Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi

AKÜ FEMÜBİD 20 (2020) 065801 (1085-1095) DOI: 10.35414/akufemubid.788935 AKU J. Sci. Eng. 20 (2020) 065801 (1085-1095)

Araştırma Makalesi / Research Article Kale Havzasındaki (Denizli, GB-Türkiye) Kömür İçeren Mortuma Formasyonunun Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri

Duygu ELÇİ¹, Tülay ALTAY^{2, *}

¹ Afyonkarahisar Ticaret ve Sanayi Odası, Afyonkarahisar
 ² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar

*Sorumlu yazar e-posta: taltay@aku.edu.tr e-posta: elciiduygu@gmail.com

Geliş Tarihi: 01.09.2020 Kabul Tarihi: 23.12.2020

Öz

Anahtar kelimeler Mortuma Formasyonu; Kil; Kömür; Kale Havzası; Denizli; GB-Türkiye.

Kale Havzası (Denizli/GB-Türkiye), KD-GB uzanımlı tektonik kontrollü bir havzadır. Havzanın batısında Menderes Masifi'ne ait metamorfik temel kayalar bulunurken, doğu ve güney bölümlerinde Mesozoyik yaşlı kireçtaşları ve Likya naplarına ait ofiyolitler yer alır. Kale Havzası'nı dolduran Oligosen yaşlı Mortuma formasyonuna ait istif, sığ-kıyı ortamını yansıtan çakıltaşları ile birlikte kaba kırıntılı tortullar ile başlayıp, üste doğru kumtaşı-çamurtaşı ve kiltaşları ile devam etmektedir. İnceleme alanında Türkiye Kömür İsletmeleri tarafından derinliği 426 m ile 780 m arasında değişen altı adet kömür araştırma sondajı yapılmıştır. İnceleme alanının kuzeyinde yapılan sondajlarda çamurtaşı ve kiltaşları içerisinde farklı seviyelerde 40-45 cm kalınlıkta siyahımsı ve parlak özellikte linyit damarları kesilmiştir. Diğer sondajlarda ise kalkerli çamurtaşı ve kiltaşından oluşan seviyelerde kalınlığı 1-3 cm arasında değişen kömür damarları gözlenmiştir. Sondajlar korele edildiğinde, inceleme alanının kuzeyinde havzanın daha sığ, enerjisinin daha düşük ve organik madde içeriğinin daha zengin olduğu, güneye doğru ani olarak derinleştiği belirlenmiştir. Havzada dolomit, kalsit, feldispat, kuvars ve kil mineralleri belirlenmiştir. Kil minerallerinden simektit, illit, klorit ve kaolinit tespit edilmiştir. ANT elementler HNT elementlere göre zenginleşme göstermektedir. Kil ve karbonat örneklerinin benzer bir NTE dağılımı göstermesi aynı kökenden kaynaklandığına işaret etmektedir. Örnekler Th/Co-La/Sc diyagramına göre asidik/felsik köken kayaç bölgesine düşmektedir.

ORCID ID: http://orcid.org/0000-0003-3526-6717

ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-1011-9107

Mineralogical and Geochemical Properties of Coal-Bearing Mortuma Formaton in the Kale Basin, (Denizli, SW-Turkey)

Abstract

Keywords

Mortuma Formation; Clay; Coal; Kale Basin; Denizli; SW-Turkey. metamorphic basement rocks, belonged to the Menderes Massif are situated at the west of the basin, ophiolites which belong to Lycian nappes as well as Mesozoic limestones are located in the east and south. The sedimentary deposit of the Oligocene aged Mortuma formation which fill the Kale Basin begin with coarse clastic sediments accompanied by pebbles that reflect a shallow shoreline environment at the bottom and as goes further through upper layers, it contains sandstones-mudstones and claystone. Six coal exploration drillings with a depth of 426 m to 780 m were made by Turkish Coal Enterprise. In the north, 40-45 cm thick, blackish and shiny lignite veins were cut at different levels within mudstone and claystone in the drillings. In other drillings, coal veins 1- 3 cm thick have been observed in the calcareous mudstone and claystone. When the cores were correlated, it was determined that the basin was shallower, the energy was lower and the organic matter content was rich in the north of the study area and the sudden deepening of the basin towards the south. The minerals of dolomite, calcite, feldspar, quartz and clay have been determined. Smectite, illite, chlorite and kaolinite have been identified as clay minerals. HRE elements show enrichment according to LRE elements. A similar REE distribution of clay and carbonates indicates the same origin. According to Th / Co-La / Sc diagram, the samples fall to the acidic / felsic origin rock area.

Kale Basin (Denizli/SW-Turkey) is a northeast-southwest trending tectonically controlled basin. While

1. Giriş

Denizli-Kale Havzası, Batı Anadolu'da bulunan KD-GB uzanımlı bir havzadır (Şekil 1a ve b). Kale havzasını dolduran tortul istif alttan üste doğru, sığkıyı ortamını yansıtan çakıltaşlarına eşlik eden kaba kırıntılı tortullar ile başlamakta olup, üste doğru sığ neritik ortama ait kumtaşı-çamurtaşı ve marnlardan oluşan tortullarla devam etmektedir. Çamurtaşı ve marnlar içinde oldukça yaygın biçimde yaprak ve kömürleşmiş bitki kırıntılarının yanı sıra, özellikle yol yarmalarında kalınlığı 5-10 cm arasında değişen kömür damarları yer almaktadır. Bölgede TKİ (Türkiye Kömür İşletmeleri) Genel Müdürlüğü altı adet kömür arastırma sondaji vapmıstır. Sondajlarda çamurtaşı ve kiltaşları içerisinde farklı seviyelerde kalınlıkları 45 cm ye kadar değişen kömür damarları kesilmiştir.

Bölgede daha önce yapılan çalışmalar havzanın jeolojik, sedimantolojik, paleontolojik ve tektonik evrimine yönelik yapılmıştır (Okay 1989, Savaşçın vd. 1990, Savaşçın ve Güleç 1990, Hasdiğen ve Bayhan 2003, İslamoğlu vd. 2006, Karadenizli vd. 2009, Akdeniz 2011, Şengüler ve Aydın 2017). Mortuma formasyonunun mineralojisi ve jeokimyası ile ilgili bir çalışma mevcut değildir. Bugüne kadar inceleme alanında mostra da yüzeysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sondaj verilerine dayanılarak, çalışma alanının yer altı jeolojisinin ortaya çıkarılması için sondajların korelasyonu yapılmıştır. Çalışmanın amacı havzada TKİ tarafından kömür arama amaçlı yapılan derin sondajlarda tespit edilen sedimanter birimlerin yanal ve düşey dağılımlarını belirlemek; mineralojik jeokimyasal özelliklerini ve incelemektir.

2. Materyal ve Metot

İnceleme alanında çalışmanın amacına uygun olarak altı adet sondaj takip edilmiş ve örnekleme yapılmıştır (K-1 sondaj derinliği: 780.7m, K-2 sondaj derinliği: 553 m, K-3 sondaj derinliği: 426.4 m, K-4 sondaj derinliği: 555.6 m, K-5 sondaj derinliği: 654.8 m ve K-6 sondaj derinliği: 497.9 m) (Şekil 1b). Sondajların dikme kesitleri hazırlanmış ve birbirleri

ile korele edilmiştir. Arazi gözlemleri sonrası yürütülen laboratuar çalışmalarında ilk olarak, seçilen numuneler kurutulduktan sonra XRD analizi için halkalı değirmen yardımı ile -100 µm boyutuna kadar öğütülmüştür. Örneklerin tüm kayaç mineralojik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesinde TUAM laboratuarında yapılmıştır (2θ=2°-70°). Xışınları çözümlemeleri, Shimadzu 6000 model ve Bruker D8 Advance X-ışınları difraktometreleri kullanılarak yapılmıştır. Mineral tanımlamaları **JCPDS** (1993)kartlarından faydalanılarak içerikleri yapılmıştır. Minerallerin % kütle absorbsiyon katsayıları kullanılarak belirlenmiştir (Gündoğdu 1982). Bu metodun nispi doğruluğu %±15 dir.

Örneklerin mineralojik analizi değerlendirildikten sonra seçilen kil ve karbonatça zengin olanların jeokimyasal analizleri Acme (Kanada) Laboratuarlarında yaptırılmıştır. Analizlerde ICP-MS ve EAS (Inductial Couple Plazma – Mass Spectrometry, Emission Spectrometry) ile ana, iz, nadir toprak element ve ateşte kayıp, Leco analizi ile karbonat ve sülfatlı örneklerde toplam C ve toplam S analizleri yaptırılmıştır.

3. Genel Jeoloji

Çalışma alanındaki en yaşlı birim Jura-Kretase yaşlı Ula mermerleridir. Çalışma sahasının güney batısında yüzeyleyen birim genel olarak, kristalize kireçtaşı ve özellikle batıda çört-sparitik kireçtaşı ardalanması şeklinde görülür. Bu birimin üzerine Alt Kretase yaşlı Marmaris peridotiti gelmekte olup, çalışma alanının güneydoğusunda yayılım göstermektedir. Marmaris peridotitinin üzerine uyumsuz olarak çalışma alanının güneybatı kesimlerinde yayılım gösteren Üst Kretase yaşlı Karaböğürtlen formasyonu gelmektedir. Türbiditik karakterli çakıltaşı, kumtaşı, kireçtaşından oluşan Karaböğürtlen formasyonu, özellikle üst seviyelerde irili-ufaklı volkanik ve metamorfik kaya bloklarını kapsar. Karaböğürtlen formasyonu üzerine uyumsuz olarak Karadere formasyonu gelmektedir. Çalışma alanının güneydoğusunda yayılım gösteren formasyon çakıltaşı, kumtaşı ve

çamurtaşından oluşur. Karadere formasyonu yanal geçişli olduğu Mortuma formasyonuna göre Oligosen yaşında olmalıdır (Hakyemez 1989). Çalışma alanında geniş yayılım gösteren, esas çalışma konusunu oluşturan Hakyemez ve Örçen (1982) tarafından adlanan Oligosen yaşlı Mortuma formasyonunun en alt bölümü başlıca çakıltaşı, kumtaşı ardalanmasından, üst bölümü ise. çakıltaşlarıyla başlayan, kumtaşı-ince linyit düzeyli çamurtaşı ve kiltaşı ardalanmasından oluşur. Şengüler ve Aydın (2017) birimin kıyı ovası, lagün, örgülü ırmak ve menderesli ırmak çökellerinden oluştuğunu belirtmiştir. Sözbilir (2005) Gec Oligosen yaşlı Mortuma formasyonunu molas karakterinde, örgülü ve menderesli akarsu çökelme ortamlarında depolanmış konglomeralar ile kömür

seviyeleri içeren ince kırıntılı lagüner çökellerden oluştuğunu belirtmiştir. Çalışma sahasında Alt Miyosen yaşlı Yenidere formasyonu Mortuma formasyonu üzerine açısal uyumsuzlukla gelmektedir. Çalışma alanının kuzey batısında yayılım gösteren formasyon genel olarak çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı, ince killi kireçtaşı ara katmanlı silttaşı ve kiltaşlarından oluşur (Hakyemez ve Örçen 1982). Yenidere formasyonu üzerine çalışma alanının güneydoğusunda dar alanda yüzeylenen Miyosen yaşlı Yatağan Geç formasyonu gelmektedir. Genel olarak çakıltaşı, kumtaşı ve dağınık jips kristalli, kaliş yumrulu çamurtaşı ardalanmasından oluşan formasyon, yer yer tüf ve tüfit ara katmanları da içerir. En üstte ise alüvyal cökeller bulunmaktadır (Akdeniz 2011).



Şekil 1. (a) Çalışma alanının yer bulduru haritası, (b) Çalışma alanının jeoloji haritası (Akdeniz 2011) ve sondaj lokasyonları.

4. Bulgular

4.1. Sondaj Karotlarının Litolojik Özellikleri

Çalışma alanında yapılan sondajların derinlikleri 426 m ile 780 m arasında değişmektedir. Sondajlarda çakıltaşı, kumtaşı ve yer yer linyit damarları içeren çamurtaşı ve kiltaşlarından oluşan Mortuma formasyonuna ait kalın bir Oligosen istifi kesilmiştir (Şekil 2).

Sondajlar; çoğunlukla zayıf pekişmiş, yeşilimsi gri ve sarımsı renklerde, her biri kalkerli çamurtaşı, kiltaşı, kumtaşı içeren ve kaba taneli kanal dolgusu

çakıltaşları ile sonlanan ve birbirlerinden çakıltaşı seviyeleri ile ayrılabilen, alttan üste doğru tekrarlayan toplam beş; K-6 sondajında ise dört farklı devresel düzeyi içeren bir regresif istifden oluşmaktadır. Çakıltaşı taneleri ofiyolitlerden ve Mesozoyik yaşlı kireçtaşlarından türemiştir. Genellikle tüm sondajlarda istifin kalkerli çamurtaşı ve kiltaşından oluşan düzeylerinde kalınlığı 1-3 cm arasında değişen kömür damarları olağan olarak gözlenir. Bununla birlikte K-3 sondajının 366. metresinde, koyu gri renkli kiltaşları içinde 45 cm kalınlığında bir kömür damarı kesilmiştir. Ayrıca K-5 sondajının üst bölümünde 155-156 metreler arasında, kumtaşı ve çamurtaşları içinde kalınlığı 40 cm'ye ulaşan bir kömür damarının varlığı saptanmıştır. K-5 sondajının 262. metresinde ise, 10 cm kalınlığında bir kömür damarı kesilmiştir. K-6 sondajı karotunda kalkerli çamurtaşı ve kiltaşından oluşan tortullar içinde, 78. metrede kalınlığı 20 cm'ye ulaşan bir kömür damarının varlığı saptanmıştır. Sondajın 238. metresinde 10 cm ve 259. metresinde ise 45 cm olmak üzere iki farklı seviyede yer alan kömür damarlarının varlığı

saptanmıştır. Sondajlarda kesilen kömür damarları siyahımsı, parlak özellikte linyitten yapılıdır. K-2 sondajında 525-553 m arasında koyu yeşilimsi gri ile kırmızımsı renklerde, çoğunlukla breşik özellikte serpantinitlerden oluşan, ofiyolitik temel kayaları kesilmiştir (Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4).



Şekil 2. Sondajlara ait karotlardan görüntüler



Şekil 3. Çalışma alanında yapılan sondajların KB-GD yönlü korelasyonu (Sondajların haritadaki yeri için Şekil 1b'ye bakınız).



Şekil 4. Çalışma alanında yapılan sondajların GB-KD yönlü korelasyonu (Sondajların haritadaki yeri için Şekil 1b'ye bakınız).

4.2. Mineralojik İncelemeler

Çalışma sahasında K-1, K-4, K-5 ve K-6 sondajlarından seçilen 42 adet örneğin tüm kaya mineralojik bileşimleri XRD analizleri ile belirlenmiştir 1). Değerlendirilen (Çizelge örneklerde kalsit, dolomit, feldispat, kuvars ve kil mineralleri tespit edilmiştir. Karbonat mineralleri her örnekte tespit edilmiştir. Havzada ana karbonat minerali kalsittir. Dolomit daha az oranda bulunmaktadır. Kalsit minerali sondaj istiflerinin her seviyesinde bulunurken, dolomit alt seviyelerde daha yaygındır. Dolomit içeren örneklerde kil içeriği oldukça yüksektir. Havzada tespit edilen kil mineralleri ise simektit, klorit, kaolinit ve illittir. En yaygın kil minerali simektittir.

İnceleme alanında kalsit minerali 3.03 Å da bilinen ana piki ile tanımlanmıştır. Mineralin tanımlanmasında kullanılan diğer pikler 2.85 Å, 2.49 Å, 2.45 Å, 2.28 Å, 2.09 Å, 1.91 Å, 1.87 Å, 1.63 Å, 1.52 Å ve 1.50 Å da gözlenmiştir (Şekil 5). X ışınları çekimleri sonucunda dolomit minerali için 2.88 Å ve 2.89 Å da karakteristik olan oldukça şiddetli kristalinitesi ve yüksek olan pik

gözlenmiştir. Ayrıca 4.03Å, 2.68 Å, 2.09 Å, 2.07 Å, 1.81Å, 1.78 Å ve 1.41 Å da dolomitin diğer tanımlayıcı pikleri gözlenmiştir (Şekil 5). XRD çalışmaları ile dolomit mineralinde Ca/Mg oranı tespit edilebilir (Goldsmith and Graf 1958). Havza da bulunan dolomitlerin çoğunluğunun ideal dolomit (2.88-2.89 Å) olduğu belirlenmiştir.

Tespit edilen silikat mineralleri kuvars, feldispat ve kil mineralleridir. Kuvars mineralinin 3.34 Å ve 3.35 Å da şiddetli ve kristalinitesi yüksek olan başlıca pikleri gözlenmiştir. Kuvars mineralinin tanımlanmasında kullanılan diğer pikler 4.27 Å, 4.21 Å, 2.85 Å, 2.45 Å, 2.28 Å, 2.12 Å, 2.09 Å, 1.81 Å, 1.67 Å, 1.54 Å, 1.41 Å ve 1.37 Å da gözlenmiştir. X-ışınları çekimleri sonucunda 3.20 Å da feldispat mineralinin ana piki belirlenmiştir. Feldispatın tanımlayıcı diğer pikleri 3.86 Å, 3.65 Å ve 3.22 Å da gözlenmiştir (Şekil 5).

Kaolinit mineralinin 7.12 Å ile 7.34 Å arasında ana pik değerleri gözlenmiştir. Klorit mineralinin 14.07 Å ile 14.58 Å arasında ana pikleri tanımlanmıştır. İllit mineralinin 10.08 Å ile 10.13 Å arasında ana pik değerleri gözlenmiştir. Bununla beraber 4.81 Å, 4.61 Å, 4.18 Å, 4.99 Å ve 1.67 Å da illitin diğer tanımlayıcı pikleri gözlenmiştir. Simektit mineralinin 14.58 Å, 14.38 Å, 14.34 Å, 14.24 Å da tanımlayıcı pikleri gözlenmiştir (Şekil 5).

Çizelge 1. Sondaj örneklerinin mineralojik bileşimleri

Örnek No	KİL	KUVARS	FELDİSPAT	KALSİT	DOLOMİT
K1-41.30	***	**	*	*	*
K1-98.40	****	*	*	*	*
K1-135.00	*****	*		*	*
K1-164.50	***	*	*	**	*
K1-198.00	***	**	*	*	*
K1-264.20	***	**	*	*	*
K1-381.0	***	**	*	**	*
K1-482.50	****	*	*	*	*
K1-587.00	***	**	*	**	**
K1-663.00	***	**	*	**	**
K1-720.50	***	**	*	**	*
K1-769.60	***	*	*	**	*
K1-780.00	****	**	*	*	*
K4-12.20	****	**	*	*	*
K4-95.00	****	**	*	**	*
K4-117.50	****	**		*	*
K4-177.00	****	*	*	**	*
K4-217.00	****	*	*	**	*
K4-328.00	****	**	*	*	*
K4-336.50	***	*	*	**	**
K4-386.00	****	*	*	*	*
K4-452.00	***	**	*	**	*
K4-476.90	****	*	*	*	*
K4-503.00	***	*	*	**	**
K5-100.70	****	*	*	**	*
К5-135.00	****	**	*	*	*
K5-160.40	****	*	*	*	*
K5-205.90	****	**	*	*	*
K5-237.90	****	**	*	*	*
K5-268.00	****	**	*	*	*
K5-345.20	****	**	*	*	*
K5-436.20	****	**	*	*	*
K5-531.30	****	**	**	**	*
K5-622.10	****	**	*	**	*
K6-31.20	***	*	*	**	**
K6-85.00	**	*		***	**
K6-128.80	**	*	*	**	**
K6-258,30	****	*	*	*	*
K6-266,60	***	*	*	**	**
K6-321.60	****	*	*	**	*
K6-450.00	****	**	*	*	*
K6-485.10	***	*	*	**	**

Not: Minerallerin nispi bollukları '*' işareti ile belirtilmiştir

4.3. Jeokimyasal İncelemeler

4.3.1 Ana ve iz element kimyası

Çalışma sahasında yapılan K-1 ve K-6 sondajlarından derlenen kil ve karbonat içeriği yüksek 15 adet örneğin major, minor, nadir toprak element (NTE), ateş kaybı (AK) ve toplam C ve S analizleri yapılmıştır. Analizleri yapılan numunelerin ana element oksit, ateşte kaybı (AK), toplam C (TOT/C), toplam S (TOT/S) ve iz element içerikleri Çizelge 2' de verilmiştir. Al₂O₃ ile SiO₂ arasında K-1 ve K-6 sondaj örneklerinde pozitif korelasyon gözlenmiştir. K₂O ile Al₂O₃ arasında K-1 sondajında korelasyon gözlenmemiştir, K-6 sondajında ise kuvvetli pozitif korelasyon gözlenmiştir. MgO ile CaO arasında K-1 sondajında pozitif korelasyon gözlenirken K-6 sondajında negatif korelasyon gözlenmektedir. CaO ile Toplam C arasında K-1 ve K-6 sondajlarında çok kuvvetli pozitif korelasyon gözlenmiştir.

SiO₂ ye karşılık Al₂O₃+K₂O+Na₂O (Suttner and Dutta 1986) grafiğinde örneklerin kurak/yarı kurak koşullar altında oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 6).



Şekil 5. a) K1-135nolu örneğin tüm kaya XRD analizi,b) K1-587 örneğin tüm kaya XRD analizi.

K-1 sondajında Zr içeriği 72.1 ppm ve 440 ppm, Sr içeriği 61.1 ppm ve 138.6 ppm, Ni içeriği 207 ppm ve 775 ppm, V içeriği 72 ppm ve 130 ppm arasında değişmektedir. K6 sondaj örneklerinde ise Zr içeriği 43.6 ppm ve 103 ppm, Sr içeriği 77.2 ppm ve 206.7 ppm, Ni içeriği 450 ppm ve 1309 ppm, V içeriği 46 ppm ve 108 ppm arasında değişmektedir.

Çizelge 2.	Sondajların	ana element oksit	: içerikleri (%)	ve iz element	içerikleri (ppm)
	,				J (

Örnek	K1	K1	K1	K1	K1	K1	K1	К6	К6	К6	К6	К6	К6	К6	К6
No	41.3	135.5	164.5	264.2	587.4	663.0	769.6	31.2	85.0	128.8	258.3	266.6	321.6	450.0	485.1
SiO ₂	52.88	46.6	38.08	54.59	33.38	38.75	35.54	34.32	21.26	32.65	43.26	33.98	36.85	45.97	38.59
Al ₂ O ₃	10.13	15.19	9.6	13.78	5.76	8.07	9.39	7.29	3.68	7.32	13.21	10.46	9.14	10.34	9.11
Fe ₂ O ₃	5.97	4.34	6.31	8.01	5.55	6.27	6.49	6.3	4.02	5.49	6.21	6.21	7.01	9.09	6.67
MgO	5.47	8.53	9.32	6.51	11.71	11.08	11.04	13.91	11.3	13.08	10.46	10.73	13.5	14.38	11.84
CaO	9.26	2.79	14.63	3.62	18.17	14.31	15.06	14.13	27.14	16.15	7.49	14.37	11.91	4.21	12.02
Na₂O	0.87	1.13	0.47	0.87	0.45	0.62	0.35	0.43	0.29	0.56	0.74	0.61	0.63	0.62	0.74
К2О	1.43	0.37	1.84	2.2	0.86	1.29	1.88	1.12	0.61	1.26	2.02	1.44	1.51	1.76	1.46
TiO2	0.56	0.78	0.51	0.68	0.36	0.44	0.43	0.36	0.22	0.37	0.66	0.55	0.49	0.45	0.48
P2O5	0.11	0.25	0.15	0.08	0.1	0.11	0.09	0.06	0.07	0.08	0.08	0.06	0.08	0.05	0.07
MnO	0.14	0.04	0.18	0.07	0.2	0.1	0.11	0.07	0.19	0.14	0.07	0.12	0.11	0.1	0.07
Cr ₂ O ₃	0.082	0.011	0.055	0.068	0.132	0.108	0.066	0.098	0.06	0.078	0.075	0.057	0.089	0.118	0.089
AK	12.8	19.6	18.5	9.2	23	18.5	19.2	21.5	30.8	22.4	15.3	21.1	18.2	12.4	18.5
Тор	99.82	99.7	99.75	99.79	99.73	99.74	99.73	99.69	99.75	99.7	99.71	99.72	99.68	99.68	99.71
тот/с	2.51	0.48	4	1.15	5.38	3.83	3.99	4.64	8.11	5.24	2.97	4.88	3.67	1.29	3.88
TOT/S	<0.02	<0.02	0.02	0.07	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	0.03	<0.02	0.04	<0.02	0.03
Ва	233	315	258	307	194	211	253	210	145	282	380	291	264	235	261
Ni	466	207	433	573	775	662	561	806	450	665	676	464	796	1309	824
Sc	13	9	13	17	10	13	14	11	6	10	16	12	13	16	13
Ве	<1	1	1	2	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	1	2	<1	<1
Со	38.4	25	41.8	46.6	50.9	49.9	55.2	59.3	33.6	46.3	54.6	36.8	61.3	81	63.8
Cs	4.5	0.5	7.4	7.2	2.5	3.3	5.5	4.3	2	4.1	10.1	6.3	5.3	8.8	5.6
Ga	12.8	14	12.6	16.7	6.7	9.9	11.7	9.2	4.4	9.1	17.6	12.9	11.3	12.7	11
Hf	3.5	11.2	2.3	3.6	2.3	2.3	1.9	1.7	1.1	1.9	3.1	2.7	2.4	2	2.4
Nb	12.4	28.7	11.3	13.7	7.5	9	8.3	7.1	5	7.2	13.7	11.9	9.4	8.7	9.5
Rb	68.4	14.6	75.5	110.8	35.4	52.4	69.5	49.4	25	54.8	97	66.2	64.5	84.8	67.3
Sr	82.5	166.6	124.5	61.1	136.2	124.8	138.6	131.3	206.7	145.4	111.5	142.9	134.4	77.2	127
Та	0.8	2	0.7	0.9	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.4	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6
Th	8.1	50.9	6	10.3	4.3	5.4	5.5	4.6	2.5	5.5	9.6	7.8	6.4	6.5	6.3
v	101	95	92	129	72	90	97	82	46	82	118	97	101	108	97
w	1.3	2.9	1.1	2	1.4	0.9	1.4	1.3	0.8	1.5	8.4	3.2	2.1	2.1	2.4
Zr	137.9	440	94.8	138.3	82.3	90	72.1	64.9	43.6	70.4	124.1	103	92.7	81.4	88.5
Y	22.3	20.9	23.5	24.2	12.9	19.7	19.2	13	10	14.1	21.2	16.7	15.9	16.3	16.2



Şekil 6. Sondajlara ait örneklerin paleoiklimsel koşulları gösteren SiO₂ ye karşılık (Al₂O₃+K₂O+Na₂O) diyagramı.

4.3.2 Nadir toprak element kimyası

Örneklerin NTE (Nadir toprak element) içerikleri, anomali ve oranları Çizelge 3'de verilmiştir.

İnceleme alanındaki sondaj örneklerinin NTE içerikleri Kondrit'e göre (Boynton 1984, Sun and McDonough 1989) ve NASC'a göre (NASC:Average North American Shale, Taylor and McLennan 1985) normalize edilmiştir. NT elementlerinin NASC'a göre normalleştirilmiş değerlerini gösterir grafiklere bakıldığında NTE eğilimlerinin yataya yakın ve dolayısıyla NASC değerlerine paralel olduğu görülmektedir (Şekil 7). NT elementlerinin Kondrit'e göre normalleştirilmiş değerlerini gösterir grafiklere bakıldığında hafif nadir toprak elementlerinin ağır nadir toprak elementlerine oranla zenginleşme gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 8).

NT elementlerinde NASC'a göre Eu* anomalisi 0.98 ile 1.14 arasında değişirken, Ce* anamalisi 0.89 ile 1.04 arasında değişmektedir (Çizelge 3). Kondirit'e göre ise Eu* anomalisi 0.68-0.76 arasında değişmekte olup, negatif anomali gözlenmiştir. Ce* anomalisi ise NASC'a benzerdir (Çizelge 3).

Örnek No	K1	К1	K1	K1	K1	K1	K1	К6	К6	К6	К6	K6	K6	К6	К6
	41.3	135.5	164.5	264.2	587.4	663.0	769.6	31.2	85.0	128.8	258.3	266.6	321.6	450.0	485.1
La	31.5	57.3	23.8	32.8	15.9	21.1	21.6	17.4	11.3	18.5	34.5	29.1	21.1	19.5	21.7
Ce	59.9	111.5	40.2	59	29.5	38.9	36.1	31	19.1	34.7	64.7	54.7	39.3	32.4	39.2
Pr	6.96	12.33	5.25	6.8	3.45	4.55	4.49	3.75	2.33	3.98	7.46	6.24	4.53	3.95	4.69
Nd	26.4	42.7	20.6	25.8	12.7	17.7	17.6	13.8	9	15.2	28.2	22.9	17.8	15.5	18.1
Sm	4.85	7.2	4.08	4.79	2.56	3.35	3.38	2.73	1.67	3.11	4.86	4.05	3.27	3.02	3.47
Eu	1.02	1.38	1.02	0.99	0.58	0.81	0.79	0.63	0.42	0.64	0.99	0.85	0.75	0.71	0.78
Gd	4.38	5.31	4.23	4.5	2.45	3.41	3.39	2.66	1.71	2.69	4.06	3.4	3.05	2.9	3.14
Tb	0.65	0.75	0.64	0.7	0.38	0.51	0.51	0.41	0.26	0.39	0.6	0.49	0.47	0.46	0.46
Dy	3.75	4.19	3.66	4.06	2.27	2.99	3.03	2.37	1.6	2.29	3.67	3.04	2.98	2.6	2.79
Но	0.76	0.82	0.74	0.88	0.44	0.61	0.64	0.49	0.33	0.45	0.73	0.59	0.57	0.55	0.56
Er	2.18	2.39	2.23	2.64	1.26	1.89	1.78	1.38	0.94	1.37	2.16	1.79	1.74	1.66	1.66
Tm	0.32	0.34	0.3	0.36	0.19	0.27	0.26	0.2	0.13	0.2	0.33	0.25	0.25	0.24	0.25
Yb	2.1	2.23	1.96	2.38	1.21	1.69	1.67	1.29	0.83	1.32	2.13	1.77	1.58	1.59	1.62
Lu	0.32	0.35	0.31	0.36	0.17	0.24	0.28	0.2	0.12	0.21	0.34	0.27	0.25	0.25	0.23
							NASC'a	a göre							
Eu/Eu*	1.02	1.02	1.13	0.98	1.06	1.10	1.07	1.07	1.14	1.02	1.02	1.05	1.09	1.10	1.08
Ce/Ce*	1.00	1.04	0.89	0.98	0.99	0.99	0.91	0.95	0.92	1.00	1.00	1.01	1.00	0.92	0.96
							Kondrit	'e göre							
Eu/Eu*	0.68	0.68	0.75	0.65	0.71	0.73	0.71	0.71	0.76	0.68	0.68	0.70	0.73	0.73	0.72
Ce/Ce*	0.97	1.01	0.87	0.95	0.96	0.96	0.88	0.92	0.90	0.97	0.97	0.98	0.97	0.89	0.94
HNTE/ ONTE	8.10	11.39	6.25	7.81	7.09	7.04	6.80	7.10	6.97	7.56	9.04	9.09	7.46	6.97	7.47
HNTE/ ANTE	25.3	42.15	18.72	21.67	21.75	20.11	20.00	21.48	21.66	23.35	27.19	27.68	21.66	19.08	22.26

Not: $Eu/Eu^*=Eu_N/[Sm_NGd_N]^{1/2}$, $Ce/Ce^*=Ce_N/[La_NPr_N]^{1/2}$





Şekil 7. K-1 ve K-6 sondaj örneklerinin NT elementlerinin NASC'a göre değişim diyagramları

K-1 sondaj örneklerinin HNTE/ONTE (hafif nadir toprak element/ortalama nadir toprak element) oranları, 6.25 ve 11.39 arasında değişmektedir. K-6 sondaj örneklerinde ise HNTE/ONTE 6.97 ve 9.09 arasında değişmektedir. K-1 sondaj örneklerinin HNTE/ANTE (Hafif nadir toprak elementler/ağır nadir toprak elementler) oranları 18.72 ve 42.15 arasında değişirken, K-6 sondaj örneklerinin oranı 19.08 ve 27.68 arasında değişmektedir. Ortalama ve ağır nadir toprak elementler, hafif nadir toprak elementlere göre zenginleşme göstermektedir.



Şekil 8. K-1 ve K-6 sondaj örneklerinin NT elementlerinin Kondrit'e göre değişim diyagramları

La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

1.00

Cullers (2002) kil ve kireçtaşı örneklerinin Th/Co-La/Sc ilişkisine bağlı olarak köken kayaçlar hakkında bilgi vermiştir. Sondajlara ait örneklerin Th/Co-La/Sc diyagramına bakıldığında asidik/felsik köken kayaç bölgesine düşmektedir (Şekil 9).



Şekil 9. Sondajlara ait örneklerin Th/Co-La/Sc diyagramı

5. Tartışma ve Sonuç

İnceleme alanı, Batı Anadolu da Kale havzasını içine almaktadır. Kale Havzası (Denizli), KD-GB uzanımlı kıyı ovası, akarsu ve lagünel tortullarla doldurulan bir havzadır. Çalışma alanında TKİ tarafından altı adet kömür araştırma sondajı yapılmıştır. Sondajların derinlikleri 426m ile 780m arasında değişmektedir. Bu sondajlarda sığ-kıyı ortamda çökelmiş ve çakıltaşı, kumtaşı ve yer yer linyit damarları içeren çamurtaşı ve kiltaşlarından oluşan Mortuma formasyonuna ait kalın bir Oligosen istifi kesilmiştir.

kalkerli çamurtaşı, Sondajlar kiltaşı, kumtaşı seviyeleri içeren ve kaba taneli kanal dolgusu çakıltaşları ile sonlanan, alttan üste doğru tekrarlayan toplam beş; K6 sondajında ise dört devresel içeren farklı düzeyi bir istifden Çakıltaşını oluşmaktadır. oluşturan taneler ofiyolitlerden ve Mesozoyik yaşlı kirectaşlarından türemiştir.

Havzanın kuzeyinde yapılan sondajlarda kiltaşı ve kalkerli çamurtaşından oluşan tortullar içinde kalınlıkları 45 cm ye varan siyahımsı, parlak özellikte linyit damarları tespit edilmiştir. Diğer sondajlarda ise kalkerli çamurtaşı ve kiltaşından oluşan seviyelerde kalınlığı 1-3 cm arasında değişen kömür damarları gözlenmiştir. Sondajlar korele edildiğinde, kömür katmanlarının kuzeyden güneye doğru, Oligosen istifi içinde yanal yönde ince taneli deltayik tortullara geçiş gösterdikleri görülmüştür. Havzanın güneye doğru ani olarak derinleşmesi, havza içinde yer alan büyüme fayı ile ilgili olmalıdır.

Su seviyesinin arttığı dönemlerde havzaya kil, silt ve boyutunda malzeme kum kırıntılı çökelimi olmuştur. Havzada zaman zaman sular çekilmiş ve bataklık ortamı egemen olmuştur. Organik malzemenin bataklık ortamında birikimi ile kömür oluşumu meydana gelmiştir. Havza çevresindeki ofiyolitik ve volkanosedimanter metamorfik, kayaçların çökelme havzasına taşınan kırıntılı malzemenin başlıca kaynağı olduğu düşünülmektedir.

Seçilen sondajlardan alınan örneklerin tüm kaya mineralojik bileşimleri XRD analizleri ile belirlenmiştir. Değerlendirilen örneklerde kalsit, dolomit, feldispat, kuvars ve kil mineralleri tespit edilmiştir. Karbonat mineralleri her örnekte tespit edilmiştir. Havzada ana karbonat minerali kalsittir. Havzada tespit edilen kil mineralleri ise simektit, klorit, kaolinit ve illittir. En yaygın kil minerali simektittir.

Ortam tuzluluğunun ve alkalinitesinin düşük olduğu evrelerde kalsit çökelimi gerçekleşmiş, tuzluluk ve alkalinitenin kısmen artışı ile de ortamda Mg zenginleşmesi olmuş ve dolomit çökelmiştir. Havzadaki karbonatın kaynağı havzayı çevreleyen, mermerlerden oluşan temel birimlerdir. XRD calısmaları ile dolomit mineralinde Ca/Mg bakıldığında oranlarına havza da bulunan dolomitlerin çoğunluğunun ideal dolomit (2.88-2.89 Å) olduğu belirlenmiştir.

NTE ve Th, Ti, Zr, Ta, Nb, Sc, Y, Co ve Hf gibi elementler hareketsiz elementlerdir ve jeolojik süreçlerde korunduklarından köken belirlemede kullanılmaktadır. Düşük iyon yarıçaplı, yüksek yüklü olan HFS (High Field Strength) elementleri ve iyon yükü düşük olan büyük iyon yarıçaplı olan LİL (Large Ion Lithophile) elementler uyumsuz elementlerdir. Hafif NTE uyumlu iken, Ağır NTE uyumsuz

elementlerdir. Bu elementlerin birbirlerine oranları ve dağılımları köken kayaç ayrımında kullanılır (Taylor and McLennan 1985, Wronkiewichz and Condie 1987, 1989). Sondajlara ait örneklerin Th/Co-La/Sc diyagramına bakıldığında asidik/feslik köken kayaç bölgesine düşmektedir. Havzada orta ve ağır nadir toprak elementler hafif nadir toprak elementlere göre zenginleşme göstermektedir. Nadir toprak elementlerinin NASC ve Kondrit'e göre normalize edilmiş değişim diyagramlarına bakıldığında benzer bir dağılım göstermektedir. Bu durum NTE'nin aynı köken kayaçtan kaynaklandığını gösterir.

NT elementlerinde NASC'a göre Eu* ve Ce*anomalisi gözlenmemiştir. Kondirit'e göre ise Eu*da negatif anomali gözlenmiştir. Ce* anomalisi ise NASC'a benzerdir. NT elementlerinde NASC ve Kondrit'e göre gözlenen anomali ve oranlar havza da bulunan sedimanter kayaçların kıtasal kabuk kökenli olduğunu ve asidik kaynak kayaçtan beslendiğini göstermektedir.

Teşekkür

Bu araştırmaya 17.FEN.BİL.60 numaralı proje ile maddi destek veren Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne, arazi ve sondaj çalışmalarındaki desteklerinden dolayı TKİ Genel Müdürlüğü'nün Kömür Aramaları proje ekibine teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

- Akdeniz, N., 2011. 1/100000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları. Denizli N-21 Paftası Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Raporu. Arşiv No:163, Ankara.
- Boynton, W.V., 1984. Geochemistry of rare earth elements: meteorite studies. Pp. 63–114 in: Rare Earth Element Geochemistry (P. Henderson, ed.). Elsevier, Amsterdam.
- Cullers, R.L., 2002. Implications of elemental concentrationsfor provenance, redox conditions, and matamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, **191** (4), 305-327.
- Goldsmith, J. R. and Graf, D.L., 1958. Relations between lattice constants and compositions of the Ca-Mg carbonates. *American Mineralogist*, **43**, 84-101.

- Gündoğdu, N.M., 1982. Neojen yaşlı Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi, 386.
- Hakyemez, H. Y. ve Örçen, S., 1982. Muğla-Denizli Arasındaki (GB Anadolu) Senozoyik Yaşlı Çökellerin Sedimantolojik ve Biyostratigrafik İncelenmesi. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Rapor No: 7311, Ankara (Yayınlanmamış).
- Hakyemez, H. Y., 1989. Kale-Kurbalık (GB Denizli) Bölgesinde Senozoyik yaşlı Çökel Kayaların Jeolojisi ve Stratigrafisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, **109**, 9-22.
- Hasdiğen, S. ve Bayhan E., 2003. Kale (GB Denizli) bölgesindeki Tersiyer yaşlı kayaçlarının kil sedimantolojisi. Yer Bilimleri, **27**, 47-58.
- İslamoğlu, Y., Gedik, F., Aydın, A., Atay, G., Hakyemez, A. ve Babayiğit, S., 2006. Denizli Bölgesi'ndeki (GB Türkiye) Oligosen yaşlı lagüner ve Denizli çökellerin mollusk, foraminifera, nannoplankton, mercan ve sstrakoda biyostratigrafisi. 59. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildirileri, 20-24 Mart 2006, Ankara, 245-249.
- JCPDS, 1993. Mineral Powder Diffraction File Databook, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Swarthmore, Pennsylvania, 781.
- Karadenizli, L., Saraç, G. Şen, Ş. Seyitoğlu, G. Gedik, F. Kangal, Ö, Kayakıran, İ, Kazancı, N. Gül, A. ve Erten, H., 2009. Batı ve Orta Anadolu Oligosen Paleocoğrafyası. MTA Rapor No:11225.
- Okay, A., 1989. Denizli'nin güneyinde Menderes Masifi ve Likya naplarının Jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, **109**, 45-58.
- Savaşçın, M.Y. and Güleç, N., 1990. Neogene volcanism of Western Anatolia, Field Excursion B3, Intern. Earth Sci. Con. On Aegean Region, *IESCA Publ. No.* 3, 78.
- Savaşçın, M.Y., Güleç, N. and Tankut, A., 1990. Geochemical character and tectonic significance of Neogene volcanism extending from Aegean to Central Anatolia. IAVGE. Mainz 1990, Inter. Vol. Cong. Abstracts.
- Sözbilir, H., 2005. Oligo-Miocene extension in the Lycian orogen: evidence from the Lycian molasse basin, SW Turkey. *Geodinamica Acta*, **18**/3-4, 255–282.
- Sun, S.S. and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition processes. Pp. 313–345 in:

Magmatism in the Ocean Basins (A.D. Saunders and M.J. Norry, editors). Special Publication 42, Geological Society, London.

- Suttner, L.J. and Dutta, P.K., 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate, I. Framework minerology. *International Journal of Sediment Research*, 56, 329-345.
- Şengüler, İ. ve Aydın, H., 2017, Akçay vadisi (Aydın, Muğla, Denizli) ve civarının jeolojisi. *Doğal Kaynaklar* ve Ekonomi Bülteni, **24**, 1-6
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. The continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, London, 312.
- Wronkiewichz, D. J. and Condie, K. C., 1987. Geochemistry of Archean shales from the Witwaterstrand Supergroup, South Africa; sourcearea weathering and provenance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2401-2416.
- Wronkiewichz, D. J. and Condie, K. C., 1989.
 Geochemistry and provenance of sediments from the Pangola Supergroup, South Africa: Evidence for a 3.0 Ga-old continental craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 1537-1549.