) diyajenez ve rezervuar jeolojisinin incelenmesi, *G. Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 16(1), 115-125.
- Stoessell, R.K. (1988). 25° C and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 365-374.
- Stoessell, R.K. ve Hay, R.L. (1978). The geochemical origin of sepiolite and kerolite at Amboseli, Kenya. *Contribution to Mineralogy and Petrography*, 65, 255-267.

- Tabor, N.J. ve Montanez, I.P. (2005). Oxygen and hydrogen isotope compositions of Permian pedogenic phyllosilicates: Development of modern surface domain arrays and implications for paleotemperature reconstructions, *Paleo*, 223, 127-146.
- Talbot, M.R., (1990). A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates, *Chem, Geol. (Isot. Geosc. Sed.)* 80, 261-279.
- Talbot, M. R. ve Kelts, K. (1991). Paleolimnological signatures from carbon and oxygen isotopic ratios in carbonates from organic carbon-rich lacustrine sediments. Katz, B. J. (Ed.), *Lacustrine Basin Exploration. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem.* içinde (99-135).
- Tardy, Y. ve Duplay, J. (1992). A method of estimating the Gibbs free energies of formation of hydrated and dehydrated clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3007-3029.
- Tardy, Y. ve Garrels, R.M. (1974). A method estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 1101-1116.
- Türkmen, İ. ve Bölücek, C. (1998). The origin of minerals in Salina Playa- Mudflat facies, Yeniçubuk formation (lower- middle Miocene), Gemerek, Sivas, Türkiye, *Tr. J. of Earth Sciences*, 7, 1-10.
- Umut, M., Acarlar, M. ve Gedik, İ. (1991). Çifteler-Holanta (Eskişehir ili) Çeltik (Konya ili) ve dolayının jeolojisi, *MTA raporu no:6685*, 84.
- Uysal, T.,Golding, S.D. ve Baublys, K. (2000). Stable isotope geochemistry of authigenic clay minerals from Late Permian coal measures, Queensland, Australia: implications for the evolution of the Bowen Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 180, 149-162.

- Ünlü, T., Gençoğlu, H.,İRkeç, T., Bayhan, H. (1995). Turkish Sepiolite deposits: A Review. In *Magmatism in relation to diverse tectonic settings*, R.K. Srivastava, and R. Chandra, eds, R., 225-260.
- Velde, B. (1985). Clay Minerals, A Physico-Chemical Explanation of their Occurrences. *Developments in Sedimentology*, 40, Amsterdam: Elsevier.
- Vengosh, A., Helvacı, C. ve Karamanderesi, İ.H. (2002). Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey, *Applied Geochemistry*, 17, 163-183.
- Vicente Rodriguez, M. A, Lopez Gonzalez, J.D. ve Banares Munoz, M.A. (1994). Acid activation of a Spanish Sepiolite, physicochemical characterization, free silica content and surface area of the solids obtained. *Clay Minerals*, 29, 361-367.
- Wagnam, D.D., Evans, H.E., Parker, V.B., Schumm, R.H., Hallow, I., Bailey, S.M., ve diğer. (1982). *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 11, National Bureau of Standards Washington DC., 393 s.
- Weaver, C.E. (1984). *Origin and geological implications of the palygorskite deposits of the S.E. United States*. in *Palygorskite-Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses*, Dev.in Sed., 37, Edit. A.Singer and E.Galan, Elsevier, p. 39-58.
- Weaver, C.E. ve Beck, K.C. (1977). Miocene of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. *Sedimentary Geology*, 17, 1-234.
- Weaver, C.E. ve Pollard, L. (1973). The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology*, 15, Amsterdam: Elsevier, 213s.

- Wilkin, R.T. ve Barnes, H.L. (1998). Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: I. Analcime, Na-, and K-clinoptilolite, *American Mineralogist*, 83, 746-761.
- Wollast, R. Mackenzie, F.T. ve Bricker, O.P. (1968). Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *American Mineralogist*, 53, 1645-1662.
- Yağmurlu, F. ve Helvacı, C. (1994). Sedimentological characteristics and facies of the evaporate-bearing Kirmir Formation (neogene), Beypazarı Basin, Central Anatolia, Turkey, *Sedimentology*, 41, 847-860.
- Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö. (1995a). Sepiolite-Palygorskite from Hekimhan region (Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 43, 705-717.
- Yalçın, H., ve Bozkaya, Ö. (1995b). Kangal-Çetinkaya alt baseni (Sivas Baseni) gölsel paligorskitlerinin mineralojisi ve jeokimyası. *VII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler kitabı*, 105-116. Ankara,.
- Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö. (1999). Sepiolite occurrences related to ultramafik rocks in the Elmadağ part of the Ankara Melange, Central Anatolia, *C. Ü. Mühendislik Fak. Dergisi*, 16-1, 79-94.
- Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö., (1992). Hekimhan baseninde Kretase- Tersiyer geçişinin jeolojik konumu, mineralojisi ve jeokimyası, *C. Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri A- Yerbilimleri*, 9, 1.
- Yalçın, H., Kavak, K.Ş., Bozkay, Ö., Poisson, A. ve İnan, S. (1994). Ağaçkışla alt baseninin (Sivas Baseni) litolojik ve mineralojik karakteristikleri, *CÜ Müh. Fak. Dergisi, Seri-A-Yerbilimleri*, 11, 87-95.

- Yeniyol, M. (1979). Yunak (Konya) yöresi manyezit oluşumlarının incelenmesi. *İTÜ Doktora tezi*, 178, (yayınlanmamış).
- Yeniyol, M. (1986). Vein-like sepiolite occurrence as a replacement of magnesite in Konya, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 34, 353-356.
- Yeniyol, M. (1992). Yenidoğan (Sivrihisar) sepiolit yatağının jeolojisi, minerolojisi ve oluşumu. *MTA Dergisi*, 114, 71-84.
- Yeniyol, M. (1993a). Sivrihisar'da (Eskişehir) sedimanter-diyajenetik oluşumlu yeni bir lületaşı türü. *MTA Dergisi*, 115, 81-90.
- Yeniyol, M. (1993b). Meerschaum sepiolite and palygorskite occurrence in Central Anatolia, Turkey. G. J. Churchman, R. W. Fitzpatrick and R. A. Eggleton (Ed.) *Clays: Controlling the Environment*; Proc. 10th International Clay Conference, içinde, Adelaide, Australia.
- Yeniyol, M. (2004). *Mineraloji*. İstanbul, Dilek Ofset Matbaası, 324 s.
- Yeniyol, M. ve Doğru, T. (1976). Konya Yunak ilçesi civarında yapılan magnezit etütlerine ait özet rapor. *MTA rap no:5686*, 27.
- Yeniyol, M. ve Önder V. (1978a). Yunak ilçesi dolayındaki sepiyolit yatağı ile ilgili rapor, Konya. *MTA rap no:6063*, 23.
- Yeniyol, M. ve Önder V. (1978b). Yunak ilçesi dolayının jeolojisi ve magnezit yatakları. *MTA rap no:6485*.
- Yeniyol, M., ve Öztunalı, Ö. (1985). Yunak sepiyoliti'nin mineralojisi ve oluşumu, M.N. Gündoğdu ve H.Aksoy (Ed.), *II. Turkish National Clay Symposium, Proceedings*, içinde (171-186). İzmir.

- Yıldız, A. (2002). Başören (Kütahya) ve Demirli (Eskişehir) çevresindeki bentonit yataklarının jeolojik özelliklerinin araştırılması ve değerlendirilmesi. Doktora tezi, Isparta Üniv. 290 s.
- Zachmann, D.W., ve Johannes, W. (1989). Cryptocrystalline magnesite. P. Möller (Ed.), On the formation of magnesite, içinde (15-28). Berlin, Gebruder Borntraeger.
- Zedef, V., Russell, M.J., ve Fallick, A.E. (2000). Genesis of Vein Stockwork and Sedimentary Magnesite and Hydromagnesite Deposits in the Ultramafic Terranes of Southwestern Turkey: A Stable Isotope Study, *Economic Geology*, 95, 429-446.
- Zheng, Y.F., Satir, M., Metz, P. ve Sharp, Z.D., (1999). Oxygen isotope exchange processes and disequilibrium between calcite and forsterite in an experimental C-O-H fluid, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 63-11/12, 1781-1786.
- Zhou, G.T. ve Zheng, Y.F (2003). An experimental study of oxygen isotope fractionation between inorganically precipitated aragonite and water at low temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67-3, 387-399.