



**Eskişehir Neojen Alpu Havzasındaki Kömürle Ara Katkılı
Killi Kayaçların Mineralojisi ve Jeokimyası**

Mineralogy and Geochemistry of Clayey Rocks Intercalated with Coal Seams in the Neogene Alpu Basin, Eskişehir, Central Turkey

Hülya Erkoyun

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Meşelik, 26480, Eskişehir

Geliş/Received : 11.11.2016 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received : 29.12.2016 • Kabul/Accepted : 05.01.2017 • Baskı/Printed : 01.04.2017

Araştırma Makalesi/Research Article

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Eskişehir'in doğusunda Eskişehir Fay Zonu boyunca graben içinde gelişen Miyosen-Pliyosen yaşlı gölsel birimler bitümlü şeyl, kömür damarı, konglomera, silttaşı, kumtaşı ve kiltaşından oluşmaktadır. Jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal analizler, Alpu kömür havzasındaki ES4 ve ES7 karotlu sondaj loglarından alınan örneklerde yapılmıştır. Baskın olarak smektit, kaolinit, illit, kuvars, feldispat, dolomit, siderit, aksesuar olarak amfibol, jips, alunit ve pirit bulunmaktadır. Ana kayaçlarda muskovit, klorit, feldispat, serpantin mineralleri ve matriksleri kısmen veya tamamen killeşmiştir. Mikromorfolojik olarak, feldispat kalıntıları üzerinde smektit yaprakları ve plakamsı illit kristalleri diyajenez koşulları altında alkali mikro-ortamsal koşullar altında çözülme ve yığılma mekanizmasıyla oluştuğunu desteklemektedir. Hafif nadir toprak elementlerin (HNTE), orta nadir toprak elementleri (ONTE) ve ağır nadir toprak elementlerine (ANTE) kıyasla zenginleşmesi ve pozitif Eu anomalileri feldspatın bozuşmasını desteklemektedir. Feldispat, biyotit ve serpantinın alterasyonunun sonucu olarak Al, Fe ve Mg'un konsantrasyonu alkali ortamda smektit oluşmaktadır. Düşük-orta Ni/Co ve yüksek V/(V+Ni) oranları oksik-dioksit ve anoksit-dioksit koşullarını yansıtmaktadır. TiO₂/Ni ve SiO₂ karşılık (Al₂O₃+K₂O+Na₂O) diyagramlarında bozunmuş örneklerin lokal olarak bazik magmatik kayaçlardan ve baskın olarak sedimantasyon işlemiyle, kurak ve yarı kurak koşullar altında oluştuğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Alpu kömür yatağı, illit, kaolinit, smektit, Türkiye

Abstract: The Miocene-Pliocene lacustrine units comprises bituminous shale, coal seam, conglomerate, siltstone, sandstone and claystone were deposited in a graben developed along the Eskişehir Fault Zone at the east of Eskişehir. The geological, mineralogical and geochemical analyses were performed on samples obtained from ES4 and ES7 core drilling holes at the Alpu coal basin. Abundant smectite associated with kaolinite, illite, quartz, feldspar, dolomite, siderite, accessory amphibole, gypsum, alunite and pyrite. The muscovite, chlorite, feldspar, serpentine crystals and their groundmass are partly to completely argillized in host rocks. Micromorphologically, development of smectite flakes and platy illite crystals on relicts of feldspar suggest dissolution and a precipitation mechanism under alkaline micro-environmental conditions during diagenesis. Enrichment of light rare-earth elements relative to middle rare-earth elements and heavy rare-earth elements and positive Eu anomalies reflect alteration of feldspar. Alteration of feldspar, biotite and serpentine resulted in the concentration of Al, F, and Mg in a stagnant environment and precipitation smectite and in an alkaline environment. The low to moderate Ni/Co and high V/(V+Ni) ratios are indicative of oxic to dysoxic and anoxic to dysoxic conditions, respectively. TiO₂/Ni and SiO₂ versus (Al₂O₃+K₂O+Na₂O) discrimination diagram show that weathered samples is indicative of formation from the locally basic igneous rocks and alteration formed predominantly via sedimentation process under arid and semiarid conditions and formation of clay minerals.

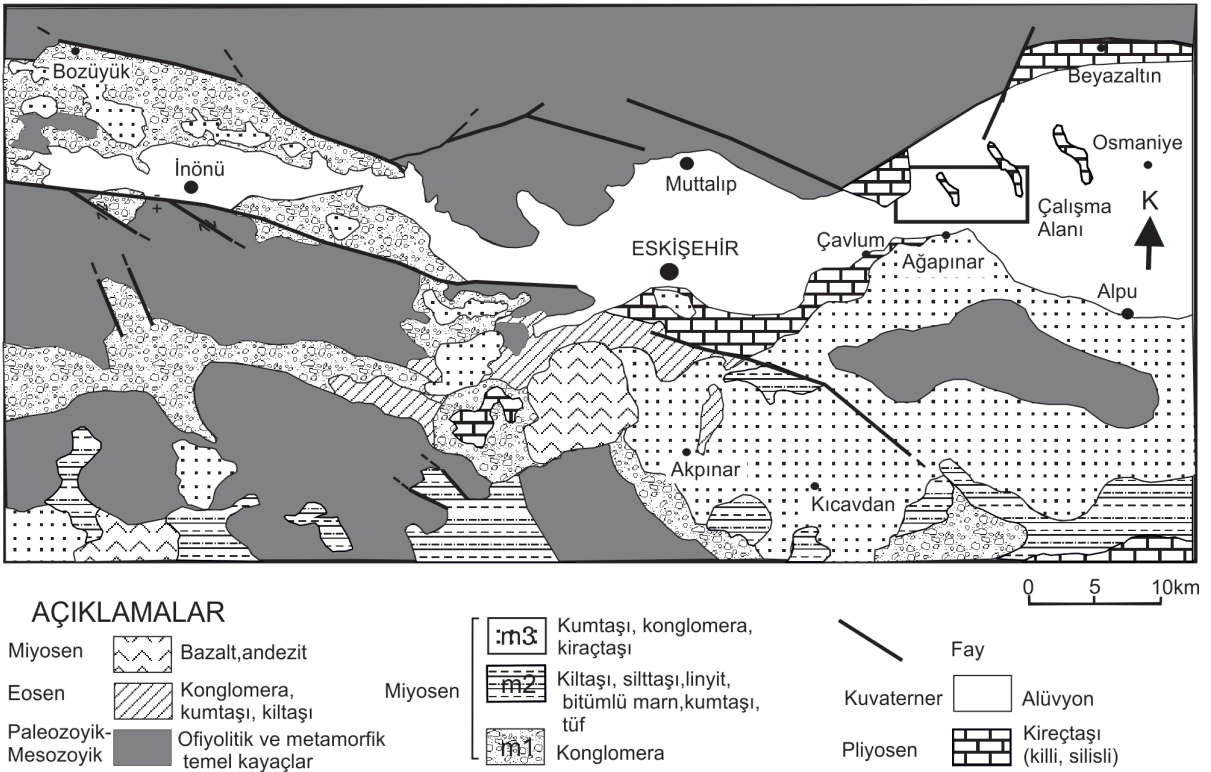
Key Words: Alpu coal deposit, illite, kaolinite, smectite, Turkey

GİRİŞ

Türkiye’de Alt-Orta Miyosen yaşlı kömürler, grabenlerin içinde ve Anadolu-Toros bloğunda oluşmuşlardır. Grabenlerle oluşan havzaların akarsu ve göl çökelleri ile dolmasıyla Üst Miyosen-Alt Pliosen birimlerinin killi-marnlı serisi yer yer ekonomik değerde, düşük kalorili linyit damarı içermiştir (Baş vd. 1983; Toprak vd. 2015). Kömürlerle ara katkılı killerin yer aldığı Alpu havzası, Eskişehir’in 15 km doğusunda, Ağapınar köyünün kuzeyinde Eskişehir grabeninde yer almaktadır (Şekil 1). Bu havza ise 1.3 milyar ton rezerviyle yeni bulunan bir linyit sahasıdır (Toprak vd. 2015). Yüzeyde mostra vermeyen linyit, yapılan sondajlarla alt ve üst olarak adlandırılan iki damar halinde, ortalama 250-450 metre derinlikler arasında yaklaşık olarak 100 km²’lik

bir çanakta yayılımı olduğunu göstermiştir (Usta, 2013). Jeolojisi, kömür potansiyeli ve jeofizik yöntemlerle incelenmesi Steffens (1970), Siyako (1982), Siyako vd. (1991), Gözler vd. (1996), Şengüler (2009, 2011), Şengüler ve İzladı (2013), Alpu kömürünün petrografik özellikleri ve depolanma ortamı Usta ve Kutluk (2014), Toprak vd. (2015) ve palinolojisi Usta (2013) tarafından araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında, Alpu kömür sahasındaki şimdiye kadar incelenmemiş olan kömürlerle ara katkılı killerin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda karotlu sondajlardan alınan kömürle ara katkılı killerin türleri belirlenerek, oluşum ortamları irdelenmiştir.



Şekil 1. Alpu bölgesinin jeoloji haritası (Şengüler, 2013).

Figure 1. Geological map of the Alpu region (Şengüler, 2013).

MATERYAL VE YÖNTEM

Alpu kömür sahasında yapılan ES4 ve ES7 sondaj loglarından kumtaşı, bitümlü şeyl, glokofan klorit şist, serpantinit ve killi örnekleri temsil eden 37 örnek toplanmıştır. Bölgenin jeoloji haritasının çiziminde Şengüler (2013) tarafından yapılan jeoloji haritasından yararlanılmıştır.

Çalışma alanında, yan kayaçları petrografik açıdan incelenmesi için ince kesitler ve mineralojik açıdan incelenmesi için X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri yapıp mineral dağılımları yorumlanarak kullanılmıştır (Brindley, 1980). Toplanan örneklerden 19 adet normal ve 4 adet ayrıntılı XRD analizi Türkiye Petrolleri A.O. Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda yapılmıştır. XRD analizlerinde $CuK\alpha$ radyasyon ve $2^\circ/dak$ tarama hızı kullanılmıştır. Yönlendirilmiş kil örneklerinin havada kurutulmuş, etilen glikolle $60^\circ C$ de 2 saat çözdürülmüş, $350^\circ C$ ve $550^\circ C$ de 2 saat ısı altında tutulmuş örneklerin çekimleri yapılmıştır. Mineral bolluklarının hesaplanmasında Moore ve Reynolds (1989)'un önerileri dikkate alınmıştır.

Jeokimyasal analizlerde toplam 15 kumtaşı, bitümlü şeyl, glokofan kloritşist, serpantinit ve killi tüm kayaç örneklerinin ana oksitler için ICP-ES (Inductively Coupled Plasma-Emission Spectrometry) iz ve nadir toprak elementler (NTE) için ise ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) yöntemi kullanılarak USGS standartlarında Bureau Veritas Mineral Laboratories'de (Vancouver, Kanada) yapılmıştır. Ana elementler için tespit sınırı wt % 0.01 ve 0.1 arasında, iz elementler için 0.1 ve 5 ppm ve NTE için 0.01 ile 0.5 ppm arasındadır.

ÇALIŞMA ALANININ JEOLJİSİ

Havzanın temelini Paleozoyik yaşlı metamorfik kayaçlar (mermer, mavi şistler) ve Mesozoyik yaşlı ofiyolitik kayaçlardan (radyolarit, radyolaryalı kireçtaşı, çamurtaşı, serpantinit, diyabaz, kireçtaşı, şist blokları, kısmen serpantinleşmiş peridotit ve kısmen metamorfikleşmiş diyabaz ve gabro) oluşmaktadır (Şengüler ve Izladı, 2013; Toprak vd. 2015; Şekil 1 ve 2). Miyosen birimler, taban kayaçları üzerine uyumsuz olarak gelmektedir ve tabandan tavana m1, m2 ve m3 olarak adlandırılmaktadır. M1 serisi konglomera, kumtaşı ve kiltaşından ve m2 serisi konglomera, yeşil kiltaş, kömür (alt zon), gri kumtaşı, koyu gri-yeşil silttaş, bitümlü şeyl, silttaş, kömür (üst zon) ve yeşil kiltaş, kumtaşı ve ince taneli konglomeradan araldanmalı olarak oluşmaktadır. M2 biriminin içinde iki kömür damarı, kiltaş ve killi kömür tabakaları ile yukarı damara doğru araldanmalıdır ve fayların kontrolü altındadır (Şengüler, 2013). Tüf ve tüfit m2 serisinin içinde havzanın güneyinde marn ve kille araldanmalı olarak yer almaktadır. M3 serisi kireçtaşı ve konglomerayla temsil edilmektedir. Pliyosen birimler konglomera ve kiltaşından oluşmaktadır. Kuvaterner yaşlı alüvyal, güncel sedimanlar bu birimleri örtmektedir (Şekil 2).

Çalışma alanı, İnönü ve Eskişehir havzalarının oluşumunda önemli rol oynayan Eskişehir Fay Zonu'nun kuzeyinde Eskişehir Grabeni'nin içinde yer almaktadır (Ocakoğlu, 2007). Eskişehir grabenindeki Alt-Orta Miyosen birimleri Anatolid bloğunun kuzey ucunda sınırlanmış alanda korunmuş ve Eskişehir Fayı'nın İnönü bölümü tarafından kesilmektedir. Kömür taşıyan birimler Üst Miyosen-Alt Pliyosen birimleri altında korunmuştur (Şengüler, 2013).

YAŞ	KALINLIK (M)	LİTOLOJİ	AÇIKLAMA
HOLOSEN	5-10		Alüvyon
PLİYOSEN	15-25		Kiltaşı, konglomera
MİYOSEN	m3		Kireçtaşı kumtaşı, konglomera ardanması
			Yeşil renkli kiltası, kumtaşı, konglomera
	m2		Linyit damarı (Üst zon, 0.55-30 m kalınlıkta)
			Bitümlü şeyl, silttaşı, kiltası, şeyl
m1		Gri renkli kumtaşı	
		Linyit damarı (Alt zon)	
		Kiltaşı, marn ve yer yer çakıllı	
	20-40		Gevşek konglomera, kumtaşı, kiltası
JURRA KRETASE			Ofiyolit
PALEOZOYİK			Metamorfik kayaç

Şekil 2. Alpu bölgesinin stratigrafik istifi (Şengüler, 2010).

Figure 2. Stratigraphic section of the Alpu region (Şengüler, 2010).

SONDAJ LOGLARININ TANIMLAMALARI

ES-4 sondaj logu tabandan tavana, yeşil kiltası, bej siltli kumtaşı, kömür, yeşil kiltası-kömür ardanması, bitümlü şeyl, kömür, beyaz ve sert silisli seviyeler, kumtaşı, yeşil-kahverengi kiltası, siltli kiltası, silisli kiltası ve fluvial

sedimanlardan oluşmaktadır (Şekil 3). Bu sondaj logunda 0.4-20 m kalınlıkta kömür tabakaları 25-55 m kalınlıkta serpantin parçaları taşıyan yeşil kiltası ile ardanmalıdır. Kil oranı yukarıya doğru artmaktadır. Koyu-kahverengi bitümlü şeyl 2.5-22.5 m kalınlıkta, laminalı, gevşek, yer yer tıkız ve kömür tabakaları ile ardanmalıdır. Yukarıya doğru gri-bej renkli kumtaşı yeşilimsi-kahve yer yer gri renkli, çok küçük pirit taneleri içeren kiltası-silttaşı ardanması toplam kalınlığı 31.5-100 m dir. Üst katmanlarda 3 m kalınlığında grimsi-bej silisli kiltası, kömür tabakalarının üzerine örtmektedir. Bu birimleri 157 m kalınlığında konglomera, kumtaşı ve silttaşı gibi fluvial sedimanlar üzerlemektedir.

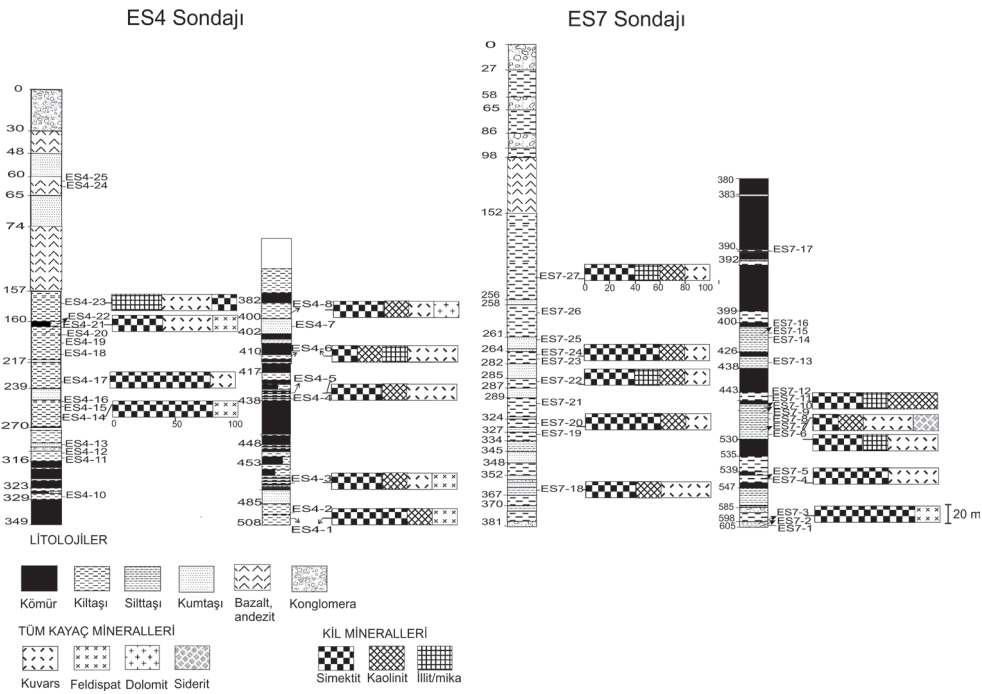
ES-7 sondaj logu tabandan tavana, şist, serpantin, kahverengi kiltası, kömür, bitümlü şeyl, kumtaşı, silttaşı, yeşilimsi siltli kiltası ve yeşilimsi-gri kiltasından oluşmaktadır (Şekil 3). Mavimsi-yeşil renkli, laminalı, 8 m kalınlığında şist tabanda yer almaktadır. Bu litolojinin üzerini 38 m kalınlığındaki serpantin örtmektedir. Kömür tabakaları 0.5-7 m kalınlığında, kahverengi, 35-88 m kalınlığında, jips kristalleri içeren, kahverengi, plastik bitümlü kiltaları ile ardanmalıdır. Gri-kahverengi, laminalı, 40 m kalınlığında, orta sert kiltası kömür tabakasını üzerlemektedir. Yukarı seviyelere doğru bej renkli kumtaşları sarımsı-yeşil, sert silttaşları ve grimsi-yeşil renkli kiltaları ardanmalı olarak toplam 380 m kalınlıkta yer almaktadır.

PETROGRAFİK İNCELEMELER

Alpu bölgesinden alınan karot örneklerindeki yan kayaçlar serpantin, kuvarslı kumtaşı, bitümlü şeyl ve glokofan-kloritşist olarak tanımlanmıştır.

Serpantin oldukça demir oksitlemiş ve killeşmiştir. Dağınık veya lifsi serpantin mineralleri killeşmiştir. Işınsal zeolit minerali (lömöntit) tespit edilmiştir (Şekil 4a-c).

Kuvarslı kumtaşı, kuvars, plajiyoklaz, ortoklaz, muskovit, biyotit, klorit, granat, turmalin ve opak minerallerden oluşmakta ve killi veya



Şekil 3. ES-4 ve ES-7 sondaj karot logları ve mineralojik dağılımı.

Figure 3. A borehole cores of ES-4 and ES-7 and distributions of minerals.

karbonatlı çimento içermektedir. Yarı yuvarlak kuvars kristalleri iyi boylanmış, bazı yerlerde monokristalin veya polikristalin haldedir. Kuvars ve klorit minerallerinin etrafı kil mineralleri tarafından kuşatılmıştır. Muskovit, klorit ve feldispatta alterasyon gözlenmektedir (Şekil 4d). Bazı yerlerde muskovit ve biyotitte bükülme, yer yer kloritleşme gözlenmektedir (Şekil 4e). Az miktarda bej renkli granat ve mavimsi-gri pleokroyizmaya sahip, çatlaklı turmalin mineralleri bulunmaktadır (Şekil 4f). Yaygın olarak Fe-oksi(hidr)oksidleşme görülmektedir.

Bitümlü şeyl, organikçe zengin sayısız seviyeler içermekte; klorit, kuvars ve muskovitten oluşmakta ve matriksinde, muskovit ve kloritte büyük oranda killeşme gözlenmektedir (Şekil 4g).

Glokofan-kloritüst lepidoblastik dokuya sahip olup; klorit, glokofan, muskovit, kuvars ve opak minerallerden oluşmaktadır. Küçük taneler ve topluluklar halindeki klorit mineralleri kenarlarından itibaren altere olmuş ve glokofan minerallerinin arasında yer almaktadır (Şekil 4h).

X-İŞİNİ MİNERALOJİSİ

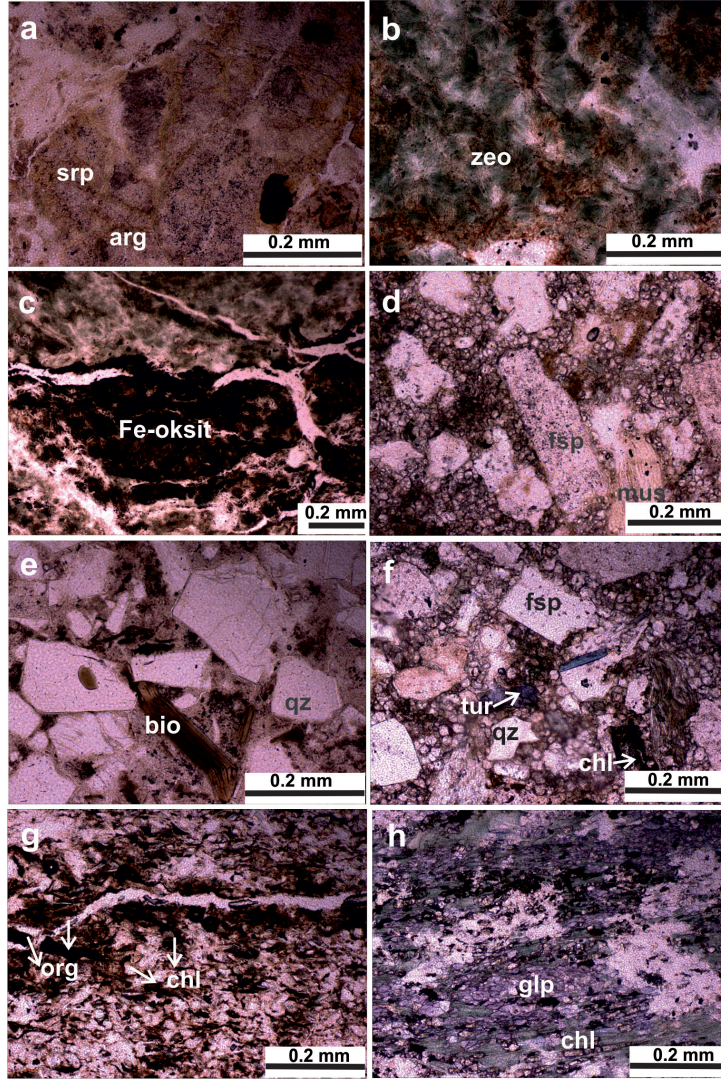
Alpu bölgesi sondaj loglarından (ES-4 ve ES-7) alınan tüm kayaç XRD sonuçları Çizelge 1 ve Şekil 5 de verilmiştir. Smektit hem tüm kayaç hem de kil fraksiyonunda baskın mineraldir ve derine doğru (508-598 m) miktarı artmaktadır. Kaolinit ve illit, feldispat, kuvars, opal-CT, amfibol, jips, siderit, kalsit, dolomit, alunit ve pirit ile ilişkilidir. 14.07-14.22 Å ve 12.38-12.58 Å 'da tespit edilen pikler, etilen glikole muamele ile 14.53 ve 17.04 Å'a şişmesi, ısıtma ile 10.04 ve 13.5 Å'a çökmesi smektit ve eşlik etmekte olan az miktarda klorit olduğunu göstermektedir.

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) İNCELEMELERİ

Bozunmuş feldispatlar üzerindeki yaprağımsı ve mısır gevreği şeklindeki smektitlerin kenarında plakamsı illit mineralleri gelişmiştir (Şekil 6a-c). Smektitlerin bitümlü şeyllerde organik madde üzerinde gelişmesi, organik asidin etkisiyle

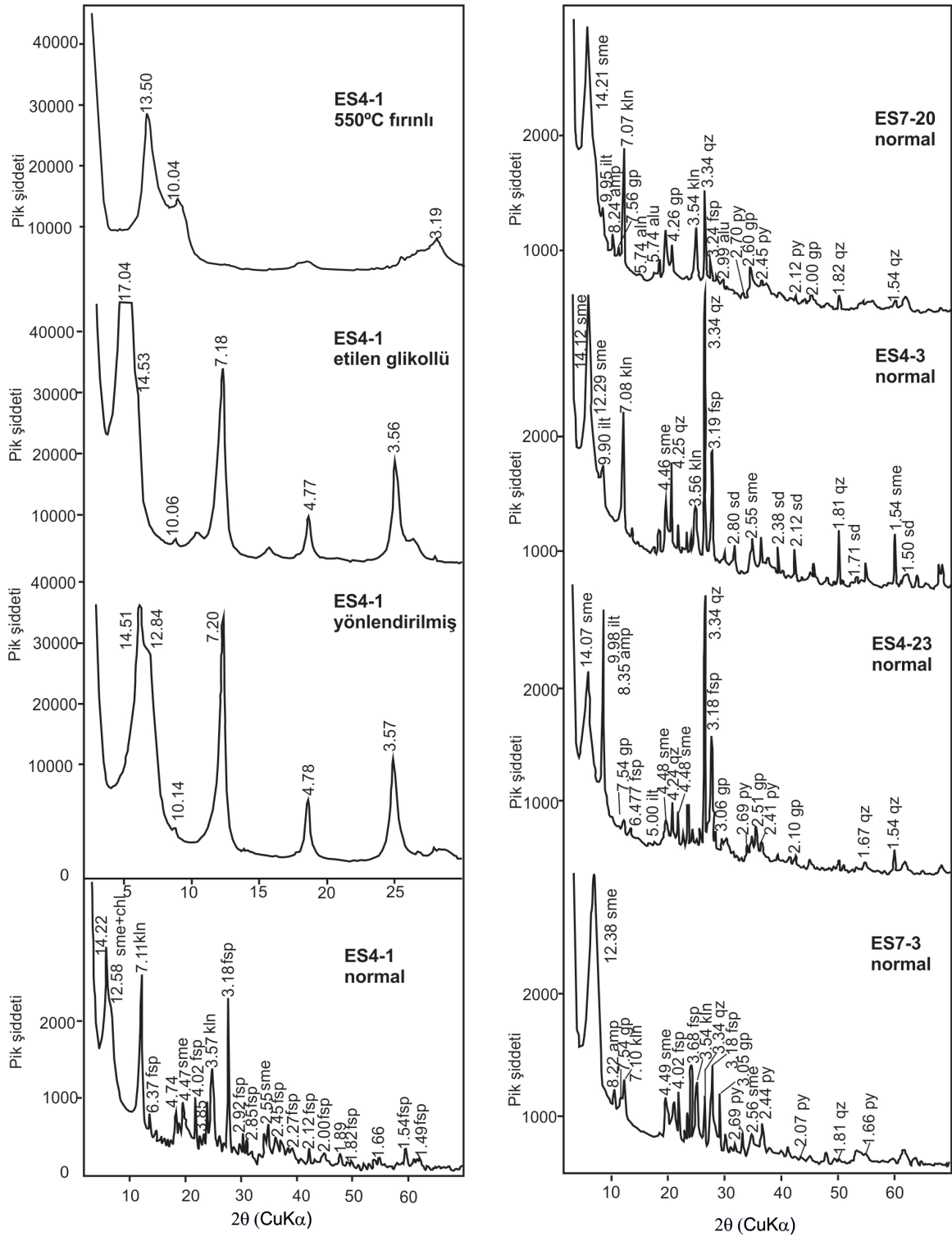
smektitin oluşumunu yansıtmaktadır. Ayrıca yarı yuvarlak ve ağ şeklindeki, 0.5-3 µm boyutundaki mikroorganizmaların bozunmuş feldispatların

üzerinde geliştiği görülmektedir (Şekil 6d-g). Özşekli gips kristalleri, 1-3 µm boyutundadır (Şekil 6h).



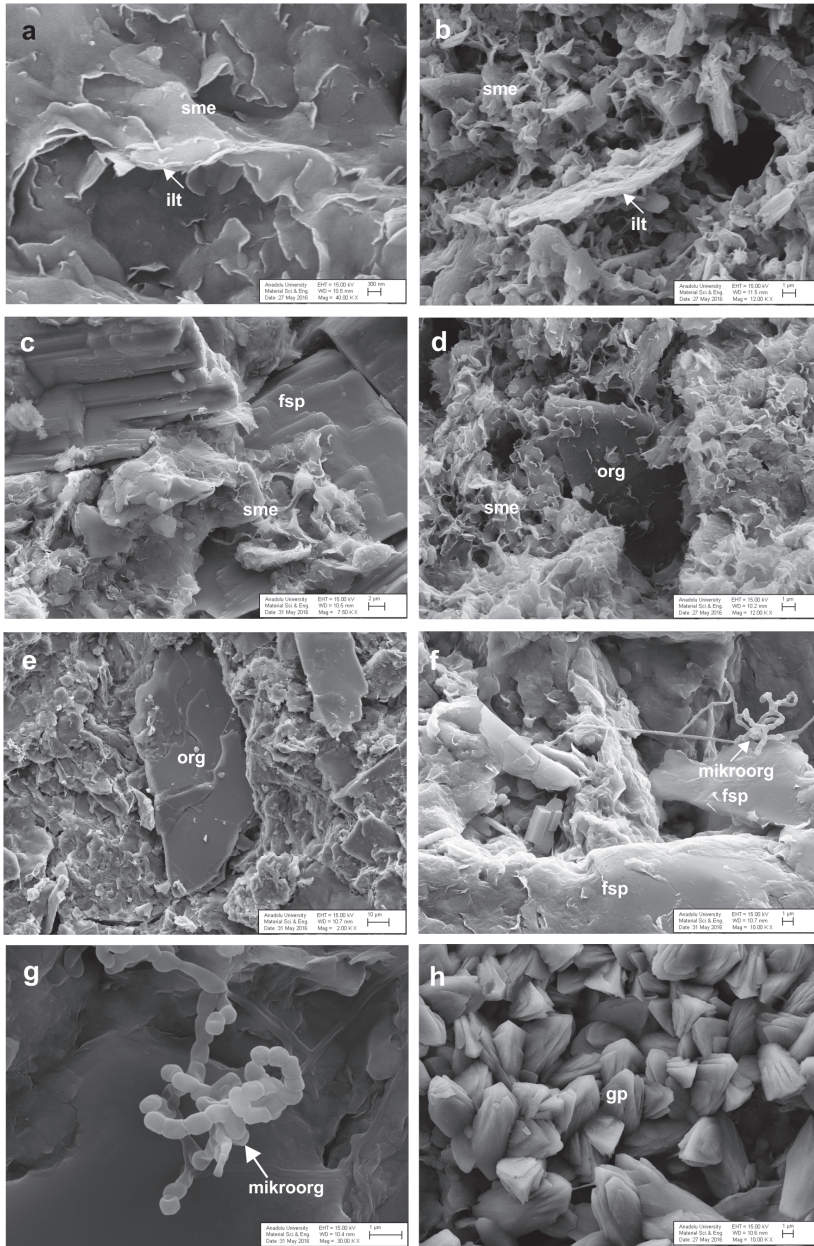
Şekil 4. Sondaj karot loglarındaki yan kayaç görüntüleri (tek nikol), a) serpanatin minerallerinde killeşme (ES4-19), b) Serpantinitten zeolit mineralleri (ES4-1), c) Serpantinitten demir oksitleşme (ES4-1), d) Kumtaşında karbonatlı çimento içinde feldspat ve muskovit minerallerindeki alterasyon (ES7-25), e) Kumtaşında biyotitlerde bükülme (ES4-7), f) Kumtaşında feldispat, klorit ve turmalin mineralleri (ES7-25), g) Bitümlü şeyllerde organik malzeme ve klorit mineralleri (ES7-11), h) Glokofan klorit şistte glokofan ve altere klorit minerallerinin dizilimi (ES7-2), srp: serpanatin, arg: killeşme, zeo: zeolit, Fe-oksit: demir oksitleşme, fsp: feldispat, mus: muskovit, bio: biyotit, qz: kuvars, tur: turmalin, chl: klorit, org: organik madde, glp: glokofan.

Figure 4. Microphotographs of host rocks from borehole core (plane polarized light), a) Argillized serpentine minerals (ES4-19), b) Zeolite minerals in serpentinite (ES4-1), c) Iron-oxidation in serpentinite (ES4-1), d) Altered feldspar and muscovite minerals with carbonate matrix in sandstone (ES7-25), e) Flection of biotite in sandstone (ES4-7), f) Feldspar, chlorite and tourmaline minerals in sandstone (ES7-25), g) Organic matter and chlorite minerals in bituminous shale (ES7-11), h) Glaucofan and altered chlorite minerals in glaucophane-chlorite schist (ES7-2), srp: serpentine, arg: argillized, zeo: zeolite, Fe-oksit: Fe-oxyhydroxide, fsp: feldspar, mus: muscovite, bio: biotite, qz: quartz, tur: tourmaline, chl: chlorite, org: organic matter, glp: glaucophane.



Şekil 5. Altere örneklerin X-ışınları difraktogramları. (Mineral adları için Çizelge 1'e bakınız).

Figure 5. X-ray diffraction patterns for altered samples (see Table 1 caption for mineral name abbreviations).



Şekil 6. SEM fotoğrafları, a) Smektitin kenarında illit gelişimi (ES 4-17), b) Smektit-illit ilişkisi (ES 4-23), c) Feldispatın üzerinde smektit gelişimi (ES 7-11), d) Organik madde üzerinde smektit gelişimi (ES 4-23), e) Bitümlü şeyilde organik madde (ES 7-11), f) Feldispatların üzerinde mikroorganizmaların gelişimi (ES 7-11), g) Bitümlü şeyildeki mikroorganizmaların yakından görünüşü (ES 7-11), h) Özşekilli jipslerin gelişimi (ES 7-24). sme: smektit, ilt: illit, fsp: feldispat, org: organik madde, mikroorg: mikroorganizma, gp: jips.

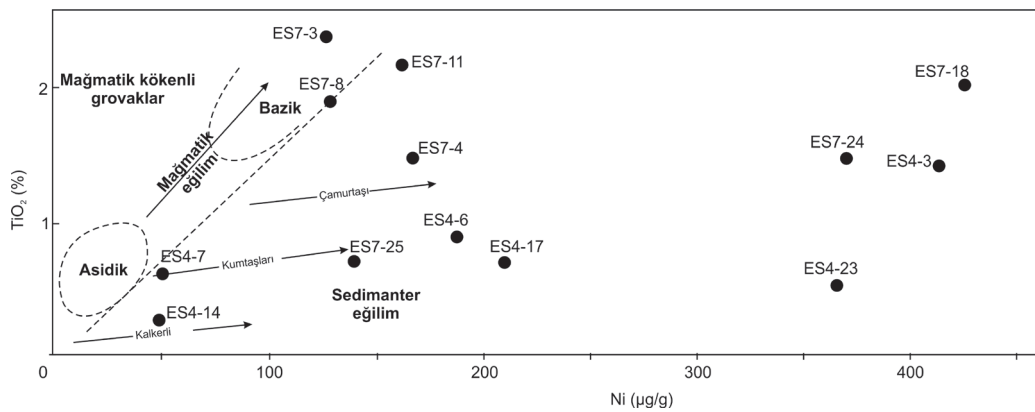
Figure 6. SEM photographs, a) Illite developed around smectite (ES 4-17), b) Smectite flakes associated with illite, c) Development of smectite on resorbed feldspar (ES 7-11), d) smectite/illite flakes coexisting with organic material (ES 4-23), e) Organic material in bituminous shale (ES 7-11), f) Development of microorganism on resorbed feldspar grains (ES 7-11), g) Close-up view of microorganism in bituminous shale (ES 7-11), h) Development of euhedral gypsum crystals (ES 7-24). sme: smectite, ilt: illite, fsp: feldspar, org: organic matter, mikroorg: microorganism, gp: gypsum.

JEOKİMYA

Alpu bölgesinde gerçekleştirilen MTA sondajının karot örneklerinden derlenen kumtaşı, bitümlü şeyl, glokofan-kloritçist, serpantin ve killi örnekler için jeokimyasal analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Al_2O_3 (% 17.06), Fe_2O_3 (% 8.63) ve MgO (% 4.1) değerleri smektiti işaret etmektedir. Kimyasal bozunma indeksi (CIW) ana kayaç ve killi örneklerde sırasıyla 47.69-76.88 ve 66.28-86.46 arasındadır. TiO_2/Ni diyagramında bozunmuş örneklerin birkaçı bazik magmatik kayaçlar alanına, çoğunluğu sedimanter kayaç alanına düşmektedir (Şekil 7; Floyd vd. 1989). Al_2O_3/TiO_2 ortalama değerleri 22.18 ile 40.65 arasındadır. SiO_2 karşılık ($Al_2O_3+K_2O+Na_2O$) diyagramında bozunmuş örnekler kurak ve yarı kurak alanına düşmektedir (Şekil 8; Suttner ve Dutta, 1986). Ana kayaçlarda ve killi örneklerde Ni/Co (ort.2.89 ve 6.22) ve $V/(V+Ni)$ oranları (ort.0.6 ve 0.4) dür.

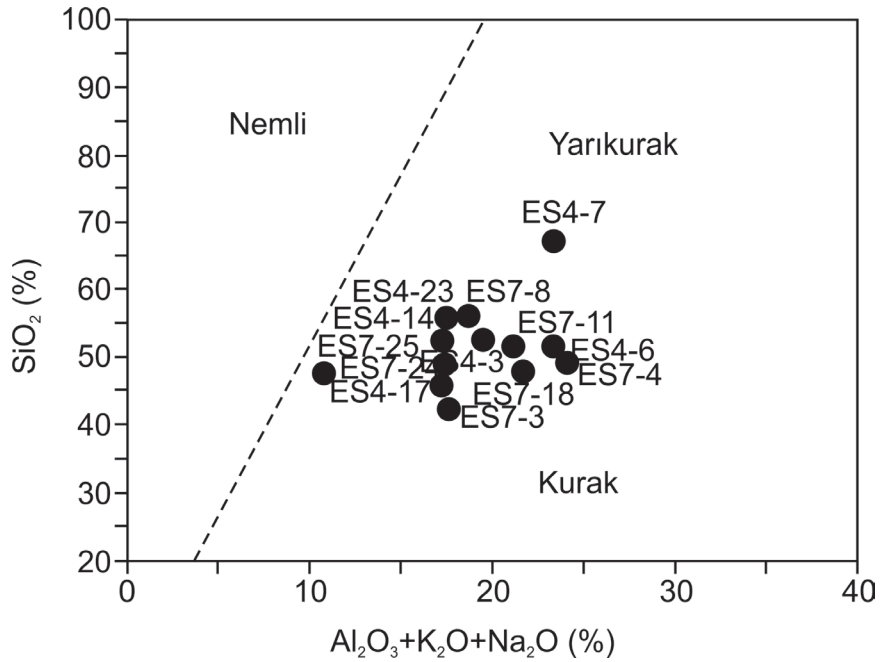
Toplam C ve S içeriği sırasıyla ana kayaçlarda 0.06-4.0 ve 0.02-0.1 killi örneklerde ortalama 0.62 ve 0.07 dir. Killi örneklerde ana kayaçlara kıyasla ortalama CaO (%1.55), Na (%1.32), Sr (183.2 ppm) ve Ba (324.7 ppm) da tüketilme, K_2O (%1.68), V (177.5 ppm) Rb (63.1 ppm), Th (14.8 ppm), U (3.8 ppm), Pb (26.8 ppm) ve Ni (258.2 ppm) de ise zenginleşme gözlenmektedir.

Çalışma alanından alınan kumtaşı, bitümlü şeyl, glokofan-kloritçist, serpantin ve killi kayaç örneklerinin nadir toprak elementlerin (NTE) ve iz elementlerin NASC’a göre normalize edilmiş (Haskin vd. 1968; Kosiewicz, 1973; Gromet vd. 1984; Condie, 1993) örümcek diyagramları Şekil 9 ve kondrite göre normalize değerler (Sun ve McDonough, 1989) Çizelge 2’de verilmiştir. NASC’a göre normalize edilmiş NTE piklerinde hafif nadir toprak elementlerinde zenginleşme ve ağır nadir toprak elementleri de düz olarak gözlenmektedir. Hafif nadir toprak elementler (HNTE) (ortalama = 98.65-112.55) orta nadir toprak elementler (ONTE) (ortalama = 17.12-15.76) ve ağır nadir toprak elementlerine (ANTE) (ortalama = 5.25-4.57) kıyasla zenginleşmiştir. Kondrite göre kısmen negatif Eu/Eu^* anomalileri ana kayaçlarda ve killi örneklerde sırasıyla (ort. $Eu/Eu^* = 0.94-0.82$) NASC’a göre ise pozitifdir (ort. $Eu/Eu^* = 1.36-1.18$) (Çizelge 2). Ortalama kısmen negatif Ce/Ce^* değerleri kondrite ve NASC’a göre benzerdir (0.91). Toplam nadir toprak element değeri (ΣNTE) killi örneklerde sedimanter ve ultramafik kayaçlara kıyasla yüksektir (152.78 ppm). Hem killi örneklerde hem de ana kayaçlarda NASC’a göre Rb , Y , Ba , Nb , Pb ve Th elementlerinde tüketilme gözlenmektedir.



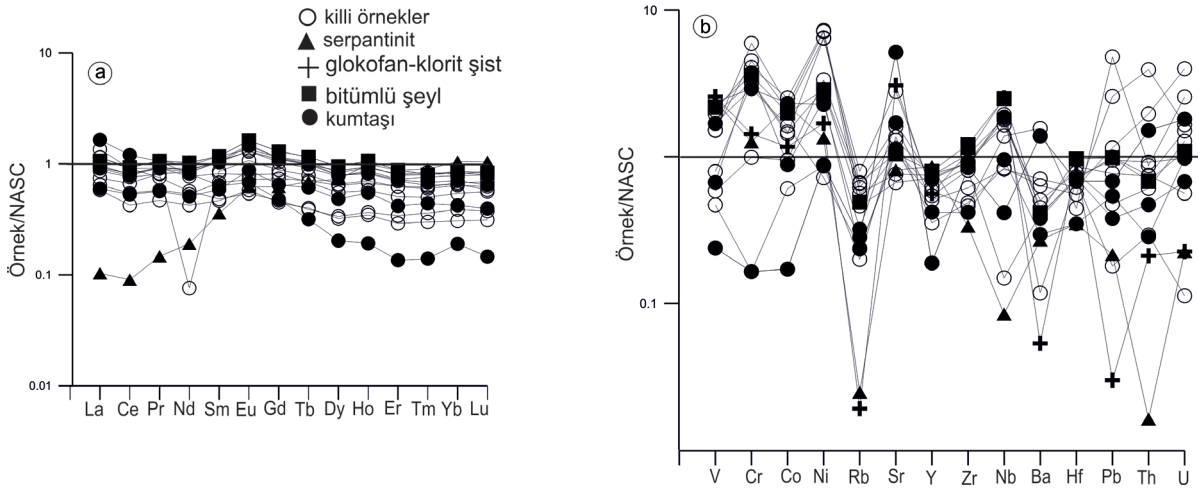
Şekil 7. Çalışma alanındaki altere örneklerde TiO_2 karşılık Ni kaynak diyagramı (Floyd vd. 1989).

Figure 7. Provenance diagram of TiO_2 vs. Ni in the studied altered samples (after Floyd et al. 1989).



Şekil 8. Çalışma alanındaki altere örneklerde paleoklimsel koşulları gösteren SiO_2 karşılık $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ diyagramı (Suttner ve Dutta, 1986).

Figure 8. Paleoclimate discrimination diagram of SiO_2 vs. $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ in the studied altered samples (after Suttner and Dutta, 1986)



Şekil 9. Alpu bölgesinden alınan kumtaşı, bitümlü şeyl, glokofan klorit şist, serpantin ve killi örneklerin NASC'a göre normalize edilmiş NTE ve iz element dağılımları a) NTE (La-Lu : Haskin vd. 1968; Dy: Kosiewicz, 1973), b) (V, Y, Nb ve Pb: Condie, 1993; diğer elementler: Gromet vd. 1984).

Figure 9. NASC-normalized REE and trace elements patterns of sandstone, bituminous shale, glophane-chlorite schist, serpentine and argillaceous samples a) REE (La-Lu : Haskin et al. 1968; Dy: Kosiewicz, 1973), b) (V, Y, Nb and Pb: Condie, 1993; other elements: Gromet et al. 1984).

Çizelge 1. Alpu havzasındaki örneklerin mineralojik bileşimi.**Table 1.** Mineral composition of the samples from Alpu basin.

Örnek no	Sme	Ilt/Mca	Kln	Tlc	Qz	Opl	Dol	Cal	Sd	Fsp	Gp	Alu	Py	Amp
ES4-1	+++		+							+				
ES4-3	++	acc	+		+				acc	+				
ES4-5	++		+		++			acc		acc				
ES4-6	+	+	+		++					acc				
ES4-8	++		+		+		+				acc		acc	acc
ES4-14	++++				acc		acc			+				
ES4-17	++++		acc		+		acc	acc		acc				
ES4-21	++	acc	acc		++		acc			+				
ES4-23	+	++			++					acc	acc		acc	acc
ES7-3	++++		acc		acc					+	acc		acc	
ES7-4	+++		acc		++			acc	acc					
ES7-6	++		+		++					acc				
ES7-7	+		+		++			acc	+	acc			acc	
ES7-11	++	+	++		acc					acc			acc	acc
ES7-18	++	acc	+	acc	++			acc		acc			acc	
ES7-20	+++	acc	+	acc	+					acc	acc	acc	acc	acc
ES7-22	++	+	+		+					acc	acc	acc		acc
ES7-24	+++	acc	+		+						acc		acc	
ES7-27	++	+	+	acc	+		acc		acc	acc			acc	acc

Sme: smektit, Ilt/Mca: illit/mika, Kln: kaolinit, Tlc: talk, Qz: kuvars, Opl: opal, Dol: dolomit, Cal: kalsit, Sd: siderite, Fsp: feldispat, Gp: jips, Alu: alunit, Py: pirit, Amp: amfibol, acc: aksesuar, +: mineral bolluk oranı (mineral adı kısaltmaları Whitney ve Evans, 2010'a göre verilmiştir).

Çizelge 2. Çalışma alanındaki ana kayaçlar ve killi örneklerin ana oksitler (wt. %), iz elementler (ppm) ve NTE içerikleri.**Table 2.** Major- (wt. %) and trace-element (ppm) compositions of fresh and argillaceous rocks from the study area

Ana Oksitler (wt.%)	Kumtaşı			Ortalama	Bitümlü	Glokofan-	Serpantinit
	ES4-7	ES7-8	ES7-25		şeyl	kloritşist	ES4-1
SiO ₂	67.19	56.24	48.85	57.42	50.98	48.58	39.84
Al ₂ O ₃	17.75	15.16	7.80	13.57	17.66	14.12	18.53
Fe ₂ O ₃	1.62	8.12	4.30	4.68	6.14	13.44	15.54
MgO	1.00	3.19	5.05	3.08	3.75	5.99	5.40
CaO	2.81	2.90	13.61	6.44	1.06	5.64	2.14
Na ₂ O	4.26	2.62	1.42	2.76	2.10	1.65	2.07
K ₂ O	1.61	1.26	1.11	1.32	1.49	0.10	0.16
TiO ₂	0.30	1.90	0.79	0.99	2.51	3.30	1.49
P ₂ O ₅	0.08	0.19	0.08	0.11	0.13	0.39	0.14
MnO	0.02	0.07	0.09	0.06	0.04	0.09	0.19
Cr ₂ O ₃	0.003	0.053	0.068	0.04	0.065	0.026	0.023
TOT/S	<0.02	0.04	0.08	0.04	0.10	<0.02	<0.02

Çizelge 2 devam ediyor/*continued*

TOT/C	0.06	0.77	4.01	1.61	2.91	0.16	1.09
A.K.	3.1	8.1	16.7	9.3	13.8	6.4	14.2
Toplam	99.84	99.82	99.86	99.84	99.77	99.72	99.79
CIW	59.48	61.36	22.25	47.69	76.88	52.07	71.88
İz Elementler (ppm)							
Ba	881	242	188	437	264	34	172
Co	4.4	59.4	22.7	28.8	51.1	30.1	57.6
Cs	0.7	1.9	2.2	1.6	4.4	<0.1	0.2
Ga	18.9	16.8	9.6	43.9	20.7	20.7	15.8
Hf	4.3	4.5	2.2	3.6	6.1	5.7	2.2
Nb	5.4	24.2	12.4	14	32.3	32.8	1.1
Rb	35.3	40.1	29.4	34.9	61.3	2.4	3.1
Sn	6	3	2	3.6	2	2	<1
Sr	731.5	241.9	160.8	378	148.4	435.9	115.4
Ta	0.5	1.6	0.7	0.9	1.9	2	<0.1
Th	18.6	5.8	3.5	9.3	8.4	2.6	<0.2
U	4.8	1.8	2.6	3	2.9	0.6	0.6
V	31	219	87	112.3	283	334	311
W	<0.5	1	0.5	0.6	1.6	<0.5	0.6
Zr	168.9	183.9	83.6	145.4	241.8	212.8	67.2
Y	6.6	24.5	14.7	15.2	27.9	19.6	30
La	52.7	29.1	19.1	33.6	34.1	22.4	3.3
Ce	87.7	57.2	38.7	61.2	67.9	50.1	6.6
Pr	8.26	7.31	4.48	6.6	8.4	6.69	1.16
Nd	26.9	29.7	16.8	24.4	33.8	27.9	6.3
Sm	3.64	5.87	3.35	4.2	6.67	6.15	2.04
Eu	0.84	1.80	1.09	1.24	2.02	1.96	0.77
Gd	2.49	5.88	3.38	3.91	6.73	5.68	3.22
Tb	0.27	0.86	0.52	0.55	0.98	0.83	0.59
Dy	1.22	4.74	2.90	2.95	5.67	4.46	4.35
Ho	0.20	0.86	0.57	0.54	1.11	0.74	1.03
Er	0.46	2.44	1.42	1.44	2.99	2.10	2.98
Tm	0.07	0.34	0.22	0.21	0.4	0.27	0.45
Yb	0.59	2.18	1.31	1.36	2.65	1.61	3.24
Lu	0.07	0.31	0.19	0.19	0.4	0.23	0.50
Pb	13.6	7.6	10.8	10.6	19.7	0.6	4.3
Zn	29	82	29	46.6	132	96	109
Ni	50.9	131.9	142	108.2	165.5	98	78
Au (ppb)	<0.5	1.6	1.5	1.2	1.9	1.6	0.6
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.5	0.3	0.3	0.3	0.7	<0.1	<0.1
Cu	35.5	69.7	26.7	43.9	100.8	18.9	136.3
As	1.6	5.3	<0.5	2.4	6.2	7.1	0.9
Cd	<0.1	0.2	0.1	0.1	0.5	<0.1	<0.1
Sb	0.2	0.1	0.2	0.16	0.6	<0.1	<0.1
Bi	0.3	0.1	<0.1	0.16	0.2	<0.1	<0.1
Hg	<0.01	0.06	0.20	0.09	0.15	<0.01	<0.01
ΣNTE	192.01	173.09	108.73	157.94	201.72	150.72	66.53
ΣHNTE	175.56	123.31	79.08	125.98	144.2	107.09	17.36

Çizelge 2 devam ediyor/continued

Σ ONTE	8.66	20.01	11.81	13.49	23.18	19.82	12.00
Σ ANTE	1.19	5.27	3.14	3.2	6.44	4.21	7.17
(Eu/Eu*) _{cn}	0.85	0.94	0.99	0.92	0.92	1.01	0.92
(Eu/Eu*) _{nasc}	1.23	1.35	1.42	1.33	1.32	1.46	1.32
(Ce/Ce*) _{cn}	0.86	0.91	0.96	0.91	0.92	0.99	0.78
(Ce/Ce*) _{nasc}	0.88	0.26	0.93	0.69	0.88	0.92	0.68

Σ NTE = toplam (La–Lu)+Y; Σ HNTE = toplam La–Nd; Σ ONTE = toplam (Sm–Ho); Σ ANTE = toplam (Er–Lu); Eu/Eu* = $Eu_N / \sqrt{(Sm_N * Gd_N)}$ ve Ce/Ce* = $3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$ (Mongelli 1997). N değeri kondrite göre normalize edilmiş değerdir (Sun ve McDonough, 1989). A:K: Ateşte kayıp

Killi örnekler

Ana oksitler (wt. %)	ES4-3	ES4-6	ES4-14	ES4-17	ES4-23
SiO ₂	54.82	52.30	51.51	48.27	55.09
Al ₂ O ₃	16.53	19.11	16.06	16.00	14.78
Fe ₂ O ₃	8.04	5.81	3.67	9.45	6.12
MgO	3.27	2.78	5.27	4.80	5.97
CaO	1.07	2.73	1.42	1.96	2.46
Na ₂ O	1.36	2.08	0.63	0.54	1.88
K ₂ O	1.21	2.38	0.87	1.25	2.69
TiO ₂	1.52	0.83	0.32	0.83	0.63
P ₂ O ₅	0.15	0.14	0.11	0.04	0.15
MnO	0.14	0.08	0.02	0.05	0.06
Cr ₂ O ₃	0.108	0.018	0.003	0.074	0.058
TOT/S	<0.02	0.04	<0.02	<0.02	0.23
TOT/C	0.76	1.02	0.04	0.21	0.22
A.K.	11.5	11.5	19.9	16.5	9.7
Toplam	99.84	99.86	99.84	99.84	99.78
CIW	80	69.51	81.77	78.25	66.28
İz Elementler (ppm)					
Ba	322	449	404	83	993
Co	57.2	24.4	15.6	42.3	36.8
Cs	4.4	3.8	2.4	2.8	13.9
Ga	17.2	20.3	13.3	13.5	16.1
Hf	4.9	3.9	3.5	2.6	2.8
Nb	21.4	10.7	10.9	10.2	18
Rb	57.8	82.2	25	43.1	99.3
Sn	2	4	<1	<1	4
Sr	94.7	228.1	194.3	141.9	396.9
Ta	1.4	1.5	1.2	0.6	1.3
Th	7.5	24.1	48.3	9.9	10.7
U	3.4	10.6	4.4	1	6.8
V	198	76	61	134	103

Çizelge 2 devam ediyor/*continued*

W	1	0.8	0.6	1.5	2
Zr	185.8	123	97.1	97.5	92.4
Y	25.1	17.8	12.4	9.9	20.5
La	31	36.7	43.2	18.6	20.7
Ce	58.8	66.4	66.4	31	39.7
Pr	7.18	7.27	5.95	3.71	4.57
Nd	27.7	25.4	18.7	14	17.6
Sm	5.92	4.66	2.75	2.65	3.87
Eu	1.61	0.99	0.67	0.72	0.89
Gd	5.39	4.23	2.43	2.33	3.82
Tb	0.78	0.58	0.33	0.34	0.60
Dy	4.65	3.31	2.02	1.93	3.84
Ho	0.90	0.60	0.38	0.36	0.70
Er	2.47	1.72	1.16	0.99	2.12
Tm	0.38	0.25	0.18	0.15	0.31
Yb	2.44	1.68	1.20	0.95	2.10
Lu	0.38	0.27	0.18	0.15	0.33
Pb	9.5	23	51.6	3.6	95.9
Zn	69	70	25	47	123
Ni	413.9	194	50.2	208.2	371.4
Au (ppb)	2.3	0.6	<0.5	1.9	3.9
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
Mo	0.2	1.4	<0.1	<0.1	3.3
Cu	53.4	52.9	15.1	41.6	32.2
As	28.8	6	1	0.5	19.5
Cd	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.6
Sb	<0.1	0.4	0.5	<0.1	0.3
Bi	0.2	1	0.8	0.2	1.7
Hg	0.13	0.06	0.03	0.15	0.03
$\sum NTE$	174.7	171.86	157.95	87.78	121.65
$\sum HNTE$	124.68	135.77	134.25	67.31	82.57
$\sum ONTE$	19.25	14.37	8.58	8.33	13.72
$\sum ANTE$	5.67	3.92	2.72	2.24	4.86
(Eu/Eu*) _{cn}	0.87	0.68	0.79	0.89	0.71
(Eu/Eu*) _{nasc}	1.25	0.98	1.14	1.27	1.02
(Ce/Ce*) _{cn}	0.90	0.89	0.80	0.81	0.92
(Ce/Ce*) _{nasc}	0.87	0.89	0.84	0.80	0.89

Killi örnekler

Ana oksitler (wt. %)	ES7-3	ES7-4	ES7-18	ES7-24	Ortalama
SiO ₂	43.91	51.21	46.89	49.15	50.35
Al ₂ O ₃	16.12	21.85	17.37	15.75	17.06

Çizelge 2 devam ediyor/continued

Fe ₂ O ₃	17.78	5.03	9.60	12.18	8.63
MgO	2.76	2.02	5.34	4.77	4.10
CaO	0.75	0.69	1.25	1.64	1.55
Na ₂ O	2.45	1.35	1.13	0.50	1.32
K ₂ O	0.47	1.43	2.18	2.65	1.68
TiO ₂	2.81	1.51	2.09	1.53	1.34
P ₂ O ₅	0.09	0.04	0.1	0.09	0.10
MnO	0.04	0.02	0.08	0.09	0.05
Cr ₂ O ₃	0.053	0.059	0.074	0.082	0.05
TOT/S	0.23	0.03	0.05	0.06	0.07
TOT/C	0.22	0.97	2.02	0.12	0.62
A.K.	12.6	14.5	13.6	11.3	13.4
Toplam	99.83	99.82	99.77	99.80	99.82
CIW	75.05	86.46	80.95	80.62	77.65
İz Elementler (ppm)					
Ba	75	252	286	259	324.7
Co	41.8	38	64.7	53.5	41.5
Cs	0.8	9.2	6.7	6.1	5.5
Ga	20.8	25.3	20.1	17.8	18.2
Hf	4.3	4.6	5.4	4.4	4.0
Nb	25.2	23.2	23.7	1.94	16.1
Rb	29.7	77.2	70.4	83.3	63.1
Sn	1	3	3	2	2.3
Sr	151.3	184	108.2	149.8	183.2
Ta	1.6	1.2	1.8	1.3	1.3
Th	3.6	11.3	9.1	9.2	14.8
U	0.3	2.6	4	1.5	3.8
V	307	253	269	197	177.5
W	0.7	1.6	1.5	1.7	1.2
Zr	171.2	179.7	207.2	161.6	146.1
Y	21.8	26.6	26.2	19	19.9
La	23.8	36.5	29.8	27.6	29.7
Ce	48.6	68	59.7	55.5	54.9
Pr	6.48	8.42	7.33	6.38	6.36
Nd	27.6	31.9	28.9	2.51	21.59
Sm	6.04	6.67	6.06	4.89	4.83
Eu	1.86	1.67	1.60	1.33	1.26
Gd	5.83	5.95	5.70	4.58	4.47
Tb	0.84	0.89	0.84	0.67	0.65
Dy	4.72	5.01	5.20	3.94	3.84
Ho	0.85	0.96	0.98	0.73	0.71

Çizelge 2 devam ediyor/*continued*

Er	2.38	2.74	2.69	2.12	2.04
Tm	0.32	0.42	0.40	0.30	0.30
Yb	2.04	2.51	2.59	1.99	1.94
Lu	0.28	0.41	0.38	0.30	0.29
Pb	3.6	19	15.4	19.9	26.8
Zn	82	46	120	97	75.4
Ni	123.9	166.7	421.5	374.4	258.2
Au (ppb)	4.8	3.1	3.6	5.1	2.8
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.1	<0.1	0.5	0.2	0.6
Cu	51.8	93.5	110.5	88	59.8
As	85.4	2.4	2.3	6.4	16.9
Cd	<0.1	0.3	0.4	<0.1	0.2
Sb	<0.1	0.1	0.7	0.4	0.3
Bi	<0.1	0.4	0.3	0.3	0.5
Hg	<0.01	0.24	0.09	0.19	0.10
ΣNTE	153.44	198.65	178.37	131.84	152.78
$\Sigma HNTE$	106.48	144.82	125.73	91.99	112.55
$\Sigma ONTE$	20.14	21.15	20.38	16.14	15.76
$\Sigma ANTE$	5.02	6.08	6.06	4.71	4.57
(Eu/Eu*) _{cn}	0.96	0.81	0.83	0.86	0.82
(Eu/Eu*) _{nasc}	1.38	1.16	1.20	1.23	1.18
(Ce/Ce*) _{cn}	0.92	0.89	0.93	1.14	0.91
(Ce/Ce*) _{nasc}	0.86	0.86	0.90	1.27	0.91

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Alpu kömür havzasında, kömürle ara katkılı killeri, bataklık, organikçe-zengin gölsel ortamda fayların kontrolü altında ofiyolitik ve piroklastik kayalar tarafından beslenmesi sonucu diyajenez koşulları altında oluşmuşlardır. Petrografik ve mikromorfolojik olarak, kuvars ve klorit gibi detritik tanelerinin etrafının smektit tarafından kaplanması, pirit, jips, siderit oluşumu, smektitlerin illite dönüşümü, karbonat çimentosu, yer yer biyotitlerin kloritleşmesi bu sahada önemli diyajenez kanıtlarıdır. Aynı kanıtlar Alberta-Kanada bölgesindeki sedimanter kayalarda da gözlenmektedir (Deschamps vd. 2012). Feldispatların üzerinde mikroorganizmaların gelişmesi ve şeyllerdeki organik madde üzerinde

smektit gelişimi biyolojik aktivitenin kil minerallerinin oluşumu üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir (Tazaki, 2006; Ehrlich ve Newman, 2009). Çalışma alanında baskın kil minerali smektittir ve derine doğru gittikçe artmaktadır. Duraysız ferromagnezyen ve feldispat minerallerinin asidik gözenek sularıyla çözülüp, alterasyonu K, Na, Ca, Al, Mg, Si ve Fe iyonları serbest kalır ve diyajenetik ortamda detritik tanelerin etrafını kaplayan otijenik smektitler oluşur. Daha az orandaki otijenik kaolinit ise kumtaşı-şeyl sınırında artmaktadır ve feldispat ve mikanın sığ derinliklerde meteorik suların etkisiyle çözülmesiyle Na, K ve Si'in uzaklaşmasıyla asidik ortamda erken diyajenez boyunca oluşmuştur (Bjørlykke, 1994). Smektitin otijenik illite dönüşümü için gerekli olan K, Al ve

Si iyonları muhtemelen kumtaşı, bitümlü şeyl ve glokofan-klorit şistten gelmektedir ve bu dönüşüm 60 ile 100°C arasında olmaktadır (Ahmed, 2002). CIW değerlerinin ana kayaçlardan killi örneklerle doğru artması da yoğun bir bozunma olduğunu göstermektedir (Zaid ve Gahtani, 2015). Na, Ca ve Sr'un büyük iyonik yarıçaplı K, Rb ve Ba'un killi örneklerde zenginleşmesi, killerde absorpsiyon ve iyon değişimiyle kalmalarından ileri gelmektedir (Abayazeed, 2012). Sr'un çoğunlukla plajiyoklazlarda bulunması, plajiyoklazların bozunmasıyla Sr içeriğinin azalmasına yol açmaktadır. NASC'a göre Rb, Y, Ba, Nb, Pb ve Th elementlerinde tüketilme killerin yeniden kristalleşmesine, alkali feldispatların, amfibollerin ilerleyen bozunmasına ve indirgenme ortamına yol açmaktadır (Fulignati vd. 1999; Gürel, 1991; Rollinson, 1993; Lackschewitz vd. 2000; Nyakairu ve Koeberl, 2001; Bal Akkoca ve Baytaşoğlu, 2013; Yuan vd. 2014).

Ni/Co oranlarının ana kayaçlarda < 5 olması oksijenli koşulları, >5 olması, havzadaki killerin oluşumunda suboksik ve anoksit koşulları (oksijensiz), V/(V+Ni) oranları (0.4-0.60) da dioksit koşulları yansıtmaktadır (Rimmer, 2004; Akinyemi vd. 2013). SiO₂ karşılık (Al₂O₃+K₂O+Na₂O) diyagramı da kurak-yarı kurak bir ortamın hakim olduğunu göstermektedir (Jones ve Manning, 1994; Chen vd. 2016). Alpu bölgesindeki linyitlerin oluşum koşullarının Miyosen döneminde çevre bitki örtüsü açısından fakir, kurak, dağlık alanların arasındaki sığ göllerde oluşması palinolojik verilerle de desteklenmektedir (Usta, 2013).

Pozitif Eu anomalisi, killi örneklerin plajiyoklazlardan itibaren geliştiğini ve indirgenme koşullarını göstermektedir ki havzada kömürün olması da bunu desteklemektedir (Leea vd. 2004; Lee vd. 2003; Tirumalesh vd. 2012). Kısmen negatif Ce anomalisi indirgenme koşullarını gösterir ki piritin çalışma alanındaki kömürün içinde ve organikçe zengin bitümlü seviyelerde zenginleşmesi bunu işaret etmektedir (Křibek

vd.1998; Bal Akkoca ve Baytaşoğlu, 2013). Aynı zamanda kömüre yakın seviyelerde bitümlü şeyl ve killerdeki S (0.10-0.23) içeriğinin artması pirit, jips ve eser miktarda alunit oluşumuyla kendini göstermektedir ki bunu XRD verileri de desteklemektedir. Piritin oksidasyonu ile sülfürik asit oluşumu, feldispat ve illit/muskovitin hidrolizi sonucu potasyum kaynağı ile jips ve eser miktarda alunit diyajenetik koşullarda oluşmuştur ve benzer durum Jordan'daki alunit ve jips oluşumlarıyla benzerdir (Al-Momani, 2007).

KATKI BELİRTME

Makalenin hazırlanmasında yaptığı katkıdan dolayı Prof. Dr. Selahattin Kadir'e (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi) teşekkür ederim.

EXTENDED SUMMARY

Miocene-Pliocene units consist of from bottom to top m1 units (conglomerate, sandstone and claystone), m2 units (conglomerate, claystone, coal layer intercalated with bituminous shale, tuff and tuffite), m3 units (limestone and conglomerate) and Pliocene units (conglomerate and claystone) in Alpu coal basin within Eskişehir graben which cut by the İnönü segment of Eskişehir fault zone. The study aims to reveal the clays intercalated with coal layers geological, mineralogical and geochemical properties. In this scope, petrographic and scanning electron microscopies, X-ray diffraction (whole-rock and clay fraction) and whole-rock geochemistry methods were performed on the borehole core samples. The alteration of muscovite, chlorite, plagioclase, orthoclase and serpentine minerals, chloritization of biotite, Fe-oxy (hydr)oxidation within clayey or carbonate cement in host rocks (serpentine, quartz sandstone, bituminous shale and glophan-chlorite schist) reveal their diagenetic conditions. The borehole samples composed of abundant smectite accompanied by kaolinite, illite,

feldspar, quartz, opal-CT, amphibole, gypsum, siderite, calcite, dolomite, alunite and pyrite. Scanning electron microscopy studies show that flaky and cornflakes smectite on the feldspar and organic matter developed edge the flaky illite, microorganism effect of relict feldspar and presence of euhedral gypsum crystals. K, Na, Ca, Al, Mg, Si and Fe ions derived from ferromagnesian and feldspar minerals which effect of organic acids and microorganisms and occur smectite covered by detritic grains in diagenetic environment. K, Al and Si ions for illite originated from sandstone, bituminous shale and glaucophane-chlorite schist. The positive Eu and partialy negative Ce anomalies according to NASC in argillaceous samples exhibit that alteration of plagioclase and amphibole and reducing conditions. This suggests that the loss of Rb, Y, Ba, Nb, Pb and Th elements. The pyrite and gypsum concentration increase in coal and bituminous shale levels and associated with microorganism suggest swampy environment and oxidation of pyrite. Ni/Co and V/(V+Ni) ratios reveal that clays occur in suboxic-anoxic and dysoxic conditions. TiO₂/Ni and SiO₂ versus (Al₂O₃+K₂O+Na₂O) diagrams exhibit that argillaceous samples predominantly originated from sedimentary rocks under arid-semi arid conditions.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Abayazeed, S.D., 2012. The geochemistry of some Egyptian smectitic clays. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6(3), 589-599.
- Ahmed, W., 2002. Effects of heat-flow and hydrothermal fluids from volcanic intrusions on authigenic mineralization in sandstone formations. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 16(1), 37-52.
- Akinyemi, S.A., Adebayo, O.F., Ojo, O.A., Fadipe, O.A. ve Gitari, W.M., 2013. Mineralogy and geochemical appraisal of paleo-redox indicators in Maastrichtian outcrop shales of Mamu Formation, Anambra Basin, Nigeria. *Journal of Natural Sciences Research*, 3 (10), 48-64.
- Al-Momani, T.M., 2007. Occurrences and origin of alunite, south Jordan. *Journal of Applied Sciences* 7(8), 1230-1234.
- Bal Akkoca, D. ve Baytaşoğlu, Z. 2013. The mineralogy and geochemistry of Neogene sediments from the eastern Turkey, southeast of Arapgir (Malatya). *Turkish Journal of Earth Science*, 22, 645–663.
- Baş, H., Akıncı, H., Dinçel, A., Okumuş, A., Kırıl, K. ve Şen, M.A., 1983. Domaniç Tavşanlı Gediz Kütahya yörelerinin Tersiyer jeolojisi ve volkanitlerinin petrolojisi. MTA Derleme No: 7293, 83s.
- Bjørlykke, K., 1994. Fluid flow and diagenesis in sedimentary basins. Pp. 127-140 in: *Geofluid: Origin, Migration and Evolution of fluids in Sedimentary Basins* (J. Parnell, editor). *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 78.
- Chen, B., Liu, G., Wu, D. ve Sun, R., 2016. Comparative study on geochemical characterization of the Carboniferous aluminous argillites from the Huainan Coal Basin, China. *Turkish Journal of Earth Science*, 25, 274–287.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1-37.
- Deschamps, C.M., Vucetich, M.G., Verzi, D.H. ve Olivares, A.I., 2012. Biostratigraphy and correlation of the Monte Hermoso Formation (early Pliocene, Argentina): The evidence from caviomorph rodents. *Journal of South American Earth Sciences*, 35, 1-9.
- Ehrlich, H.I. ve Newman, D.K., 2009. *Geomicrobiology*, 5th edn. CRC Press Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL, 606 s.
- Floyd, P.A., Winchester, J.A. ve Park, R.G., 1989. Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, NW Scotland. *Precambrian Research*. 45, 203–214.
- Fulignati, P., Gioncada, A. ve Sbrana, A., 1999. Rare-earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88, 325–342.

- Gözler, Z., Cevher, F., Ergül, E. ve Asutay, J.H., 1996. Orta Sakarya ve güneyinin jeolojisi. MTA Derleme No: 9973 (yayınlanmamış).
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. ve Korotev, R.L., 1984. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2469-2482.
- Gürel, A. 1991. Veränderung im Stoffbestand der Verwitterungsdecke als Folge natürlicher Bodenbildungsprozesse und anthropogener atmosphärischer Deposition (Säure, Schwermetalle). *Ber. Forsch. Zent. Waldökosyst. Reihe A.*, Bd. 82.
- Haskin, L.A., Wildeman, T.R. ve Haskin, M.A., 1968. An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1, 337-348.
- Jones, B. ve Manning, D.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleo-redox conditions in Ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111, 111-129.
- Kosiewicz, S.T., 1973. Rare-earth elements in U.S.G.S. rocks SC0-1 and STM-1, basalts from the Servilleta and Hindale formations, and rocks from the Stilwater and Muskox intrusions. University of Wisconsin, Madison, Wisc., Ph.D. Thesis (unpublished).
- Kříbek, B., Strnad, M., Boháček, Z., Sýkorová, I., Čejka, J. ve Sobalík, Z., 1998. Geochemistry of Miocene lacustrine sediments from the Sokolov Coal Basin (Czech Republic). *International Journal of Coal Geology*, 37, 207-233.
- Lackschewitz, K.S., Singer, A., Botz, R., Garbe-Schönberg, D., Stoffers, P. ve Horz, K., 2000. Formation and transformation of clay minerals in the hydrothermal deposits of Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, ODP Leg 169. *Economic Geology*, 95, 361–390.
- Lee, S.G., Lee, D.H. Kim, Y., Chae, B.G., Kim, W.Y. ve Woo, N. Ch., 2003. Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture-filling calcite. *Applied Geochemistry*, 18, 135-143.
- Leea, S.G., Kima, Y., Chae, B.G., Koha, D.C. ve Kimb, K.H., 2004. The geochemical implication of a variable Eu anomaly in a fractured gneiss core: application for understanding Am behavior in the geological environment. *Applied Geochemistry*, 19, 1711-1725.
- Mongelli, G., 1997. Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). *Chemical Geology*, 140, 69–79.
- Moore, D.M. ve Reynolds, R.C., 1989. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford (Oxford University Press), 332 s.
- Nyakairu, G.W.A. ve Koeberl, C., 2001. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochemical Journal*, 35, 13-28.
- Ocañoğlu, F., 2007. A re-evaluation of the Eskişehir Fault Zone as a recent extensional structure in NW Turkey. *Journal of Asian Earth Science*, 31(2), 91-103.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206, 373–391.
- Rollinson, H.R., 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. John Wiley and Sons, New York.
- Siyako, F., 1982. Eskişehir Mihaliççik Koyunağılı linyit kömürü sahası jeoloji raporu. MTA Derleme No: 7111 (yayınlanmamış).
- Siyako, F., Coşar, N., Çokyaman, S. ve Coşar, Z., 1991. Bozüyük-İnönü-Eskişehir-Alpu-Beylikova-Sakarya çevresinin Tersiyer jeolojisi ve kömür olanakları. MTA Derleme No: 9281, 42 s (yayınlanmamış).
- Steffens, P., 1970. Eskişehir bölgesinin linyit olanakları hakkında rapor. MTA Derleme No: 6532 (yayınlanmamış).
- Sun, S.S. ve McDonough, W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications of for mantle compositions and processes. In: *Magmatism in the Ocean Basins* (A.D. Saunders and M.J. Nory, editors). Geological Society Special Publication, 42, 313–345, 1989.

- Suttner, L.J. ve Dutta, P.K. 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate, I. Framework mineralogy. *International Journal of Sediment Research*, 56, 329–345.
- Şengüler, İ. 2009, Eskişehir Havzasındaki Kömürlerin Kökenine İlişkin Bir Değerlendirme. 62. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri Kitabı, 13-17 Nisan 2009, Ankara, 342.
- Şengüler, İ. 2011. Eskişehir Sivrihisar havzası Neojen kompilasyonu ve kömür potansiyeli. MTA Derleme No: 11473 (yayınlanmamış).
- Şengüler, İ. 2013. Geology and stratigraphy of the Eskişehir-Alpu coal basin. MTA (Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni), National Research Economy Bulletin, 16, 89-93 (in Turkish).
- Şengüler, İ ve Izladı, E. 2013. Eskişehir grabeninin Neojen stratigrafisi ve sismik yansıma etüdü ile kömür çökeli alanının araştırılması. MTA Dergisi, 146, 105-116.
- Tazaki, K., 2006. Clays, Microorganisms, and Biomineralization. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., (eds), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, The Netherlands, 1224 s.
- Tirumalesh, K., Ramakumar, K.L., Chidambaram, S., Pethaperumal, S. ve Singh, G., 2012. Rare earth elements distribution in clay zones of sedimentary formation, Pondichery, South India. *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry*, 294, 303-308.
- Toprak, S., Cicioğlu Sütçü, E. ve Şengüler, İ., 2015. A fault controlled, newly discovered Eskişehir Alpu coal basin in Turkey, its petrographical properties and depositional environment. *International Journal of Coal Geology*, 138, 127-144.
- Usta, K. 2013. Alpu – Eskişehir linyitlerinin jeolojisi, palinolojisi, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve benzer linyit havzaları ile karşılaştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Eskişehir, Yüksek Lisans Tezi, 210 s.
- Usta, K. ve Kutluk, H. 2014. Eskişehir-Alpu linyitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri. *Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 15(1), 51-67.
- Whitney, D.L ve Evans, B.W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.
- Yuan, Y., She, G., Yang, M. Wu, Y., Zhang, Z., Huang, A. ve Zhang, J., 2014. Formation of a hydrothermal kaolinite deposit from rhyolitic tuff in Jiangxi China. *Journal of Earth Science*, 25, 495–505.
- Zaid, S.M. ve Al Gahtani, F., 2015. Provenance, diagenesis, tectonic setting and geochemistry of Hawkesbury Sandstone (Middle Triassic), southern Sydney Basin, Australia. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 24, 72–98.