<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

KUZEYBATI TRAKYA'DA (LALAPAŞA-PINARHİSAR) İSLAMBEYLİ FORMASYONU'NUN VE BENTONİT OLUŞUMLARININ JEOLOJİSİ, MİNERALOJİSİ, JEOKİMYASI VE TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ

DOKTORA TEZİ Bala EKİNCİ ŞANS

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Jeoloji Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2018



<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

KUZEYBATI TRAKYA'DA (LALAPAŞA-PINARHİSAR) İSLAMBEYLİ FORMASYONU'NUN VE BENTONİT OLUŞUMLARININ JEOLOJİSİ, MİNERALOJİSİ, JEOKİMYASI VE TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ

DOKTORA TEZİ

Bala EKİNCİ ŞANS (505092310)

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Jeoloji Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fahri ESENLİ

HAZİRAN 2018



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505092310 numaralı Doktora Öğrencisi Bala EKİNCİ ŞANS, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KUZEYBATI TRAKYA'DA (LALAPASA-İSLAMBEYLİ FORMASYONU'NUN PINARHİSAR) VE BENTONİT OLUŞUMLARININ JEOLOJİSİ. MİNERALOJİSİ. JEOKİMYASI VE TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Fahri ESENLİ İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK İstanbul Teknik Üniversitesi

.....

.....

.....

Prof. Dr. Selahattin KADİR Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mümtaz ÇOLAK Dokuz Eylül Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Şenel ÖZDAMAR İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi: 08 Mayıs 2018Savunma Tarihi: 04 Haziran 2018







ÖNSÖZ

Doktora tez danışmanlığımı büyük bir özveri ve anlayışla yürüten, tez konusunun seçilmesinden tezin savunulmasına kadar birçok aşamada bilgisi, tecrübesi ve önerileriyle çalışmamı yönlendiren, bilgi birikimini doğru, etik ve açıklayıcı olarak aktarmayı görev edinmiş, kendisinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Fahri Esenli'ye,

Tez sürecim boyunca destek ve katkılarını esirgemeyen, bilimsel gelişimime katkı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet Sabri Çelik ve Prof. Dr. Selahattin Kadir'e,

Tez çalışmalarım boyunca çalışmalarımı kolaylaştıran ve katkı sağlayan anlayışlı ve yardımsever yöre halkına,

Jeokimyasal çalışmalarım için olanak sağlayan, desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Mustafa Kumral ve Prof. Dr. Murat Budakoğlu'na, çalışmalarımı büyük bir titizlikle tamamlamamı sağlayan Öğr. Gör. Serena Sultanyan ve tüm İTÜ JAL Laboratuvarı çalışanlarına,

Teknolojik test ve deneyleri tamamlama sürecimde İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve çalışmalar sırasındaki katkı ve yardımları için Doç. Dr. Feridun Boylu ve Dr. Onur Güven'e,

SEM çalışmaları için İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Malzeme Karakterizasyonu Laboratuvar olanaklarını sağlayan Prof. Dr. Gültekin Göller ve çalışmalarda büyük bir titizlikle ve sabırla yardımlarını esirgemeyen Hüseyin Sezer'e,

Optik mikroskop çalışmalarım için İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği bölümü İnce Kesit Labotaratuvarı'nda özenli çalışmasıyla ince kesitleri hazırlayan Mehmet Ali Oral'a,

Bilgi ve önerilerini her daim benimle paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Ö. Işık Ece, Dr. Orhan Yavuz'a ve Dr. Öğr. Üyesi Şenel Özdamar'a

Tez sürecim boyunca birçok anlamda desteklerini gördüğüm değerli dostlarım ve meslektaşlarım Jeoloji Yük. Müh. Cemile Erarslan, Dr. Öğretim Üyesi Demet Kıran Yıldırım, Arş. Gör. Meral Erdoğan ve Arş. Gör. Zeynep Döner'e,

Tüm hayatım boyunca sevgilerini ve güvenlerini her zaman hissettiğim sevgili aileme, bilgi ve tecrübeleriyle kendisinden çok şey öğrendiğim, bana her daim inanan ve güvenen, desteğini ve sevgisini her zaman hissettiğim sevgili eşim Gökhan Şans'a teşekkürü bir borç bilirim.

May1s 2018

Bala EKİNCİ ŞANS (Jeoloji Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

<u>Sayfa</u>

ÖNSÖZ	vvii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	XV
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xxiii
ÖZET	xxxix
SUMMARY	xliii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışma Alanları	
1.1.1 Yer ve ulaşım	5
1.1.2 Morfoloji, iklim ve bitki örtüsü	5
1.2 Çalışma Yöntemi	6
1.2.1 Saha çalışmaları	6
1.2.2 Laboratuvar çalışmaları	7
1.2.3 Büro çalışmaları	11
1.3 Önceki Çalışmalar	
2. BÖLGESEL JÉOLOJÍ	
2.1 Giriş	
2.2 Istranca Masifi (IM)	
2.3 Trakya Tersiyer Havzası (TTH)	
3. ÇALIŞMA ALANLARININ JEOLOJİSİ VE PETROGRAFİSİ	
3.1 Edirne-Lalapaşa Alanı	
3.1.1 Istranca Masifi (IM) (Paleozoyik)	
3.1.1.1 Tekedere Grubu	
3.1.1.2 Kırklareli Grubu	
3.1.2 İslambeyli Formasyonu (İF) (Eosen)	
3.1.3 Kırklareli Kireçtaşı (KK) (Eosen)	
3.1.4 Pınarhisar ve Süloğlu Formasyonları (PSF) (Oligosen)	69
3.1.5 Trakya Formasyonu (TF) (Pliyosen)	
3.1.6 Alüvyon Formasyonu (al) (Kuvaterner)	75
3.2 Kırklareli-Pınarhisar Alanı	75
3.2.1 Istranca Masifi (IM) (Paleozoyik)	75
	75
3.2.1.1 Kırklareli Grubu	
3.2.1.1 Kırklareli Grubu 3.2.2 İslambeyli Formasyonu (İF) (Eosen)	
3.2.1.1 Kırklareli Grubu 3.2.2 İslambeyli Formasyonu (İF) (Eosen) 3.2.3 Kırklareli Kireçtaşı (KK) (Eosen)	
 3.2.1.1 Kırklareli Grubu 3.2.2 İslambeyli Formasyonu (İF) (Eosen) 3.2.3 Kırklareli Kireçtaşı (KK) (Eosen) 3.2.4 Pınarhisar Formasyonu (PF) (Oligosen) 	
 3.2.1.1 Kırklareli Grubu 3.2.2 İslambeyli Formasyonu (İF) (Eosen) 3.2.3 Kırklareli Kireçtaşı (KK) (Eosen) 3.2.4 Pınarhisar Formasyonu (PF) (Oligosen) 3.2.5 Trakya Formasyonu (TF) (Pliyosen) 	

4. JEOKİMYA	. 103
4.1 Istranca Masifi	. 104
4.1.1 Edirne-Lalapaşa alanı	. 104
4.1.2 Kırklareli-Pınarhisar alanı	. 119
4.1.3 Istranca Masifi, Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarının g	genel
sonuçları	. 128
4.2 İslambeyli Formasyonu	. 130
4.2.1 Edirne-Lalapaşa alanı	. 130
4.2.2 Kırklareli-Pınarhisar alanı	. 149
4.2.3 İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınar	hisar
alanlarının genel sonuçları	. 165
4.3 Pınarhisar Formasyonu	. 167
4.3.1 Edirne-Lalapaşa alanı	. 167
5. TARAMALI ELEKTRON MÍKROSKOP (SEM + EDX) ANALÍZLERÍ.	. 181
5.1 Islambeyli Formasyonu (Eosen) örnekleri	. 181
5.1.1 Edirne-Lalapaşa alanı	. 182
5.1.2 Kırklareli-Pınarhisar alanı	. 190
5.2 Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) örnekleri	. 193
5.2.1 Edirne-Lalapaşa alanı	. 193
6. SMEKTIT KIMYASI	. 199
6.1 Islambeyli Formasyonu (Eosen) Smektitleri	. 199
6.2 Pinarhisar Formasyonu (Oligosen) Smektitleri	. 207
7. KIL FRAKSIYONU XRD ANALIZLERI	. 209
7.1 Yöntem Açıklamaları	. 209
7.2 Islambeyli Formasyonu (Eosen) Ornekleri	.211
7.2.1 Edirne-Lalapaşa alanı örnekleri	.211
7.2.2 Kirklareli-Pinarhisar alani ornekleri	. 221
7.3 Pinarhisar Formasyonu (Oligosen) Ornekleri	.234
/.3.1 Edirne-Lalapaşa alanı ornekleri	.234
7.4 Kil Fraksiyonu XRD Çalışmalarının Genel Degerlendirilmesi	. 246
8. BENTUNIT MALZEME KAKAKTERIZASYUNU	. 253
8.1 Ornekterini Famini	. 234
8.1.2 Tüm kaya va kil fraksiyonu minaralajik hilasimlari (VPD)	. 250
8.1.2 Tuni Kaya ve Kii Haksiyonu inineratojik oneşininen (AKD)	. 257
8.1.5 Tataman cickulon miktoskobu (SEW)	263
8.1.5 Diferansivel termik analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA)	263
8 1 6 Tane boyut dağılımı	266
8 2 Bentonit Örneklerinde Teknolojik Deney Sonucları	272
8.2.1 nH tavini	274
8.2.2 Sisme indeksi (SI)	277
8.2.3 Yağ emme kapasitesi	. 280
8.2.4 Su emme kapasitesi	. 282
8.2.5 Jellesme katsavısı	. 284
8.2.6 Kolloidal vetenek	. 286
8.2.7 Filtrasyon (süzme)	. 288
8.2.8 Viskozite (süspansiyon)	. 291
8.2.9 Katyon değişim kapasitesi (KDK)	. 294
8.2.10 Özgül yüzey alanı (BET)	. 298
8.2.11 Zeta potansiyeli	. 301

8.3 Malzeme Karakterizasyonu Genel Değerlendirmesi	309
9. TARTIŞMA	321
9.1 Jeoloji	321
9.2 Mineraloji-Petrografi	325
9.3 Jeokimya	332
9.4 İslambeyli Formasyonu Mineral Parajenezlerinin Oluşum Şartları ve	Smektit
Oluşumu	337
9.5 Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) Mineral Parajenezleri ve	Smektit
Oluşumu	346
9.6 Bentonit Malzeme Karakterizasyonu	348
10. SONUCLAR	349
KAYNAKLAR	357
EKLER	371
ÖZGEÇMİŞ	373



KISALTMALAR

cc	: Kübik santimetre
cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetreküp
ср	: Santipuaz
dk	: Dakika
g	: Gram
GPS	: Global Positioning System (Küresel Konumlandırma Sistemi)
km	: Kilometre
km ²	: Kilometrekare
kN	: Kilonewton
kV	: Kilovolt
1	: Litre
m	: Metre
m^2	: Metrekare
mA	: Miliamper
meq	: Miliekivalen
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mV	: Milivolt
my	: Milyon yıl
pН	: Hidrojen iyon konsantrasyonu
ppm	: Parts per million (Milyonda bir)
ppb	: Parts per billion (Milyarda bir)
psi	: Pounds per square inch (inch kare başına düşen basınç)
rpm	: Rapid per minute
sn	: Saniye
V	: Volt
µhoms	: Özgül iletkenlik
μm	: Mikrometre



SEMBOLLER

d 001	: Smektit bazal yansıması
Ν	: Normal
r^2	: Korelasyon katsayısı
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
Å	: Angstrom
٥C	: Santigrad
θ	: Teta
0	: Derece
%	: Yüzde
Δ2Θ	: 20 farkları
ζ	: Zeta potansiyeli



ÇİZELGE LİSTESİ

- **Çizelge 3.7 :** Lalapaşa batısı, Kavak Dere/Gürgen Dere mevkisinde, İslambeyli Formasyonu'nun alt-orta düzeyine ait 18 m kalınlıktaki litolojisi. 57

Çizelge 3.10a : Oligosen çökellere ait olup, Taşlısekban Köyü kuzeyinden (Keldere) derlenen örneklerin litolojik adlamaları ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ile belirlenen ile belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (%).**73**

- Çizelge 4.2 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İstranca Masifi örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm)......120

- Çizelge 4.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Pınarhisar Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm)......170

- Çizelge 5.3 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen), Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinde
yarı kantitatif SEM-EDX analiz değerleri.197
- Çizelge 6.2 : İslambeyli Formasyonu'na ait bazı örneklerin (Edirne-Lalapaşa Alanı: K-62a, K-62b, Y-11, A-1a, A-1b, C-6 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı: İS-3, H-105 kodlu örnekler) kil fraksiyonu (havada kurutulmuş) analizlerinden hesaplanmış (KF), tüm kaya analizlerinden hesaplanmış (TK) ve SEM-EDX analizlerinden hesaplanmış (SE) smektit yapısal formülleri. Smektit yapısal formülleri 22 (O) bazında elde edilmiştir. Oktahedral Al toplam tetrahedral katyon değerinden (8.00) kalan Al'dur

- Çizelge 6.7 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen)'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait T-6 kodlu örnek için tüm kaya kimyasından hesaplanan smektit yapısal formülü. Smektit yapısal formülleri 22 (O) bazında elde edilmiştir. Oktahedral Al toplam tetrahedral katyon değerinden (8.00) kalan Al'dur ve değişebilir Mg ise toplam oktahedral katyon değerinden (4.10) kalan Mg'dur (Grim ve Güven, 1978) (T: Tetrahedral yük; O: Oktahedral yük; T+O: Toplam yük; TA: Tabakalar arası yük; XT/XO: Tetrahedral yük/Oktahedral yük oranı).
- Çizelge 7.2a : Kil fraksiyonu yapılmış örneklerin smektit minerali için olan tüm kaya ve kil fraksiyonları XRD verileri (HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikol Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık. Verilerin Birimi: Å). 249

- Çizelge 8.3 : Teknolojik amaçlı seçilmiş bentonit örneklerinin yedisi için tüm kaya ve kil fraksiyonlarına ait XRD verileri; 14, 10 ve 7Å piklerine ait veriler (HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikolle Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık. Verilerin Birimi: Å, *: 550 °C'de görülmedi). 261

Çizelge 8.6 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin ortalama nem içerikleri. 273

Çizelge 8.8 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin C ve S miktarları (%). 274 **Çizelge 8.9 :** Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerde 1 sn-120 dk zaman aralığında

 değerleri.
 280

 Çizelge
 8.12
 : Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan derlenen örneklerin yağ emme sonuçları.

 282

Çizelge	8.20	:	Edirne-Lalapaşa	Alanı'na	ait	bentonit	örneklerinin	teknolojik
	p	ara	metrelerinin; örne	kler geneli	nde,	, formasyc	on bazında ve	stratigrafik
	Se	evi	yeler ile mineraloj	ik-kimyasa	al so	nuçlar baz	zında gruplano	lırılması ve
	b	u g	ruplara ait değerle	rin karsıla	stırıl	ması		
		C	· 1 · · · · ·	, , ,	•			

Çizelge	8.21	:	Bu	çalışmada	elde	edilen	teknolojik	deney	sonuçlarının	literatür
	1	kai	rşılaş	stırılması. .	•••••	•••••	••••••	•••••	•••••	319





ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Şekil 1.1a : Çalışma alanlarının Trakya'daki konumu ve yer bulduru haritası
Sekil 1.1b : Calısma alanlarının ver bulduru ve ulasım durumlarını gösteren
haritası
Şekil 2.1 : Kuzey Trakya'da İstranca Masifi'nin tektonik birlikleri ve kaya
birimlerini gösteren harita (Okay ve diğ., 2001'den alınmıştır)
Sekil 2.2 : Trakva Tersiver Havzası'nın genellestirilmis jeoloji haritası (Siyako,
2006) haritası 23
2000 Hallasi
Şekil 2.3 : Kuzey Trakya'da İstranca Masifi ve Tersiyer Havzası kaya birimlerinin
Edirne-Lalapaşa (a) ve Kırklareli-Pınarhisar (b) Alanları'ndaki yayılımı
(Cağlayan, 2002)'ın 1/250000 ölçekli jeoloji haritasından
değiştirilmiştir) İşlambeyli Formaşyonu "kumlu killi kirectaşı
lavortase marri? alarele allavoreter
kumtaşı, marn olarak adlanmıştır
Şekil 3.1 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nın jeoloji haritası
Sekil 3.2 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nın jeoloji haritası
Sekil 3.3 : Edirne-Lalapasa Alanı'nın litostratigrafik kesiti
Sakil 3 1 : Kurklarali Dinarhisar Alanı'nın litastratigrafik kaşiti 35
Şekii 3.4 . Kiikiaicii-Filianiisai Alanii nin nuosuaugiank kesiu
Şekil 3.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İstranca Masifi'nin Tekedere Grubu'na ait
Gnays-Şistler (ayrılmamış) (a-f) ve Karaçoban Amfibolit Üyesi (g)
kava birimlerinin mostra görünümleri. Coğrafi olarak: Taslımüsellim
Kövü kuzevbatısı (a): Tatarlar Kövü günevbatısı (b c d):
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
laşlimusellim Koyu kuzeydogusu (e); Yunluce Koyu batisi-Boztepe
mevkisi, amfibol şistler (f); Hanlıyenice Köyü kuzeyi-Karaçoban Tepe,
Karaçoban Amfibolit Üyesi (g) 41
Sekil 3.6 : Edirne-Lalanasa Alanı'nda Istrança Masifi'ne ait Tekedere Grubu'nun
G_{nava} Sistleri (aurilmonia) (d. f. a) va Catrackäy Varmasiäi (a. h. a. a)
Onays-şistici (ayınmanış) (u, i, g) ve Çatmakoy Kannaşığı (a, u, c, e)
mostralarına ait saha görünümleri. Coğrafi olarak; Lalapaşa
kuzeybatısı- Hanlıyenice Köyü güneydoğusu (a, b, c); Hanlıyenice
Köyü güneybatısı (d): Büyüköğünlü Köyü güneyi (e): Hanlıyenice
Kövü batı çıkısı (f) ve Vünlüce Kövü kuzevi (g) 42
Salil 27. Edimo Lalances Alaninado Istuanos Marifina ait Taladana Crahavinan
Şekii 5.7 : Edirne-Laiapaşa Alanı nda İstranca Masili ne alt Tekedere Grubu nun
Gnays-Şistleri (ayrılmamış) (a, b, e, f), Karaçoban Amfibolit Uyesi (g,
h) ve Çatmaköy Karmaşığı (c, d) kaya birimlerine ait örneklerde optik
mikroskop görünümleri. Taslımüsellim kuzevdoğusu (TM-70: a).
Taslisekhan kuzevdoğusu (TS-73: h) Sarıdanisment günevhatisi (SD-1:
1) Whathan hater Destance model: an final i the (ZDL 2)
c, d), Yuniuce batisi Boztepe mevkii amiibol şistler (YN-3; e, f),
Hanlıyenice kuzeyi Karaçoban Tepe mevkii serpantinitler (KR-67a,
h)44
Sekil 3.8 : Edirne-Lalapasa Alanı'nda Istranca Masifi'ne ait Tekedere Grubu'nun

Sekii 3.8 : Edirne-Lalapaşa Alanı nda İstranca Masifi ne alt Tekedere Grubu nun Gnays-Şistleri (ayrılmamış) (a, c, d, e, g) ve Çatmaköy Karmaşığı (b, f,

- Şekil 3.18 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Edirne-Lalapaşa Alanı-Sinanköy mevkisindeki yüzeylemeleri. Sinanköy ve Kale Tepe sırtında kalın tabakalı

kireçtaşları ve içerisindeki mağara oluşumları (a, b ve c); Sinanköy batısında İslambeyli Formasyonu ve üzerindeki Kırklareli Kireçtaşı'nın ilişkisi (d), kireçtaşlarında aşınmalardan dolayı gelişen yapılar (e). 66

- Şekil 3.21 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen), Domurcalı doğusunda D-56a-g kodlu örneklerin derlendiği yüzeylemeler ve kumlu kiltaşı, killi kumtaşı seviyeleri ile beyaz-grimsi beyaz renkli bentonitik karakterde kılavuz tüf seviyeleri.

- Şekil 3.24 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen), Taşlımüsellim kuzeyinde M-71 kodlu örneğin derlendiği mostraların görünümü. Bu alanda Oligosen yaşlı çökeller Istranca Masifi metamorfikleri üzerindedir. Belirgin bir bentonitik camsı-kül tüf düzeyi 0.6 m kalınlıkta devamlılık gösterir...74

- Şekil 3.33 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki orta-üst seviyelerinin Çayırdere batısı, Mağara kayası mevkiindeki yüzeylemeleri. Formasyon bu alanda killi kumtaşı karakterlidir, üste doğru karbonat içeriği artmasıyla Kırklareli Kireçtaşı'na dereceli olarak geçer

- Şekil 3.34 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki killikumtaşlarının optik mikroskop görünümleri (çift nikol; CY-99 kodlu örnek). Killi-kumtaşları tane büyüklükleri farklı olan merceksel zonlar gösterirler. Feldspat, kuvars mineralleri ve metamorfik kayaç parçaları ana bileşenlerdir. K-feldspatlarda serisitleşme ve killeşme bulunur. ... 87

- Şekil 3.40 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı-Poyralı Köyü kuzeydoğusunda üstteki Kırklareli Kireçtaşları'na geçiş zonunda killi kireçtaşı ve kireçtaşı seviyeleri (a ve b: PY-11a-k kodlu örneklerin derlendiği lokasyon). Bu zon Kırklareli Kireçtaşı'nın en alt düzeyi olarak değerlendirilebilir. Bu seviye ile yanal geçişli olan kiltaşı-

- Şekil 3.41 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki Çayırdere güneybatısı (a ve b); Akören güneybatısı (c ve d) yüzeylemeleri. 95

- Şekil 4.1 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramlarındaki yerleri (a: Cox ve diğ., 1979; b: Middlemost, 1994).....111
- Şekil 4.3 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin toleyitik-kalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (Irvine ve Baragar, 1971; A: Na₂O+K₂O, F: FeO, M: MgO).
- Şekil 4.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İstranca Masifi örneklerinin Peccerillo ve Taylor(1976)'a göre SiO2-K2O diyagramındaki yerleri.114
- Şekil 4.6 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İstranca Masifi örneklerinin A/CNK (Al₂O₃/CaO+Na₂O+K₂O)'ya karşılık A/NK (Al₂O₃/Na₂O+K₂O) diyagramındaki yerleri (Shand, 1943).

- Şekil 4.8 : Edirne-Lapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Pearce ve diğ. (1984)'ne göre tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (WPG: Levha içi Granit, VAG: Volkanik Yay Graniti, Syn-COLG: Çarpışma ile Eş Zamanlı Granit, ORG: Okyanus Ortası Sırtı Graniti)......116

- Şekil 4.13 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İstranca Masifi örneklerinin toleyitikkalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (İrvine ve Baragar, 1971; A: Na₂O+K₂O, F: FeO, M: MgO)......123
- Şekil 4.14 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İstranca Masifi örneklerinin SiO2'ye karşılık
FeOt/MgO oranının kullanıldığı toleyitik-kalkalkali ayırım
diyagramındaki yerleri (Miyashiro, 1974).123
- Şekil 4.16 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İstranca Masifi örneklerinin A/CNK-A/NK diyagramındaki yerleri (Shand, 1943).
- Şekil 4.18 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İstranca Masifi örneklerinin Pearce ve diğ. (1984)'e göre tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (WPG: Levha içi Granit, VAG: Volkanik Yay Graniti, syn-COLG: Çarpışma ile Eş Zamanlı Granit, ORG: Okyanusal Ortası Sırtı Graniti)......126
- Şekil 4.20 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İstranca Masifi örneklerinin Shandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen iz elementlerin kullanıldığı tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (ACM: Aktif kıta kenarı, WPVZ: Levha içi Volkanik Zon, WPB: Levha içi Bazaltları, MORB: Okyanus Ortası Sırtı Bazaltları).

- Şekil 4.23 : Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarına ait Istranca Masifi örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) tarafından önerilen üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalize edilmiş iz element dağılımları (a) ve Boynton (1984) tarafından önerilen REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları (b)......129

- Şekil 4.26 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun alt (KVK) ve ortaüst seviye örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramlarındaki yerleri (Cox ve diğ., 1979).

- Şekil 4.35 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin Hf-La/Th köken belirleme diyagramındaki yerleri (Floyd ve Leveridge, 1987).

- Şekil 4.47 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin toleyitik-kalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (Irvine ve Baragar, 1971; A: Na₂O+K₂O, F: FeO, M: MgO)......156

- Şekil 4.58 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin a: SiO₂-log(K₂O/Na₂O) (Rosar ve Korsch, 1986), b: K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ (Maynard ve diğ., 1982) diyagramlarındaki yerleri (PM: Pasif kenar, ACM: Aktif kıta kenarı, A1: Yay ortamı, bazaltik ve andezitik

kırıntılılar, A2: Olgunlaşmış yay ortamı, felsitik-plütonik kırıntılılar).....**163**

- Şekil 4.60 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989, 1996) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: Chemical Index of Alteration, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).

- **Şekil 4.68 :** Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin köken belirleme diyagramındaki yerleri (Floyd ve Leveridge, 1987). **176**

- Şekil 5.1 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyesini oluşturan KVK kesitine ait K-62b kodlu örnekte SEM görünümleri. Feldspat zemin üzerinde smektit oluşumunun başlangıcı, boşlukların oluşumu ve kenar kıvrımların gelişimi (a); feldspat zemin üzerinde psödomorfik smektit dönüşümleri (b); smektite dönüşmüş feldspat/feldspatlar ve smektit oluşumu sonucu meydana gelmiş sünger doku (c, d).
- Şekil 5.3 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, AHM kesitine ait Ala kodlu piroklastik seviye/tüf örneğinde SEM görünümleri. Volkanik camdan itibaren gelişmiş ve hemen tüm kayacı kaplamış durumda smektit oluşumu (a, b).
- Şekil 5.4 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan SNK kesitine ait S-31 kodlu örnekte SEM görünümleri. Volkanik camın devitrifikasyonu sonucu smektit oluşumu, zemin üzerinde örtü şeklinde smektit tabakası (a, b, c, d), fosil tanesi üzerinde çözeltiden çökelme şeklinde smektit

- Şekil 5.6 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan SNK kesitine ait S-44 kodlu örnekte SEM görünümleri. Volkanik camda smektit oluşumunun başlangıç aşaması (a), muhtemel mika tanelerinin kenar kıvrımlanması ve smektit oluşumu (b, c, d), hem tanelerden (mika ve/veya feldspat) itibaren hem de doğrudan çökelme şeklinde smektit oluşumu (e, f).
- Şekil 5.7 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan CML kesitine ait C-6 kodlu örnekte SEM görünümleri. Volkanik camın devitrifikasyonu sonucu örtü (blanket morphology) ve kalıp (cast morphology) şekillerinde smektit oluşumu (a-d). Yine örtü benzeri olarak bal peteği şeklindeki laminalı yapılarda izlenen smektit yataklanmaları (a, e, f).188
- Şekil 5.9 : İslambeyli Formasyonu; Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli-Akören; İS-16 kodlu örnekte SEM görünümleri. Muhtemel mika ve/veya feldspat tanelerinde smektit ve/veya klorit oluşumu (a, b).... 190

- Şekil 5.13 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen); Taşlısekban kesitine ait T-6 kodlu örnekte yaygın smektit oluşumu. Birincil tüf düzeyleri bentonit karakterindedir. Yaygın volkanik cam-smektit dönüşümü bulunur. Düzenli smektit oluşumu çözülme-çökelme şeklinde gelişmiştir (a, b, c, d). Smektitlerin yaprak boyları, boşluk açıklıkları büyükçedir (d)..... 195
- Şekil 5.14 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen); Taşlısekban kesitine ait T-6 kodlu örnekte yaygın smektit oluşumu. Birincil tüf düzeylerinde volkanik
camın yanısıra silis (muhtemelen opal-CT) yumruları da smektite dönüşmüştür (a, b, c, d)...... 196

- Şekil 6.1 : Smektitlerin oktahedral alanlarındaki Mg, Al, Fe katyonları için oluşturulmuş üçgen diyagramda (Güven, 1988) İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı) smektitlerinin gösterimi. Ot: Otay montmorilloniti. Ch: Cheto montmorilloniti, Tatatilla Ta: montmorilloniti, Wy: Wyoming montmorilloniti, Bl: Baydellit, Fe-Bl:
- Şekil 7.1 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait K-62b kodlu örneğin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350 °C ve 550 °C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat).

- Şekil 7.4 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait K-62b, Y-11, A-1a, S-31 ve C-6 kodlu örneklerin yönlenmemiş kil fraksiyonu (2Θ= 50-70°) XRD difraktogramları.
- Şekil 7.6 : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait CY-105 kodlu örneğin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, ze: zeolit, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit).

- Şekil 7.10 : Pınarhisar Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait D-56e kodlu örnek (solda) ve D-56f kodlu örnek (sağda) kodlu örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (350°C ve 550°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit). 244

- Şekil 8.2 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait KVK ve YMR kodlu örneklerin X-ışınları paternleri (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, fd: feldspat, ku: kuvars).
- Şekil 8.4 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait AHM ve CML kodlu örneklerin X-ışınları paternleri (sm: smektit, i-m: illit-mika, fd: feldspat, ku: kuvars, ka: kalsit).
- Şekil 8.5 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait DML, TSK-batı ve TSK-güney kodlu örneklerin X-ışınları paternleri (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, fd: feldspat, ku: kuvars, ka: kalsit). 260
- Şekil 8.6 : Teknolojik amaçlı bentonit örneklerinde SEM görünümleri. KVK örneğinde feldspattan smektite dönüşüm ve smektitlerde sünger yapısı, DML örneğinde feldspat ve mikadan smektite dönüşüm, jel oluşumu, diğer örneklerde volkanik camdan smektite dönüşümler ve bal peteği, mısır gevreği yapıları. 262
- Şekil 8.7 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait AHM kodlu örneğin diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA) eğrileri. TGA eğrisinden hesaplanan toplam ağırlık kaybı % 17.63'dür. Ana kayıp yaklaşık 200 °C'de gerçekleşmiştir (% 13). 266

Şekil	8.9	: Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin tane boyu dağılımları için
,		kullanılan Malvern Mastersizer 2000 marka tane boyu ölçüm cihazı. 267
Şekil	8.10	: İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait KVK, YMR ve
,		AHM kodlu örneklerin tane boyut dağılımları
Şekil	8.11	: İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait SNK-1, SNK-2,
,		SNK-3 ve CML kodlu örneklerin tane boyut dağılımları
Şekil	8.12	: Pınarhisar Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait TSK-batı, TSK-
,		güney ve DML kodlu örneklerin tane boyut dağılımları
Şekil	8.13	: Deneyler sırasında kullanılan ekipmanlar. a: bilezikli öğütme cihazı, b:
,		nem tayin cihazı, c: elektronik hassas tartı
Şekil	8.14	: Schott marka TitrolLine easy model cihaza ait manyetik karıştırıcı ve
,		dijital pH metre
Şekil	8.15	: Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin pH değerlerinin smektit oranı
2		(XRD) karşısındaki değişimi
Şekil	8.16	: Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin 24 saat sonundaki 100 ml
-		deiyonize sudaki şişme davranışları 279
Şekil	8.17	: Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin şişme indeksi (SI) değerlerinin
		smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi 280
Şekil	8.18	: Yağ emme testi için gerekli ekipman. Yağ damlatılması sonucu oluşan
		yağ-bentonit topağı 281
Şekil	8.19	: Edirne-Lalapașa Alanı'na ait örneklerin yağ emme değerlerinin smektit
		oranı (XRD) karşısındaki değişimi
Şekil	8.20	: Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin su emme miktarlarının smektit
~ • •		oranı (XRD) karşısındaki değişimi
Şekil	8.21	: Jelleşme deneyinde bazı örneklerin, kullanılan tüm gram değerlerinde,
		24 saat sonunda çöktüğü ve jelleşme göstermediği görülmüştür. Bazı
		örneklerde I dk'yi geçen akma gözlenmiştir ve bir örnekte ise I dk'dan
	0.00	once akiş olmuştur. 285
Şekii	0.22 :	Edirne-Lalapaşa Alanı na alı orneklerin 24 saal beklemeye biraklıdıklan
		sonraki çoketti miktarları. Burada, çoketti nacımi ISK-bati kodiu ornek
Salvil	0 72 .	Içili 7019, 1 Mik Kodiu ölilek içili 70 10 dul
ŞEKII	0.25	smektit oranı (XRD) karşışındaki değişimi
Sabil	8 21 .	200 Filtrasyon kaybını beşanlamak için yapılan deneyin sematik gösterimi ye
ŞCKII	0.24.	kullanılan Fann marka filtrasyon cihazı
Sekil	8 25 ·	Fdirne-I alapasa Alanı'na ait örneklerin bağıl süzüntü haçim değerlerinin
şekii	0.20 .	(S) smektit oranı (XRD) karşışındaki değişimi
Sekil	8.26	Edirne-Lalapasa Alanı'na ait örneklerin viskozitelerinin ölcüldüğü Fann
3		marka viskozimetre cihazı
Sekil	8.27	: Edirne-Lalapasa Alanı'na ait örneklerin görünür viskozite değerlerinin
3		smektit oranı (XRD) karsısındaki değimi
Şekil	8.28	: KDK ölçüm düzeni ve bazı örnekler için hale görünümleri. Buna göre;
,		KVK, YMR, TSK-güney ve DML koldu örnekler, sırasıyla 7., 11., 10.
		ve 5. damlalarda yeşil renkli hale göstermişlerdir
Şekil	8.29 :	Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin KDK değerlerinin smektit oranı
-		(XRD) karşısındaki değişimi 298
Şekil	8.30 :	Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi
Şekil	8.31	: Zeta potansiyeli ölçümünde kullanılan a: Hettich marka santrifüj, b:
		Crison marka pH metre ve c: Zeta-Meter 3.0+ marka zeta metre
		cihazı

- Şekil 8.32 : Edirne-Lalapaşa Alanı Ca-bentonit örneklerinde zeta potansiyel değerleri ile tane boyutu (a), pH (b), KDK (c), tetrahedral yük (d), oktahedral yük (e), tabakalar arası yük (f), Na⁺+K⁺ (g), Ca⁺² (h), oktahedral Al⁺³ (i) ve oktahedral Mg⁺² (j) arasındaki ilişkileri gösteren diyagramlar.

- Şekil 9.2b : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Çayırdere (CY) kesiti (CY kodlu örnekler) için mineral oranlarının dikey değişimi... 330
- Şekil 9.2c : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Poyralı (PY) kesiti (PY kodlu örnekler) için mineral oranlarının dikey değişimi. ...331

- Şekil 9.9 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu, Kırklareli Kireçtaşıve Pınarhisar Formasyonu pH değerleri.345
- Şekil 9.10 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) çökellerinde tüf düzeyleri büyük ölçüde smektit dönüşümü sonucu bentonit karakterindedir. Volkanik cam-smektit dönüşümü yaygındır. Düzenli-yaygın smektit oluşumlarında yaprak boyları İslambeyli Formasyonu smektitlerine göre daha uzuncadır. Ana kayanın başlangıçtaki silis yumruları (muhtemelen opal-CT) da smektit dönüşümüne maruz kalmışlardır (Edirne-Lalapaşa Alanı; Taşlısekban mevkisi, T-6 kodlu örnek).......347

KUZEYBATI TRAKYA'DA (LALAPAŞA-PINARHİSAR) İSLAMBEYLİ FORMASYONU'NUN VE BENTONİT OLUŞUMLARININ JEOLOJİSİ, MİNERALOJİSİ, JEOKİMYASI VE TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Kuzey Trakya'da, Trakya Tersiyer Havzası'nın en alt çökelleri olan İslambeyli Formasyonu ve içerisindeki bentonit oluşumları bu tez çalışmasının ana konusunu oluşturur. Formasyonun jeolojisi, alt-üst ilişkileri, genel mineralojisi-petrografisi, jeokimyası ve özellikle kil mineralojisi açıklanmaya çalışılmıştır.

Tez çalışması kapsamında İslambeyli Formasyonu'nun yayılım gösterdiği iki alan seçilmiştir: 1) Edirne-Lalapaşa Alanı ve 2) Kırklareli-Pınarhisar Alanı. İslambeyli Formasyonu Edirne-Lalapaşa Alanı'nda volkanik-piroklastik katkı içerirken Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda içermez. Çalışma alanlarında Eosen-İslambeyli Formasyonu Paleozoik-Istranca Masifi üzerine uyumsuz olarak gelmekte ve dereceliuyumlu olarak Kırklareli Kireçtaşı'na (Üst Eosen) geçmektedir. Kırklareli Kireçtaşı üzerine uyumsuzlukla Oligosen-Pınarhisar ve Süloğlu (Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda bulunmaz) Formasyonları, bunlar üzerine uyumsuzlukla Pliyosen-Trakya Formasyonu ve güncel çökeller gelmektedir.

Çalışma alanları genelinde Istranca Masifi'nin kayaç türleri başlıca gnays ve metagranit, nadiren şistler, amfibolit ve serpantinittir. Masifin kayaç gruplarındaki genel mineral birliği ise "kuvars, K-feldspat (ortoklaz, mikroklin), plajiyoklaz (albitoligoklaz), muskovit, serisit, biyotit, klorit, amfibol, gröna, epidot, piroksen, serpantin mineralleri, profillit, sfen, apatit, opak mineraller" şeklindedir.

İslambeyli Formasyonu, masife ait çeşitli boyutlarda elemanları büyük ölçüde içerir ve resifal özellikteki Kırklareli Kireçtaşı'na yaklaşan üst seviyelerinde ise karbonatça zenginleşir. Böylece formasyon altta iri taneli, genelde tabakalanma göstermeyen, yüksek enerjili ortam ve yığışım çökeli karakterinde, orta-üst seviyelerde ise ince taneli, genelde tabakalı, düşük enerjili ortam çökeli karakterindedir. Formasyonun genel litolojisi kumtaşı, killi-karbonatlı kumtaşı, kumlu kiltaşı, kiltaşı, killi-kumlu kireçtaşı şeklindedir ve klastik seviyeleri jeokimyasal olarak da başlıca kuvarsça zengin sedimanter kayaç niteliğindedir. Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki piroklastik katkı ise genelde klastikler içerisinde çimento durumunda, bazı seviyelerde de dasit-riyodasit karakterde tüf-tüfit özelliğindedir. Bu piroklastikler Trakya Tersiyer Havzası'nın kuzeyindeki ilk volkanik ürünlerdir. İslambeyli Formasyonu'nun kalınlığı Edirne-Lalapaşa Alanı için en fazla 70 m ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı için ise en fazla 90 m olarak belirlenmiştir.

Istranca Masifi'nin feldspat ve mika oranları İslambeyli Formasyonu'nun klastik seviyelerinde % 50'den fazla oranda azalmıştır. Özellikle birincil feldspatlar büyük ölçüde kil minerallerine dönüşmüştür. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, formasyon içerisindeki volkanik malzeme de hemen tümüyle kil minerallerine dönüşmüştür. Bu nedenle, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda toplam kil mineral içeriği Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndakinden belirgin olarak yüksektir. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu'nun ortalama smektit içeriği % 50'den fazla iken Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda % 50'den düşüktür. Her iki alanda da smektit ana kil mineralidir ve illit, kaolinit ve klorit düşük veya eser oranlardadır. Formasyonun genel mineral birliğinde kil minerallerinin yanısıra kuvars, feldspat (K-feldspat ve plajioklaz), mika (muskovit ve biotit), kalsit, zeolit (holandit-klinoptilolit) ve jips mineralleri bulunur. Çalışma alanlarının hem kendi içerisindeki hem de karşılıklı değerlendirmesinden, İslambeyli Formasyonu'ndaki litoloji, mineral türleri ve oranları açısından dikey ve de yanal değişkenlik bulunduğu anlaşılmıştır. Kil mineral tür ve oranları değişkendir, karbonat bileşen genelde üst seviyelere doğru fazlalaşır, zeolit ve jips formasyonun orta-üst seviyelerindedir ve jips sadece Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndadır.

İslambeyli Formasyonu'nun petrografik-mineralojik olarak gözlemlenen alterasyonu kimyasal açıdan da kendini gösterir. Çalışma alanları genelinde; Istranca Masifi'nin kimyasal alterasyon indeksi (CIA): 55 ve plajioklaz alterasyon indeksi (PIA): 58 iken İslambeyli Formasyonu'nu için CIA: 69 ve PIA: 75'dir. Bu alterasyon dereceleri Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na göre daha yüksektir. Bu sonuç büyük ölçüde Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki piroklastik katkının yüksek alterasyonun da toplam alterasyona eklenmesinden dolayıdır. İz elementler açısından formasyonun Edirne-Lalapasa Alanı örneklerinde üst kıtasal kabuğa (UCC) göre Ba, K, Sr, P ve Ti'ca fakirleşme, Th, La, Ce, Nd, Hf, Sm ve Tb'ca zenginleşme vardır. Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinde ise Cs, Rb, K, Nb, Ta, Hf, Zr ve Tm' ca fakirleşme belirgindir. Nadir toprak element (REE) kondrite göre ise her iki çalışma alanı örneklerinde de hafif nadir toprak elementlerin (LREE) daha zenginleştiği, ağır nadir toprak elementlerin (HREE) kondrit değerine yakın olduğu görülmüştür. İki çalışma alanında da İslambeyli Formasyonu'nun alttan üst seviyelerine doğru SiO₂, Al₂O₃, K₂O ve Fe₂O₃+TiO₂ azalmakta, MgO, CaO ve Zr ve de ΣREE artmaktadır. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, smektit içeriği de yükselmiş olan volkanik katkılı ortaüst parçada ise Ba, Sr, Rb, Sc, Hf, Nb, Ta, Zr, Y, Mo, Pb, Cu ve ΣREE, Th/U ve HREE/MREE+LREE oranları ve Ce/Ce* artmış, Co, Rb, Sr ve Eu/Eu* azalmıştır. Formasyon genelinde negatif Eu anomalisi bulunur. Istranca Masifi (Paleozoik) ve İslambeyli Formasyonu (Eosen) örnekleri, tektonik ortam olarak başlıca aktif kıtasal kenar ve kısmen olgunlaşmış yay ortamlarını işaret etmiştir.

İslambeyli Formasyonu'nun smektitleri bal peteği, mısır gevreği, sünger ve gül buketi benzeri görünümlü, ortalama [(Si7.80 Alo.20) (Al2.75 Fe0.42 Mg0.93) (Cao.38 Ko.08 Na_{0.04})] yapısal formülüne sahip montmorillonitik dioktahedral Ca-smektit olarak belirlenmişlerdir. Düşük tetrahedral, yüksek oktahedral yüklüdürler. Volkanik camsmektit dönüşümlerinde katmanlı bal peteği genel yapısı ve mısır gevreği görünümlü smektit oluşumlar yaygındır, feldspat-smektit dönüşümlerinde ise bunların yanısıra sünger ve gül buketi yapıları gözlenmiştir. Ayrıca, klastik seviyelerindeki smektitler piroklastik seviyelerindeki smektitlere göre daha düsük oktahedral Al, Mg ve daha yüksek Fe içerir. İslambeyli Formasyonu'ndaki smektit oluşumunun 1) doğrudan çökelme (feldspat, mika ve hatta kuvars mineral taneleri ve fosil taneleri üzerinde ve de boşluk ve fissürler içerisinde) ve 2) çözünme-çökelme+psödomorfik dönüşümler (volkanik camdan, feldspatlardan ve ayrıca mikalardan dönüşümler) şekillerinde olduğu sonucuna varılmıştır. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda smektit dışı kil mineralleri ve karışık katman fazlar ihmal edilebilir oranlardadır. Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise illit ve klorit varlığı göreceli artmıştır. İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerine doğru alkalin şartların ve pH'ın tekrarlanmalı olarak yükseldiği anlaşılmakta olup, bu üst seviyelerde düşük oranda da olsa zeolit ortaya çıkmıştır. İslambeyli Formasyonu'nun yine üst seviyelerinde ortaya çıkan düşük orandaki jips oluşumu da iklimsel ve dolaşım sıvılarındaki değişimlerin sonucu olmalıdır.

İslambeyli Formasyonu üzerine dereceli geçişle geldiği düşünülen Kırklareli Kireçtaşı genelde fosilli, mikritik-sparitik, kısmen rekristalize geçişli kireçtaşıdır. Alt seviyelerinde kuvars, feldspat ve mika katkılıdır. Oligosen-Pınarhisar Formasyonu ise genelde Istranca Masifi'ne ve Kırklareli Kireçtaşı'na ait elemanlar içerir ve kiltaşı, kumtaşı, karbonatlı kumtaşı, kumlu-killi kireçtaşı litolojileri ile Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, ayrıca ve özellikle Taşlısekban çevresinde piroklastikleri de içerir. Oligosen örnekleri genelinde alterasyon indeksleri; CIA: 72 ve PIA: 77 olup, Istranca Masifi'ne göre ve İslambeyli Formasyonu'na göre daha yüksek alterasyon işaret etmiştir. Oligosen'e ait smektitler Eosen-İslambeyli Formasyonu smektitlerine benzer morfolojik özelliklerde ve montmorillonitik dioktahedral Ca-smektitlerdir. Kimyasal açıdan ise İslambeyli Formasyonu smektitlerine göre daha düşük tetrahedral ve oktahedral Al'lu, daha düşük Fe'li ve daha yüksek Mg'ludurlar.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli ve Pınarhisar Formasyonları'nın bentonit seviyelerinden seçilen yüksek smektitli on temsili örnek üzerinde teknolojik parametreler ortaya konmuştur. Örneklerde tanelerin % 90'ı 35-194 µm boyut aralığındadır. pH değerleri 7.51-8.54 arasında değişmektedir ve hem İslambeyli Formasyonu'nun kendi içinde, formasyonun üst seviyelerine doğru hem de Oligosen örneklerinde yükselmektedir. Bentonit örneklerinin şişme indeksi değerleri 2-7 ml/2gr arasındadır ve smektit içeriklerine bağlı olarak yükselir. Bağıl süzüntü hacimleri 118-352 ml arasındadır ve en yüksek değer Sinanköy çevresi örneklerinde bulunmuştur. Plastik viskozite 0.5-2.5 cp, görünür viskozite 1.25-3 cp ve akma noktası değeri 0-2.5 cp aralıklarındadır. Örnekler genelinde viskozite değerleri ile smektit oranları arasında bir iliski görülmemistir. Katyon değisim kapasitesi (KDK) değerleri 0.190-0.761 meq/gr aralığındadır ve smektit içerikleriyle doğru orantılı bir artıştadır. Üretim yapılan üç bentonit seviyesinin örneklerindeki KDK değerleri, bentonitlerde amaclanan alt sınır değerin belirgin üzerindedir. Örneklerin su emme ile yağ emme kapasiteleri sırasıyla; % 123-204, 0.37-0.67 ml/gr ve çökelti miktarları % 10-20 aralığındadır. Bentonit örneklerinin zeta potansiyeli -9.5 ile -17.4 mV arasındadır. Ca-bentonitlerde zeta potansiyelinin, bentonitin smektitlerindeki tabaka yüklerinden ziyade oktahedral alanlarındaki katyonlarla ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Örneklerin zeta potansiyeli negatif değerleri smektitlerin oktahedral alanlarındaki Al^{+3} ile artan ve Mg^{+2} ile azalan bir ilişkide bulunmuştur.



THE GEOLOGY, MINERALOGY, GEOCHEMİSTRY AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF İSLAMBEYLİ FORMATION AND BENTONİTE OCCURENCES IN NORTHWEST THRACE BASIN (LALAPAŞA-PINARHİSAR)

SUMMARY

Tertiary-Thrace basin is geographically taken parts in SE Bulgaria, NE Greece and NW Turkey and geologically surrounded by the Stradja Massif in the north (Bulgaria and Turkey), the Rhodope Massif in the west (Bulgaria and Greece) and the Menderes Massif in the south (Turkey). İslambeyli Formation; the first group of sediments at the bottom of the Tertiary succession of the Thrace Basin is exposed limitedly as a narrow belt in the border of Paleozoic-Stradja Massif and Tertiary Thrace Basin in the NW Thrace. The main aim of this PhD thesis study was to explain the clay mineralogy of the İslambeyli Formation and technological characteristics of the bentonite levels of the formation. Moreover, geology, general mineralogy-petrography, geochemistry of the İslambeyli Formation and also Stradja Massif and Oligocene formations were studied. In these concept, two study areas were selected: Edirne-Lalapaşa and Kırklareli-Pınarhisar.

The study areas were geologically mapped as a scale of 1:25000. The samples were petrographically and mineralogically described by using binocular microscope and polarized-light microscope (Leica) and X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance). Modal-mineralogical compositions were estimated on petrographic thin sections for the massif's samples and by XRD-reference intensity ratio method for the İslambeyli Formation's samples. Clay fractions ($< 2 \mu m$) from the Islambeyli Formation's samples were obtained by sedimentation and centrifuging processes, then analyzed after drying with air, solvating with ethylene-glycol at 60°C for 16 h, and thermally treating at 350 and 550°C for 2 h. The selected samples from the İslambeyli Formation were also studied and analyzed by JEOL JSM-7000F model field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and Oxford-Inca model energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The major oxides and trace-rare earth elements analyses of bulk rock samples from the Stradja massif and İslambeyli Formation and also clay fractions were performed by Bruker S8 Tiger model X-ray fluorescence (XRF) and by Perkin Elmer Elan DRC to 6100 model inductive couple plasma-mass spectroscopy (ICP-MS). Additionally, some technological properties and indexes were explained by detailed tested and analyzed on selected bentonitic samples to correlate technological-mineralogical characteristics of the Ca-bentonites.

Tertiary succession unconformably overlay the Stradja Massif in the study areas and it consists of İslambeyli Formation (Eocene), Kırklareli Limestone (Upper Eocene), Pınarhisar and Süloğlu Formations (Oligocene) and the Thrace Formations (Pliocene) in the Edirne-Lalapaşa area. Süloğlu Formation is absent in the Kırklareli-Pınarhisar area. The İslambeyli Formation is conformably overlain by the Kırklareli Limestone deposited in a shallow marine-reef environment. This unit is beige and white colored sandy-clayey limestone composed of mainly micritic-sparitic and rarely recrystallized calcites. Small amounts of quartz, feldspar, muscovite, biotite and pyroclastic fragments increase in the lower part of the Kırklareli Limestone. The Oligocene Pınarhisar and Süloğlu Formations unconformably overlay the Kırklareli Limestone. They consist of conglomerate, sandstone, marl, shale, claystone, oolithic limestone, limestone. The Pliocene-Trakya Formation unconformably overlies the Oligocene formations. They are composed of conglomerates, sandstones, siltstones, and claystones. All of these units are unconformably covered by Quaternary alluvium materials.

The lithologies of the Stradja Massif are mainly metagranite and gneiss and rarely schist, amphibolite and serpantinite in the Edirne-Lalapaşa area and only gneiss in the Kırklareli-Pınarhisar area. Petrographically, granoblastic, lepidoblastic, porphiroblastic and mortar textures were observed in thin sections. General mineralogical composition of the massif is defined as quartz, K-feldspar, plagioclase, muscovite, sericite, biotite, chloritized biotite, amphibole (hornblende), garnet, sphene, epidote and opaque mineral.

The İslambeyli Formation outcrops around Lalapaşa vicinity and Çömlekakpınar village in the Edirne-Lalapaşa area and around İslambeyli, Akören, Çayırdere and Poyralı villages in the Kırklareli-Pınarhisar area. İslambeyli Formation with a thickness of maximum 70 m consisted of coarse and fine grain clayey clastics at the dacitic-rhyodacitic lower part and claystone, tuff and tuffaceous claystone/sandstone/limestone at the middle-upper parts in the Edirne-Lalapaşa area. The formation with a thickness of maximum 90 m consists of sandstone, clayey sandstone, sandy claystone, carbonate claystone, clayey-sandy limestone and limestone in the Kırklareli-Pınarhisar area.

The mineral assemblage of the formation is of mainly dioctahedral Ca-smectite and minor amounts of illite, chlorite and kaolinite as clay minerals and quartz, K-feldspar, plagioclase, muscovite, biotite, calcite, zeolite (heulandite-clinoptilolite) and gypsum as non-clay minerals. Carbonate content increases upwards the formation. Smectite and illite-mica are present in all sections but chlorite-kaolinite is absent in the Cayırdere section. Zeolite and gypsum are found in the middle-upper parts of the formation. Smectite content of the formation estimated by XRD pattern is upper than 50 % in the Edirne-Lalapaşa area and lower than 50% in the Kırklareli-Pınarhisar area in average.

The İslambeyli Formation geochemically represents the quartz-rich sedimentary and felsic igneous provenance and active continental margin (ACM) tectonic setting. Addition to the field and petrographic observations, chemical values also indicate the effect of chemical alteration in İslambeyli Formation. Stradja Massif's samples plot on granitic field and are close to fresh feldspar composition while İslambeyli Formation samples are far from the granite and fresh feldspar compositions, and K-feldspar-plagioclase line but close to Al₂O₃ edge, Al₂O₃-(FeO*+MgO) line and smectite composition in the ternary diagrams showing alteration degree. The chemical alteration index (CIA) and plagioclase index (PIA) are 55 and 58 for the Stradja Massif, and 69 and 75 for the İslambeyli Formation, respectively. Alteration of the İslambeyli Formation is relatively higher for the samples from the Edirne

According to the upper continental crust (UCC), depletions of Ba, K, Sr, P, Ti and enrichments of Th, La, Ce, Nd, Hf, Sm, Tb were found fort the İslambeyli Formation in Edirne-Lalapaşa area. Also, depletions of Cs, Rb, K, Nb, Ta, Hf, Zr, Tm were clear in the samples from Kırklareli-Pınarhisar area. According to the chondrite, light

rare earth elements (LREE) enriched, while heavy rare earth elements (HREE) were found close to chondrite value for both study areas. İslambeyli Formation shows negative Eu anomaly. Major oxides such as SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃+TiO₂ and K₂O decrease towards the upper level of the İslambeyli Formation, CaO and MgO increase. In Edirne-Lalapaşa area, Ba, Sr, Rb, Sc, Hf, Nb, Ta, Zr, Y, Mo, Pb, Cu, and Σ REE and the ratios of Th/U, HREE/MREE+LREE and Ce/Ce* increases and Co, Rb, Sr and Eu/Eu* decreases in the pyroclastic-rich and smectite-rich middle-upper levels of the formation. Samples of Stradja Massif (Paleozoic) and İslambeyli Formation (Eocene) indicate mainly active continental margin and partly evolved arc setting in tectonic discriminant diagrams.

Smectites of the İslambeyli Formation were defined as montmorillonite-type, dioctahedral Ca-smectite with an average structural formula of $[(Si_{7.80} Al_{0.20}) (Al_{2.75} Fe_{0.42} Mg_{0.93}) (Ca_{0.38} K_{0.08} Na_{0.04})]$. Smectite in the forms of honeycomb, corn-flake, rose-like and spongy forms was formed by crystallization (dissolution-precipitation) and direct-precipitation processes. Large amounts of Na and K decreased and Mg and Ca increased during the smectite formation in the formation. Primary feldspar and mica were altered to clay minerals after deposition of the İslambeyli Formation addition to the volcanic glass-smectite transition. Feldspar volume and total content of Na₂O+K₂O in the formation decreased over than 50% relatively to the massif. Smectite formation are generally started within volcanic glassy material and also through the cleavage lines and within pertitic zones of feldspars. Additionally, smectite was transformed at the edges of platy mica minerals.

The compositions of solutions and seawater have an effect on the clay alterations. Fe, Mg and Ca were gained and Na, K and Si were lost in the pseudomorphic transformation process of K-feldspar and/or plagioclase and mica to smectite. Mg gained from the seawater probably in a shallow marine environment was largely consumed to smectite formation. On the other hand, the physical-chemical properties should be changed during the deposition, thus the presence of less amount zeolite (heulandite-clinoptilolite) should be resulted by increasing of alkali cations, pH, alkalinity in circulation solutions in middle-upper levels of the formation. Gypsum also occurred in the upper levels of the formation due to some temporal variations in the SO₃ -rich circulating fluids when the climate was arid period. Additionally, the middle-upper levels of the Islambeyli Formation is rich in carbonate and also organic matter. The presence of organic matter that may be effective in the gypsum formation.

In Edirne-Lalapaşa area, technological parameters are revealed on ten smectite-rich samples selected from bentonite levels of the İslambeyli and Pınarhisar formations. 90% of the particles in the samples are in the range of 35-194 μ m size. The pH values range from 7.51 to 8.54 and increase to the upper levels of the formation. The swelling index values are between 2-7 ml/2g and increase depending on the smectite content. The relative filtrate volumes are between 118-352 ml and the highest value is found in the samples from Sinanköy. The plastic viscosity, the apparent viscosity and yield point values range from 0.5-2.5 cp, 1.25-3 cp and 0-2.5 cp, respectively. There is no relationship between viscosity and smectite ratios. Cation exchange capacities (CEC) are in the range of 0.190-0.761 meq/g and increase in direct proportion to the smectite contents of the samples. CEC values of the samples collected from three bentonite quarries are above the limit value accepted for bentonite industry. The water absorption and oil absorption capacities of the samples are; 123-204 %, 0.37-0.67 ml/g, respectively and the precipitation volumes vary

between 10-20 %. The zeta potential values of bentonite samples are between -9.5 and -17.4 and the negative zeta potential values increases with increasing Al^{+3} and decreasing Mg^{+2} in the octahedral layers of the smectites.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması "Kuzeybatı Trakya'da (Lalapaşa-Pınarhisar) İslambeyli Formasyonu'nun ve Bentonit Oluşumlarının Jeolojisi, Mineralojisi, Jeokimyası ve Teknolojik Özellikleri" başlıklı olup, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tez çalışması olarak tamamlanmıştır.

Yaklaşık 8 km kalınlıkta çökel içerdiği bilinen Trakya Tersiyer Havzası'nın Kuzey Trakya'daki (KB Türkiye) en alt çökelleri İslambeyli Formasyonu (Eosen) olarak bilinir ve bu formasyon hem Istranca Masifi'nden taşınmış-depolanmış klastikleri hem de Trakya'da Eosen volkanizmasının ilk ürünleri olan piroklastikleri içerir. İslambeyli Formasyonu'nun jeolojik durumunun, genel mineralojik-petrografik özelliklerinin, yanal ve dikey değişimlerinin, özellikle de bentonit oluşumlarının tanımsal, kökensel ve teknolojik parametrelerinin ortaya konulması bu tez çalışmasının ana konusunu oluşturur. Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun büyük ölçüde eleman aldığı temel kaya grubu olan Istranca Masifi ve formasyonun üzerindeki Üst Eosen Kırklareli Kireçtaşı ile Oligosen-Pınarhisar Formasyonu da çalışmanın ana amacına yönelik olarak kısmen tartışılmıştır. Ayrıca, Trakya Tersiyer Havzası'nın kuzey sınırındaki İslambeyli Formasyonu'nun güney Trakya bölgesindeki eşdeğerleri ile karşılaştırılmasına da yorum getirilmiştir.

Trakya Tersiyer Havzası, KB-GD uzanımlı bir havzadır. Kuzey-kuzeybatıda Istranca Masifi'nin Permiyen öncesi-Permiyen yaşlı kaya birimleri temeli oluşturur. Bu temel üzerine uyumsuzlukla Tersiyer çökelleri gelmektedir. Tersiyer serinin kuzey Trakya'da en alt formasyonu olan İslambeyli Formasyonu bölge genelinde kısıtlı yüzlek verir. Bu çalışmada, öncelikle formasyonun coğrafi yayılımı ve bunun yanı sıra formasyonun litolojik değişimleri, özellikle de volkanik ürün içerikleri dikkate alınarak seçilmiş iki

alanda (Şekil 1.1a ve b) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının yazım planı da bu bölgesel ayrıma bağlı kalarak oluşturulmuştur.

Bu alanlar:

- 1. Edirne-Lalapaşa Alanı ve
- 2. Kırklareli-Pınarhisar Alanı'dır.

1.1 Çalışma Alanları

Çalışma alanları, Türkiye 1/100.000 ölçekli topoğrafya haritasının Edirne E-17, Kırklareli E-18 ve Kırklareli E-19 paftaları içerisindedir. 1/25.000 ölçekli paftalar bazında ise Edirne-Lalapaşa Alanı; Edirne E-17a1/a2/a3/a4/b1/b2/b3/b4 paftalarında, Kırklareli-Pınarhisar Alanı ise Kırklareli E-18c2 ve Kırklareli E-19d1/d2 paftalarında yer almaktadır. Her iki bölge için toplam çalışma alanı yaklaşık 400 km² genişliktedir (Edirne-Lalapaşa Alanı: 270 km² ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı: 180 km²).

Çalışma alanlarındaki en önemli yerleşim birimleri Lalapaşa ve Pınarhisar ilçeleridir. Lalapaşa ilçesinin kuzeyinde Büyüköğünlü; kuzeydoğusunda Sarıdanişment ve Tatarlar; güney-güneydoğusunda Sinanköy, Ortakçı, Kavaklı, Taşlımüsellim, Domurcalı ve Taşlısekban; güneybatısında Korucu ve Muratçalı; batı-kuzeybatısında Çömlekköy, Çömlekakpınar, Yünlüce, Çatmaköy ve Hanlıyenice köyleri bulunur. Pınarhisar ilçesi doğusunda Erenler ve Poyralı; kuzey-kuzeybatısında Hacıfakılı ve Çayırdere; kuzeydoğusunda ise Akören ve İslambeyli köyleri yer almaktadır (Şekil 1.1a ve b).





Şekil 1.1a : Çalışma alanlarının Trakya'daki konumu ve yer bulduru haritası.



Şekil 1.1b : Çalışma alanlarının yer bulduru ve ulaşım durumlarını gösteren haritası.

1.1.1 Yer ve ulaşım

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Lalapaşa ilçesinin kuzeyinde ve batısında Bulgaristan, doğusunda Süloğlu ilçesi ve güneyinde Edirne ili yer almaktadır. Lalapaşa, Edirne il merkezinin 22 km kuzeyinde olup ulaşım karayolu ile sağlanmaktadır. Uluslararası nitelikteki Edirne-Lalapaşa-Hamzabeyli hudut devlet yolu ilçe sınırları içerisinden geçmektedir. Çalışma alanında köyler arası ulaşım stabilize yollar ile sağlanmaktadır. Yol durumu büyük ölçüde elverişlidir; ancak ana yollar dışında bazı ara geçişler kısıtlı ve problemlidir.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda Pınarhisar ilçesi, eski İstanbul yolu olarak da bilinen Kırklareli-Vize yolu üzerindedir. Doğusunda Vize, kuzey-kuzeydoğusunda Demirköy, güneyinde Lüleburgaz bulunur. Kuzeydeki Demirköy ilçesine bağlantılı devlet karayolu çalışma alanının içerisinden geçer. Çalışma alanında köyler arası ulaşım ise nispeten olanaklı durumdaki stabilize yollar ile sağlanmaktadır.

1.1.2 Morfoloji, iklim ve bitki örtüsü

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda 536 km² yüzölçümlü Lalapaşa ilçesi, Yıldız dağlarının güney ve Lalapaşa yaylasının kuzey kısımlarına ait bazı yerleri kaplar. Lalapaşa yaylası, "Doğu Trakya Yontukdüzü" denilen aşınmış yaylanın bir kısmıdır. Lalapaşa ilçesinin kuzey kesimi tepeliktir. En büyük akarsu, kısa bir parçası sınırları içinde olan Tunca Çayı'dır. Bu çayla ilgili olan Lalapaşa, Sinanpaşa ve Hasanağa dereleri bulunur. Lalapaşa İlçesi'nin ovası Tunca Çayı vadi tabanındaki küçük düzlüktür. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda yükseklikler genel ortalama olarak 150-350 m aralığında, Istranca Masifi kesimlerinde 250-350 m ve Trakya Tersiyer Havzası kesimlerinde ise 150-200 m aralıklarındadır. Güneyden kuzeye yükseklik artar ve en yüksek tepe Muhittin Baba Tepesi'dir. Lalapaşa ilçesinin büyük bir bölümü Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Devlet Meteoroloji Genel Müdürlüğü verilerine göre (Url-1; Url-2; Url-3; Url-4) Akdeniz ikliminin Trakya karasal iklimine geçiş alanındadır ve sert-karasalyarı nemli bir iklim özelliğine ve farklı bitki örtüsüne sahiptir. İlçenin kuzeydoğu bölümü, Karadeniz ikliminin orman özelliklerine yakın nitelikteki orman alanları içerisinde kalmaktadır. Edirne ilinde yıllık ortalama yağış miktarı 612 mm olup en fazla yağış kış aylarında gerçekleşir. Hızlı rüzgar yönleri KB ve GB'dır. Bitki örtüsü açısından il alanının % 47'sini tarım arazileri, % 13'ünü ağaçlık ve ormanlık alanlar, % 34'ünü çayır ve otlaklar, % 6'sını da ürün vermeyen topraklar oluşturur. Yaygın bitki örtüsü meşe ağaçlarınca zengin kuru ormandır. Ormanın ortadan kalktığı yerlerde bozkır oluşmuştur. Düzlük kesimlerin hemen tümü tarla ekim alanlarıdır.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda Pınarhisar ilçesinin yüzölçümü 581 km²'dir. Istranca Masifi güneyinde, alçak plato şeklindeki bölge sert-karasal-yağışlı bir iklim türüne sahiptir. Kırklareli ili yıllık ortalama yağış oranı 578 mm'dir. İlçe genelinde kuzey rüzgarları egemendir (Url-3; Url-4; Url-5; Url-6). Sulucak, Poyralı ve Kaynarlı dereleri önemli akarsulardır ve ilçe sınırları dışında Ergene Nehri'ne katılırlar. Yükseltiler genelde 250-450 m aralığında değişim gösterir ve Istranca Masifi kesimlerinde 350-450 m, Tersiyer Havzası kesimlerinde ise 250-350 m arasındadır. Kırklareli Kireçtaşı yayılım alanlarında 450 m'ye varan yükseklikler vardır. Çalışma alanının uzak kuzeyinde Mahya Dağı (1031 m) yer alır. Orman alanları yaygın olup, düzlük kesimlerde tarla ekim alanları bulunur.

1.2 Çalışma Yöntemi

Bu tez çalışması; saha, laboratuvar ve büro çalışmaları şeklinde üç aşamadan oluşmaktadır. Saha çalışmaları, jeolojik harita yapımı ve örneklemeleri kapsar. Laboratuvar çalışmaları kapsamında tüm aletsel ve deneysel çalışmalar bulunmaktadır. Büro çalışmaları ise saha ile laboratuvar çalışma sonuçlarının irdelenmesini ve yazım-çizim aşamalarını içerir.

1.2.1 Saha çalışmaları

Saha çalışmaları, 2011-2014 yaz ayları boyunca tamamlanmıştır. Her iki çalışma alanının 1/25.000 ölçekli jeoloji haritaları tamamlanmıştır. Bu haritaların yapımında 1/250.000 ve 1/100.000 ölçekli jeoloji haritalarından (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002) faydalanılmıştır. Saha gözlemlerinde litolojiler belirlenmiş, yapısal unsurlar tespit edilmiş, sınır ilişkileri gözlenmiş, birimlerin makro özellikleri ortaya konmuş, özellikle İslambeyli Formasyonu içerisinde belirli doğrultularda ölçülü kesitler alınmıştır. Çalışmalar sırasında Hope marka Brunton tip pusula kullanılmış, tüm lokasyonlarda yapılan işlemler sırasında Garmin Etrex marka GPS kullanılarak noktaların haritaya doğru olarak işlenmesi sağlanmıştır. Saha çalışmaları neticesinde çalışma alanından mineralojik-petrografik ve kimyasal çalışmalar için dikey ve yanal ölçeklerde sistematik toplam 270 adet örnek derlenmiştir.

1.2.2 Laboratuvar çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları; mineralojik-petrografik incelemeler ile kimyasal analizler ve teknolojik özelliklerin belirlenmesine ait çalışmaları kapsamaktadır.

Mineraloji-petrografi çalışmaları kapsamında, petrografik ince kesitler İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ), Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İnce Kesit Atölyesi'nde hazırlanmıştır. Optik mikroskop (OM) incelemeleri, Leica marka petrografik-polarizan mikroskop kullanılarak, Istranca Masifi'ne ait 40, İslambeyli Formasyonu'na ait 14, Kırklareli Kireçtaşı'na ait 32 ve Oligosen Formasyonlara ait 6 adet olmak üzere toplam 92 örnek üzerinde petrografik adlama ve dokusal özellikler tespit edilerek gerçekleştirilmiştir. Sisteme ekli fotoğraf makinesi yardımıyla görüntüler elde edilmiştir.

Binoküler mikroskop çalışmaları, Leica marka binoküler mikroskop yardımıyla İslambeyli Formasyonu'nun özellikle gevşek çimentolu 30 örneğinde tamamlanmış, örneklerin köken kayaç/mineral bileşimlerine ve bunların oranlarına yaklaşımlar getirilmiştir.

X-ışınları kırınımı (X-Ray Diffraction; XRD) çalışmaları İTÜ, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, XRD Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. İslambeyli Formasyonu'na ait 116, Kırklareli Kireçtaşı'na ait 32 ve Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait 40 adet olmak üzere toplam 188 adet örnek XRD yöntemiyle incelenmiştir. Örnekler analiz öncesi Retsch-RS 200 marka öğütme cihazında ve tüm örnek 325 mesh altı boyuta gelecek şekilde öğütülmüştür. Tüm kaya ve kil örneklerinin analizi Bruker D8 Advance marka X-ışınları fraksiyonu difraktometresinde CuK_{α} radyasyon ve Ni filtre kullanılarak, 2 θ = 2-45° ile 2 θ = 2-72° aralıklarında, çekim hızı 2°/dakika/cm ve 1°/dakika/cm, 40kV voltaj ve 40 mA akım şartlarında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin mineral oranlarının tayininde yarıkantitatif XRD modal analiz metotlarından biri olan şiddetler oranı metodu (reference intensity method; RIR; Chung, 1975) uygulanmıştır. Bu amaçla, özel bir standart kalibrasyon değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle örneklerimizdeki minerallerin saf olanları elde edilmiştir. Burada kullanılan saf veya saflaştırılmış minerallerden; smektit, Ordu bölgesinden Kretase yaşlı dasitik tüflerin (Abdioğlu ve Arslan, 2005) içerisindeki Ca-bentonit oluşumuna ait örneğin kil fraksiyonu numunesidir. Kaolinit, Sındırgı bölgesinin Miyosen yaşlı riyolitik tüfleri (Ece ve diğ.,

2013) içerisindeki kaolin yatağından elde edilmiş örneğin hidrosiklonla zenginleştirilmiş (< 20 μm) numunesidir. İllit ise Bursa bölgesindeki Triyas yaşlı şeyller (Hodul birimi; Tetiker ve diğ., 2009) içerisinden alınmış örneğin kil fraksiyon numunesidir. Zeolit (holandit-klinoptilolit), Gördes bölgesinin Miyosen yaşlı riyolitik tüflerinin % 100'e yakın zeolitli örneğidir (Esenli ve Sirkecioğlu, 2005). Diğer mineraller ise İTÜ Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği laboratuvarlarında mevcut olan saf örneklerden derlenmiştir. Kalibrasyonlar için minerallerin en yüksek şiddetli piklerinin yükseklikleri baz alınmıştır. Kalsit minerali standart olarak kullanılmıştır ve her bir mineral için % 50 kalsit + % 50 mineral (ağırlıkça) karışımı elde edilmiştir. Bulunan kalibrasyon sabitleri; kalsit (1.00), kuvars (0.48), albit (1.39), ortoklaz (1.61), mika-muskovit (0.93), holandit-klinoptilolit (5.95), kaolinit (5.12), illit (5.43) ve smektit (7.05) şeklindedir. Minerallerin XRD dedüksiyon limitleri göz önüne alınarak sonuç oranlar % 5 aralıklı olarak tahmin edilmiştir. Diğer taraftan, bazı kalsitli örneklerin kimyasal analizlerinden hareketle de kalsit oranı açısından sağlamalar yapılmıştır. Bu çalışma ile bulunan kalibrasyon değerleri uluslararası literatüre de geçirilmiştir (Ekinci-Şans ve diğ., 2015).

Kil fraksiyonu çalışmaları, Eosen-İslambeyli Formasyonu'na ait 10 ve Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait 5 örnek olmak üzere toplam 15 örnekte havada kurutulmuş (HK), etilen glikollü (EG) ve yüksek sıcaklık/ısıtmalı (YS) XRD çekimleri olarak tamamlanmıştır. Kil fraksiyonu için örnekler 100 g saf su ile karıştırılarak 24 saat boyunca çökelme için bekletilmiştir. Sedimantasyonun gerçekleştiği süspansiyonlar daha sonra kil partiküllerinin birbirinden ayrılması için UH-500B marka ultrasonik homojenleştiricide 10 dk titreşime tabii tutulmuştur. Süspansiyonlar en son olarak Beckman Coulter Avanti J-E marka santrifüje yerleştirilerek 4000 rpm, 2 dk'da iki kez yıkama ve 10000 rpm, 10 dk şartları altında çöktürme işlemine tabii tutulmuş ve süspansiyonlardan < 2 µm olacak şekilde yönlenmiş kil boyu fraksiyonlar elde edilmiştir. Bu yönlenmiş fraksiyonlar cam lameller (ince kesit) üzerine ince tabakalar halinde sürülüp "pasta" yapılarak kurumaya bırakılmıştır. Kil fraksiyonu-HK örneklerinin XRD analizi doğrudan doğruya kuruma sonrası yapılmıştır. Kil fraksiyonu-EG örneklerin XRD çekimi yönlenmiş kil fraksiyonu örneklerinin 60 °C'de 16 saat süreli etilen glikol buhar banyosunda bırakılmasının ardından gerçekleştirilmiştir. Kil fraksiyonu-YS örneklerin oluşturulması kil fraksiyonu örneklerinin 350 °C de 2 saat süreli fırınlama ve bazı örnekler için ayrıca, 400, 450, 550 °C ve 800 °C'de 2 saat süreli fırınlamalar (1sıtma) sonucunda gerçekleştirilmiştir. Fırından çıkarılan örnekler yaklaşık 10 dk desikatörde bekletildikten sonra XRD çekimine maruz bırakılmışlardır. Kil fraksiyonu yönlenmemiş numunelerin paternlerinde d(060) mesafesinin değeri elde edilmiştir. Düzeltmeler için kuvarsın d(101) ve/veya d(211) pikleri standart olarak kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (*Scanning Electron Microscope*; SEM) çalışmaları İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyonu Laboratuvarı'nda JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (*Field Emission-Scanning Electron Microscope*, FE-SEM) kullanılarak; İslambeyli Formasyonu'na ait 12 ve Pınarhisar Formasyonu'na ait 4 olmak üzere toplam 16 adet örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. Örneklerin taze ve düzgün yüzeye sahip parçaları alüminyum tutuculara yerleştirilerek iletkenliğin sağlanabilmesi için 2 mbar, 15 mA ve 50 sn şartlarında SPI-MODULE marka püskürtmeli kaplayıcıda, yaklaşık 150 Å kaplama kalınlığında olacak şekilde Pt-Pd alaşımı ile kaplanmıştır. Kaplanan örnekler taramalı elektron mikroskobuna yerleştirilerek 10 kV voltaj, 5-15 mA akım ve 10-20 sn sayma zamanı şartları altında görüntüler elde edilmiştir. Bazı örneklerden yarı-kantitatif kimyasal analiz değerleri Oxford/Inca marka enerji dağılım spektrometresi (EDS) yardımıyla elde edilmiştir.

Tüm kaya ve kil fraksiyonu kimyasal analiz çalışmaları; major oksit ve iz element analizleri İTÜ, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Jeokimya Analiz Laboratuvarı'nda (JAL) tamamlanmıştır. Major oksit analizlerinde X-ışınları flüoresans (*X-Ray Fluorescence*, XRF), iz element analizlerinde ise indüklenerek birleşmiş plazma kütle spektrometresi (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; ICP-MS) yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışmalar için, Istranca Masifi'ne ait 34, İslambeyli Formasyonu'na ait 42, Kırklareli Kireçtaşı'na ait 5 ve Pınarhisar Formasyonu'na ait 25 olmak üzere toplam 106 adet örnek kullanılmıştır. XRF analizlerinde Bruker S8 Tiger model dalga boyu dağılımlı cihaz kullanılmıştır. Örnekler önce Retsch-BB100 marka çeneli kırıcıda parçalanmış ve Retsch-RS 200 marka öğütme cihazında yaklaşık 4 μc boyutunda olacak şekilde öğütülerek toz haline getirilmiştir. XRF analizi öncesinde, 6 g olarak tartılan örnek, 0.6 g ağırlığındaki bağlayıcı malzeme (wax) ile homojen hale gelene kadar karıştırılmış, bu karışımın 5,5 gramı belirli bir miktar borik asidin yer aldığı alüminyum kap üzerine yerleştirilmiş ve Herzog marka hidrolik preste, 180 kN basınç ve 20-30 sn şartlarında sıkıştırılarak pres-pastil şeklinde analize hazır hale getirilmiştir. İz element analizlerinde ise (ICP-MS yöntemi) Perkin Elmer Elan DRC-e 6100 marka cihaz kullanılmıştır. Toz haline getirilip 0.1 g olarak tartılan örnekler hacimce 3:1:1 oranında HCI:HNO₃:HF asit karışımıyla muamele edilmiş, Berghof Speedwave MWS-3+ marka mikrodalga cihazında 220 °C sıcaklıkta, 40 bar basınç altında, 5 kademeli olarak 1 saat süreyle çözümlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Mikrodalgadan çıkan çözeltilere % 5'lik H₃BO₃ çözeltisi ilave edilip tekrardan 1 saat kadar mikrodalga cihazında çözümlendirmeye devam edilmiş ve işlem sonunda elde edilen çözeltiler polipropilen test tüplerinde stoklanmıştır. Örnekler, multistandart (Merck, 10 ppm) çözeltiler ve internal standart (girişimleri önlemek için) olarak Re çözeltisi (50 ppb) kullanılarak analiz edilmiştir. Diğer taraftan, kil fraksiyonu örneklerinin kimyasal analizleri öncesinde Fe-oksitlerin ve organik maddenin uzaklaştırılması işlemi Tributh ve Lagaly (1986) tarafından verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir.

İslambeyli Formasyonu'na ait yüksek smektitli 2 adet örneğin diferansiyel termal analizleri (DTA) ve termo-gravimetrik analizleri (TGA), İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyonu Laboratuvarı'nda NETZSCH, Simultane Thermo Analyser cihazında, yaklaşık 14 mg toz numune platin tutuculara yerleştirilerek azot gazı atmosferinde 0°-1000 °C aralığında (10 °C/dk) yapılmıştır.

Bentonit karakterizasyonunu belirlemek amacıyla Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Eosen-İslambeyli Formasyonu ve Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait ve özellikle işletilen bentonit ocaklarındaki seviyeleri de temsil edecek şekilde toplam 10 adet temsili örnek oluşturulmuştur. Bu örneklerin, İTÜ, Cevher Hazırlama Mühendisliği, Jeoloji Mühendisliği ve Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümleri laboratuvarlarında nem içeriği, tane boyut dağılımı, pH, şişme indeksi (SI), su emme kapasitesi, yağ emme kapasitesi, jelleşme katsayısı, kolloidal yetenek, filtrasyon (süzme), viskozite (süspansiyon), katyon değiştirme kapasitesi (KDK), yüzey alanı (BET) ve zeta potansiyeli ölçümleri tamamlanmıştır. Bahsi geçen deneylerde kullanılan ekipmanlar ve deneylerin prosedürleri ilgili konu başlıkları altında detaylı olarak verilmiştir.

1.2.3 Büro çalışmaları

Büro çalışmaları; literatür araştırması, arazi ve laboratuvar çalışmalarından elde edilen tüm verilerin yorumlanması, konu başlıklarının belirlenmesi ve ilgili oldukları bölümler altında toplanması, çizimlerin bilgisayar ortamında tamamlanması, jeoloji harita ve kesitlerinin oluşturulması ve tezin yazımından oluşmaktadır. Kimyasal analiz tablolarının ve diyagramlarının oluşturulmasında Microsoft Excel, Word ve GCDkit 4.1 programlarından yararlanılmıştır. Jeoloji haritaları CorelDrawX6 Graphic programı kullanılarak, XRD desenleri CorelDrawX6 Graphic ve Adobe Illustrator CS2 programları yardımıyla çizilmiştir.

1.3 Önceki Çalışmalar

Trakya havzası, hem genel jeoloji amaçlı hem de petrol-doğal gaz ve endüstriyel hammadde aramalarına yönelik çeşitli çalışmalara konu olmuştur. Bu çalışmaların bazılarına aşağıdaki tarihsel sıra içinde değinilmiştir. Esasen, Kuzey Trakya'da gerek Istranca Masifi gerekse Tersiyer çökeller ile ilişkili birçok çalışmaya konu disiplini açısından bu tezin 2. Bölümü'nde (Bölgenin Jeolojisi) değinilmiş olup, bunların birçoğu burada ayrıca verilmemiştir. Dolayısıyla, tezin 2. Bölüm'ü bir anlamda önceki çalışmaların devamı olarak düşünülebilir. Bu bölümde, ayrıca, sadece çalışma alanı çevresi ile sınırlı kalınmayıp yakın bölgedeki çalışmalardan da bahsedilmiştir. Diğer taraftan, Kuzey Trakya'da bentonitlerle ilişkili teknolojik çalışmalar literatürde oldukça az sayıdadır. Aşağıda bunlardan bazılarına da değinilmiştir.

Pamir ve Baykal (1947); Istranca Masifi için ilk detaylı çalışmayı yapmışlar ve bölgedeki kaya birimlerini "Metamorfitler" ("Kırklareli Gnaysları", "Fatmakaya Gnaysları", "Fillatlar-kuvarsitler-mikaşistler ve mermerler") ve "Fosilli Formasyonlar" (Kretase ve Tersiyer) olarak iki grupta toplamışlardır.

Akartuna (1953); Istranca Masifi'nde Silüriyen yaşlı "Gnays Serisi" ve bu serinin üzerinde yer alan Üst Silüriyen-Orta Devoniyen yaşlı "Kuvars-şist Serisi" olarak iki grup bildirmiştir. Araştırmacı, bu birimleri kesen granit sokulumunun ise Hersiniyen veya sonrası döneme ait olduğunu belirtmiştir.

Bürküt (1966); Istranca Masifi'nin alt seviyelerini oluşturan birimlerin İstanbul çevresindeki arkoz serisine benzediğini ifade etmiş, kristalen kayaçları

parajenezlerine göre "anatektik, migmatitik ve barroviyen tip fasiyes serileri" olarak ayırıp tanımlamıştır.

Lebküchner (1974); Orta Trakya Oligosen'inin jeolojisini ayrıntılı olarak çalışmıştır. Alttan üste doğru; "Keşan Formasyonu" (başlıca kumtaşları), "Muhacir Formasyonu" (başlıca marn), "Linyitli Kumtaşı Formasyonu", "Çakıl Formasyonu", "Linyitli Kumtaşı ve Çakıl Formasyonları içindeki Volkanik Tüfler", "Ferrai Formasyonu" (kalker, kumlu kil), "Demirli Formasyonu" (kumtaşı, marn), "Trakya Katı" (kum, çakıl) ve "Genç Bazaltlar" şeklinde ayırtlamıştır.

Sirel ve Gündüz (1976); "Kırklareli yöresi (Kuzey Trakya) denizel Oligosen'inin stratigrafisi ve nummulites türleri" adlı çalışmalarında Kırklareli ilinin batısında yer alan Dolhan Köyü kuzeyindeki birimlerin stratigrafisini incelemiş, nummulites fosili içeren birimleri ve nummulites türlerini belirlemişlerdir. Araştırmacılara göre, Paleozoik yaşlı metamorfik kayaçlar üzerine uyumsuz olarak gelişmiş Lütesiyen/Eosen çökelleri (kumlu ve algli kireçtaşı) üzerine Priaboniyen/Eosen çökelleri (nummulitesli kumlu kireçtaşı) ve bunun üzerine de Alt-Orta Oligosen çökelleri (nummulitesli killi kireçtaşları) uyumlu olarak gelmektedirler.

Öztunalı ve Üşümezsoy (1979); Istranca Masifi kayalarını güneyden (alttan) kuzeye (üste) doğru, porfiroblastik biyotitli granit; lökogranit; kuvars-plajiyoklaz diaftorit; porfiroblastik kuvars-plajiyoklaz diaftorit; kuvars-biyotit-muskovit-aktinolit-epidot-klorit-granat diaftorit; mikroklin-kuvars damarcıklı mika diaftorit ve plajiyoklaz-kuvars-muskovit-biyotit-klorit-epidot diaftorit olarak sıralamışlardır.

Üşümezsoy ve Öztunalı (1981); Istranca Masifi'nin çekirdeğinde, bölgesel termodinamo metamorfizma sonucu gelişen kataklastik dokulu granitik kayaçların yer aldığını, örtü metamorfiklerinin ise Triyas-Jura yaşlı metaçökel kuvarsşist, feldspatlı kuvars-mikaşist, fillit ve rekristalize kireçtaşı-mermerden oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Araştırıcılara göre, granitik kayaçlar Triyas-Jura çökelleriyle birlikte Jura sonunda oluşmuş ve çepere doğru gnaysik granit, milonit gnays, blastomilonit, milonit şist ve bantlı milonit şistlerden oluşmaktadır.

Üşümezsoy (1982); Istranca Masifi kayalarını üç grup altında toplamıştır. 1) Kırklareli Grubu (kıtasal temel; Kırklareli Granitleri ve Kurudere Trondheimiti), 2) Istranca Grubu (kıta kenarı metamorfik kuşağı; Triyas-Jura yaşlı Demirköy Formasyonu, İkiztepeler Graniti ve Sivriler Tonaliti) ve 3) Istranca Batoliti (Demirköy, Dereköy ve Karacadağ Plütonitleri).

Aydın (1982); Dereköy-Kırklareli çevresindeki birimleri metamorfik kayaçlar ve magmatik kayaçlar olarak iki grupta ele almış, metamorfik kayaçları Karbonifer-Permiyen yaşlı "Amfibol Şistler", "Kırklareli Metagraniti", olası Triyas yaşlı "Fillonitler" ve "Kapaklı Formasyonu" olarak ayırmış; magmatik kayaçların ise gabro, diyorit, monzonit ve siyenitten oluştuğunu ifade etmiştir.

Umut ve diğ. (1983); Trakya havzasının Paleozoyik kayalarının yeşilşist fasiyesi ile amfibolit fasiyesi arasında metamorfize olduklarını açıklamışlardır. Bunların: a) masifin çekirdeğini oluşturan milonitik gnayslar ile geçişli pembemsi veya yeşilimsi renkli gnaysik granit, b) kataklastik dokulu, bantlı, yerel masif milonitik gnaystan oluştuğunu, Triyas'ın ise altta kuvarsitli, üstte mermer ve kalkşist mercekli şistlerden oluştuğunu belirtmişlerdir.

Turgut ve diğ. (1983); Trakya Havzası'nda Orta Eosen sonlarında başlayan transgresyonun Alt Oligosen başlarında havzanın hemen hemen tamamını kaplayarak Karadeniz havzasına kadar ulaştığını açıklamışlardır. Çalışmacılara göre, bu esnada havzanın daha hızlı çöken orta kısımlarında kaba taneli klastiklerden oluşan kalın fliş türü sedimanlar çökelirken, havzanın kenarlarında ve şelf alanlarında neritik karbonatlar ve küçük resifal fasiyesler çökelmiştir. Ayrıca Eosen-Alt Oligosen sedimantasyonunu aktif bir volkanizma izlemiştir. Oligosen sonu-Alt Miyosen başlarına kadar çökelme regresyonel bir ortama dönüşmüş bunun sonucunda kalın gölsel ve fluviyal fasiyesler gelişmiştir. Alt Miyosen başlarında havza tamamen yükselerek aşınma fazına maruz kalmış, Orta-Miyosen'de havza kuzey ve güney kıyılarında geniş çapta kırılma ve kıvrılmaların oluştuğu şiddetli bir tektonizmanın etkisi altına girmiş ve havza bugünkü halini almıştır.

Yeniyol (1987); Trakya Havzası güneyinde, Enez Bölgesinde (Edirne) Oligosen piroklastikler ve çökeller içerisindeki bentonit oluşumlarının jeolojisini, mineralojisini ve oluşumlarını incelemiş olup literatürde Enez bentonitleri olarak bilinen oluşumların kil minerallerinin andezitik piroklastiklerin volkanik camlarında devitrikasyon sonucu otijenik oluşumlar olarak geliştiğini rapor etmiştir.

Umut (1988); Kırklareli-C5 paftasının 1/100000 ölçekli jeoloji haritasını yayınlamış; Istranca Masifi kayalarını "Milonitik Gnays ve Şistler" ve Tersiyer

birimlerini "Kırklareli Formasyonu", "Pınarhisar Formasyonu", "Danişmen Formasyonu", "Çakıl Formasyonu", "Ergene Formasyonu", "Sinanlı Formasyonu", "Trakya Formasyonu" ve Kuvaterner'i "Karatepe Bazaltı" ve "Alüvyon" olarak ayırmış ve adlandırmıştır.

Sümengen ve Terlemez (1991); Güneybatı Trakya yöresi Eosen çökellerinin stratigrafisini ayrıntılı olarak incelemiş, formasyonların adlamalarını yapmış, formasyonları oluşturan kaya türlerinin çökelme ortamlarını belirlemiş ve formasyonların yaşlarını fosiller yardımıyla ayrıntılı olarak irdelemişlerdir. Bu çalışmada ilk defa "Koyunlimanı, Gaziköy, Kanlıbent ve Armuttepe Formasyonları" ayırtlanmış ve adlandırılmış, Keşan, Yenimuhacir ve Kanlıbent Formasyonları'nın daha önceki çalışmalarda Oligosen olarak tespit edilen yaşı Üst Eosen olarak tekrar belirlenmiş, Karaağaç Limanı Formasyonu'nun tabanında Alt Eosen yaşlı bir kireçtaşı yüzeylemesi saptanmış, Eosen içerisinde iki transgresyonun varlığı ortaya çıkarılmıştır.

Ercan (1992); Trakya'daki Orta-Üst Eosen'den Pliyosen'e kadar etkinliğini sürdüren Senozoyik volkanizmasını üç ana grupta toplamıştır. Bunlar; başlangıçta Üst Eosen-Alt Miyosen arasında kalkalkalen-yüksek potasyumlu kalkalkalen nitelikli ve çoğunlukla kabuksal köken ağırlıklı bir volkanizma, Üst Miyosen'de kabuk ve manto karışımı şoşonitik nitelikli melez bir volkanizma ve Pliyosen'de manto köken ağırlıklı ve alkali nitelikli volkanizmadır.

Okay ve Tansel (1992); Şarköy (Tekirdağ) kuzeyinde (Trakya) Üst Kretase ve Orta Paleosen yaşta pelajik foraminiferler içeren Orta Paleosen pelajik kireçtaşı bloklarının varlığını saptamışlardır. Bu oluşumların ofiyolitli melanj tarafından temsil edilen Pontid-içi okyanusunun Orta Paleosen'e kadar açık olduğunu işaret ettiğini ifade etmişlerdir.

İslamoğlu ve Taner (1995); Pınarhisar (Kırklareli) ve çevresinde İslambeyli Formasyonu, Kırklareli Kireçtaşı ve Pınarhisar Formasyonu'nda mollusk faunasına ait türler saptamışlardır. Yazarlar, Tersiyer çökellerinin en altını temsil eden İslambeyli Formasyonu'nun Erken Priaboniyen yaşında, resifal karbonatları temsil eden ve İslambeyli Formasyonu üzerine uyumlu olarak gelen Kırklareli Kireçtaşı'nın Geç Priaboniyen yaşında ve bunu uyumsuz olarak üzerleyen ve havza kenarı ve sığ deniz özelliğindeki Pınarhisar Formasyonu'nun ise Stampiyen yaşında olduğunu belirtmişlerdir. Pınarhisar Formasyonu üzerine uyumlu olarak devam eden Balıklı Seri'nin yaşının da yine Stampiyen olduğu sonucuna varmışlardır.

Koral (1997); Trakya Havzası'nın doğusunun Orta-Eosen'den Alt Oligosen'e kadar Batı Karadeniz fayının denetiminde gelişen ve yerel derin olup, resifler içeren sığ bir denizle kaplandığını, Alt Oligosen-Alt Miyosen'de etkili bir yükselme evresi geçirerek önce sığ deniz ve delta özelliği kazandığını ve daha sonra kara haline dönüştüğünü belirtmiştir.

Çağlayan ve Yurtsever (1998); Trakya'nın Burgaz-A3, Edirne-B2 ve B3, Burgaz-A4, Kırklareli-B4, Kırklareli-B5 ve B6 ve Kırklareli-C6 paftalarının 1/100000 ölçekli jeoloji haritalarını yayınlamış, kaya birimlerinin ayrıntılı jeolojik incelemesini yapmış ve litostratigrafi birimlerinin adlamalarını literatüre kazandırmışlardır.

Ercan ve diğ. (1998); Marmara denizi çevresindeki Tersiyer volkanizmasının özelliklerini incelemiş Üst Kretase'de başlayıp Üst Miyosen sonlarına kadar aralıklı olarak devam eden volkanizmayı beş farklı evreye ayırtlamışlardır.

Yılmaz ve Polat (1998); Trakya volkanizmasının jeolojisi ve evrimini incelemişler, Trakya baseninin Senozoyik boyunca açılma deformasyonu sonucu gelişmiş kuzeygüney yönlü sıkışma rejimi altında kaldığını ve bu tektonizma sonucu iki farklı volkanizma ürünü ortaya çıktığını ifade etmişlerdir. Bunlar: Geç Eosen-Erken Miyosen yaşlı yüksek K içerikli kalkalkalen andezitler ve Geç Miyosen-Kuvaterner yaşlı bazanit ve alkali-olivinli bazaltlardır.

Çağlayan (2002); Burgaz, Edirne ve Kırklareli paftalarının 1/250000 ölçekli haritalarını yayınlamış, kaya birimlerinin ayrıntılı jeolojik incelemesini ve litostratigrafi birimlerinin adlamalarını yapmışlardır.

Okay ve Yurtsever (2006); MTA Genel Müdürlüğü Stratigrafi Komitesi'nin yürüttüğü çalışmada, Istranca Masifi litostratigrafi birimlerinde birlikteliği sağlamak amacıyla önceki çalışmalardan da yararlanarak bir adlama sistematiği sunmuşlardır.

Orhun (2006); İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı çerçevesinde tamamladığı "Lalapaşa (Edirne) bentonitlerin malzeme özelliklerinin incelenmesi ve rutubet kontrolünde kullanılabilirliğinin araştırılması" adlı yüksek lisans tez çalışmasında Lalapaşa bentonitlerinin farklı sektörlerde kullanılabilirliğini ve nem giderme yeteneklerini ortaya koymuştur.

Siyako (2006); Trakya havzasında Yenimuhacir Grubu'nu oluşturan sistemin, delta önü ve delta düzlüğü ortamlarını temsil eden ve Uzunköprü güneylerinden başlayarak Keşan, Malkara, Tekirdağ, Marmara Ereğlisi ve Büyükçekmece'ye kadar devam eden linyitli kumtaşlarının Osmancık ve Danişmen Formasyonları'nın karşılığı olduğunu belirtmiştir.

Albayrak ve diğ. (2007); Keşan-Enez arasındaki zeolit içeren birimlerin mineralojik özelliklerini incelemiş, bu birimlerin zeolit minerallerinden mordenit, analsim, dahiyardit, natrolit, hoylandit ve klinoptilolit içerdiğini belirlemişlerdir.

Chimeddorj (2007); İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı çerçevesinde tamamladığı "Farklı bentonitlerin nem alıcı (desikant) özelliklerinin belirlenmesi" başlıklı yüksek lisans tez çalışmasında Edirne, İstanbul, Çorum-Çankırı ve Tokat bölgelerine ait bentonitlerin endüstriyel bazı özelliklerini ortaya koyarak desikant kil üretiminde kullanılabilirliliğini araştırmıştır.

Varol ve diğ. (2007) ve (2009); Trakya'da geniş yayılım gösteren Soğucak Formasyonu'nun Erken-Orta Eosen-Erken Oligosen aralığındaki transgresyon sonucu şelf ortamında depolanmış ve eski topoğrafyadan, kıyı morfolojisinden ve deniz hareketlerinden etkilenmiş, resif-kıyı karışımı karbonatlar olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmacılar, Soğucak Formasyonu'nun Trakya havzasının güneydoğusunda Orta-Geç Eosen, kuzeydoğusunda ise Geç Eosen-Orta Oligosen aralığında çökeldiğini ve formasyonun en alttaki Erken Eosen çökellerinin ise sadece Bozcaada'da yüzeylemiş ve de Fıçıtepe Formasyonu ile geçişli olduğunu açıklamışlardır.

Çinku (2006); İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı çerçevesinde tamamladığı "Aktivasyon yöntemleri ile bentonitten su bazlı kıvamlaştırıcı üretiminin araştırılması" başlıklı doktora tez çalışmasında Ankara, Çankırı, Tokat, Edirne ve İstanbul bentonitlerinin bazı deneysel-teknolojik özelliklerini ortaya koymuştur.

Okay ve diğ. (2010); Istranca Masifi kaya birimleri üzerine yaş verileri açıklamışlardır. Masifin gnays ve granitlerinden alınan zirkon yaşları ile yüksek metamorfizma derecesini ve plütonizmayı Erken Permiyen (271 my) olarak vermişlerdir. Çalışmacılara göre Geç Jura-Erken Kretase döneminde temel ve örtü, muhtemelen kıta çarpışması nedeniyle deforme olmuş ve yeşilşist fasiyesinde

metamorfizmaya uğramıştır. Metagranitlerin Rb-Sr biotit tüm kaya yaşları (155 my) ise bölgesel metamorfizma yaşını Geç Jura olarak işaret etmiştir.

Less ve diğ. (2011); Trakya Havzası'nın kuzeyinde Eosen yaşlı, sığ-denizel Soğucak Formasyonu'na ait bazı kesitlerde ve Oligosen yaşlı Ceylan Formasyonu'na ait bir kesitte iri bentik foraminiferlerin (başlıca nummulitidler ve orthophragminidler) biyometrik özelliklerini irdelemişlerdir. Soğucak Formasyonu'nu coğrafi değişken olarak Bartoniyen-Priaboniyen aralığında vermişlerdir.

Natal'in ve diğ. (2012); Istranca Masifi'nin temel ve örtü serisini tariflemişlerdir. Masifin metamorfik alt grubunun özetle, farklı gnays ve şistlerden oluşan bir Paleozoyik temel ile bunları kesen metagranitlerden ve örtünün Triyas yaşlı metasedimanterlerden meydana geldiğini açıklamışlardır.



2. BÖLGESEL JEOLOJİ

2.1 Giriş

Çalışma alanlarının bulunduğu bölge KB Trakya'da (KB Türkiye) yer alır. Kuzeyde, coğrafi anlamda "Yıldız Dağları" ve jeolojik anlamda ise "Istranca Masifi" (IM) olarak bilinen kaya grupları ile güneyde, coğrafi anlamda "Trakya Havzası" ve jeolojik anlamda ise "Trakya Tersiyer Havzası" (TTH) olarak bilinen kaya birimlerinin sınırındadır.

2.2 Istranca Masifi (IM)

Türkiye sınırları içerisinde, batıda Tunca Nehri, kuzeyde Bulgaristan ve doğuda Karadeniz ile sınırlı olan IM'nin Tunca ile Çatalca arasında uzunluğu 200 km, ortalama genişliği ise 20 km'dir. Masifin TTH ile olan güney sınırı Lalapaşa-Kırklareli-Vize-Saray-Çatalca yakınlarından geçer. IM'de ilk ayrıntılı çalışmayı Pamir ve Baykal (1947) yapmış, kaya birimlerini "Metamorfitler" ve "Fosilli Formasyonlar" olarak ikiye ayırmışlardır. Metamorfitleri, "Kırklareli Gnaysları", "Fatmakaya Gnaysları", "Fillatlar-Kuvarsitler-Mikaşistler ve Mermerler" olarak, fosilli formasyonları ise "Kretase" ve "Tersiyer" olarak adlandırmışlardır. Batısındaki Rodop Masifi ile doğusundaki İstanbul Paleozoyik Grubu arasında bir geçiş zonu oluşturan IM, özetle; Paleozoik metamorfik bir temel ve bunları kesen meta-magmatikler ile Triyas-Jura yaşlı meta-sedimanter bir örtüden ve bunlar üzerinde de Kretase yaşlı volkanosedimanterler ve bunları kesen magmatiklerden oluşur (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Okay ve diğ., 2001; Okay ve Yurtsever, 2006; Natal'in ve diğ., 2012; Şekil 2.1). Çalışmacılara göre temel, Çatalca (İstanbul)'dan Bulgaristan'a kadar mostra veren yeşilşist (yüksek) ve amfibolit fasiyesinde metamorfizma geçirmiş Permiyen öncesi metamorfik kayalar ve bu kayaları kesen Üst Paleozoyik (Permiyen) yaşlı granitik Plütonlardır ve bu temel üzerinde uyumsuzlukla Triyas-Jura yaşlı, düşük metamorfizmalı metasedimanter kayalar bulunur. Tüm bu birimler ise Senomaniyen (Kretase) ile başlayan volkanosedimanter bir istif ile uyumsuzlukla örtülmekte ve Üst Kretase yaşlı sokulum kayaları tarafından kesilmektedir.

IM'nin Permiyen öncesi kayaları Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından "Tekedere Grubu" ve Okay ve Yurtsever (2006) tarafından "Tekedere Formasyonu" adı altında derlenmiştir. Bu grup (formasyon), üst yeşilşist-amfibolit fasiyesinde metamorfizma geçirmiş başlıca gnays ve şistlerden oluşan "Yassıgeçit Formasyonu"ndan meydana gelmiştir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002; Okay ve Yurtsever, 2006). Çalışmacılara göre, Yassıgeçit Formasyonu Tekedere Grubu içinde merceksel olarak yer alır; başlıca amfibol-biotit-granat şistlerden oluşur ve amfibolit fasiyesinde metamorfizma geçirmiş olup, "granat + stavrolit + biyotit + disten + muskovit + kuvars" parajenezindedir. Yassıgeçit Formasyonu'nun şisti yapıdaki bol granatlı kesimleri "Çalıdere Granatlı Şist Üyesi" olarak adlanmıştır. Yine, formasyonun bir üyesi olan "Hacıdanişment Kalkşist Üyesi" ise kalkşist ve yerel mermer seviyeleri içerir. Formasyonu "Muhittinbaba Gnays Üyesi" iri-çok iri, plajioklaz gözlü biyotitli gnayslardan oluşur. Nihayet, Yassıgeçit Formasyonu içinde bir üye oluşturan "Karaçoban Amfibolit Üyesi" de yerel granat içeren koyu yeşil, siyahımsı yeşil renkli amfibolitlerden oluşur.

Bu temel metamorfitler Üst Paleozoyik (Permiyen) yaşlı granitoyidler ile kesilmiştir. Granitoyidler "Kırklareli Grubu" genel başlığında; "Şeytandere Metagraniti", "Kızılağaç Metagraniti", "Yörükbayır Metagraniti", "Üsküp Metagraniti", "Kula Metagraniti", "Hamzabeyli Metagraniti", "Sivriler Metagraniti", "Aydıntepe Metagraniti" ve "Çatmaköy Formasyonu" adı altında ayırtlanmışlardır (Üşümezsoy, 1982; Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Okay ve diğ., 2001; Çağlayan, 2002; Okay ve Yurtsever, 2006). Ancak, Hamzabeyli Metagraniti Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından Tekedere Grubu içinde verilmiştir.

Temel kayalarına göre daha düşük derecede metamorfizma geçiren ve temel üzerine uyumsuzlukla gelen Alt Mesozoyik yaşlı metaçakıltaşı, metakumtaşı, fillat, kalkşist ve yerel dolomitik rekristalize kireçtaşı ile mermerden oluşan metasedimanter örtü üç ana grupta toplanmıştır (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002; Okay ve Yurtsever, 2006). En altta kaba kırıntılılardan oluşan "Kocabayır Grubu" yer alır (grubun üyeleri: "Evciler Gnaysı", "Koruköy Gnaysı", Elmacık Metakumtaşı", "Caferintaşları Metaçakıltaşı Üyesi", "Şermat Kuvarsiti", "Çiftlik Kuvarsşisti" ve "Rampana Kuvarsşisti"). Bu grup üzerinde ince taneli metaklastik kayalardan oluşan

"Mahya Grubu" gelir (grubun üyeleri: "Terzidere Formasyonu", "Balaban Formasyonu", "Taştepe Kalkşisti", "Serves Formasyonu", "Nişantaşı Metakumtaşı", "Kumluköy Metakumtaşı" ve "Mustafa İskelesi Formasyonu"). Nihayet bunlar üzerinde karbonatlardan oluşmuş "Dolapdere Grubu" yer alır (grubun üyeleri: "Çukurpınar Kalkşisti", "Keltepe Formasyonu", "Kapaklı Dolomiti" ve "Karlık Mermeri").

Tüm bu birimler ise Alt Kretase'de sığ özellikteki, ada yayı kökenli, granitikgranodiyoritik bileşimli sokulum kayaları ("Demirköy Granitoyidi", "Dereköy Formasyonu", "Karayokuş Şisti") tarafından kesilir ve bu sokulumların üzerine ise Üst Kretase yaşlı ve altta kırıntılılardan üstte ise bazaltik tüf ve aglomeralardan oluşan volkanosedimanter "İğneada Grubu" çökelmiştir. Bu grubun üyeleri: "Sislioba Kumtaşı", "Avcılar Çakıltaşı Üyesi", "Kadembaba Formasyonu", "Rezve Formasyonu", "Limanköy Formasyonu" ve "Beğendik Tüf Üyesi" dir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002; Okay ve Yurtsever, 2006). IM'nin güney kenarında Kretase kayaları gözlenmez ve Trakya Tersiyer Havzası'na ait Eosen birimler doğrudan metamorfitlerin üzerine uyumsuzlukla yer alır. Diğer taraftan, Trakya Havzası'nın güney kesiminde çok kısıtlı alanlarda mostra veren Üst Kretase-Paleosen yaşlı birimler de "Çetmi Ofiyolit Melanjı", "Sakarkaya Kireçtaşı Üyesi", "Elliayak Eklojit Üyesi" ve "Lört Kireçtaşı" olarak adlandırılmışlardırlar (Okay ve Yurtsever, 2006).

Çeşitli çalışmacıların sonuçlarına göre, IM'nin metamorfik temel ve örtüsünün metagranit, gnays, amfibolit şist, muskovit-serisit-şist, şeyl-sleyt, mermer-kalkşist, şist-fillit-arduvaz kaya topluluklarından oluştuğu söylenebilir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Okay ve diğ., 2001; Okay ve Yurtsever, 2006; Natal'in ve diğ., 2012). Okay ve diğ. (2001)'e göre, Balkanlardaki Orta-Mesozoyik orojenik kuşak olan IM'nin Kırklareli Grubu metagranitlerinden alınan ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb zirkon yaşları yüksek metamorfizma derecesini ve plütonizmayı Erken Permiyen (271 my) ve Geç Karbonifer-Erken Permiyen (309 my) olarak vermiştir. Geç Varisken bu temel, kıtasal sığ deniz karakterde, Erken Triyas-Orta Jura yaşlı örtü seri tarafından uyumsuz olarak üzerlenmiştir. Çalışmacılara göre, Geç Jura-Erken Kretase döneminde temel ve örtü, muhtemelen kıta çarpışması nedeniyle deforme olmuş ve yeşilşist fasiyesinde metamorfizmaya uğramıştır. Aydın (1974), Kırklareli

metagranitinin biotitlerinde başkalaşım yaşını K/Ar metodu ile 149-155 my (Geç Jura) olarak vermektedir.



Şekil 2.1 : Kuzey Trakya'da Istranca Masifi'nin tektonik birlikleri ve kaya birimlerini gösteren harita (Okay ve diğ., 2001'den alınmıştır).

2.3 Trakya Tersiyer Havzası (TTH)

TTH coğrafi olarak Türkiye, Yunanistan ve Bulgaristan sınırları içerisinde KD-GB uzanımlı olarak yer alır. Havza kuzeyden Istranca (Türkiye ve Bulgaristan), batıdan Rodop Masifi (Bulgaristan ve Yunanistan) ve güneyden Menderes (Türkiye) Masifleri ile çevrilidir. Trakya Havzası İç-Pontid dalma-batma kuşağında (*Intra-Pontide suture zone*) bir yay önü havza (*fore arc basin*) görünümündedir (Görür ve Okay, 1996). Bu kuşak, Neo-Tetis okyanus levhasının kuzey kısmının Geç Kretase-Erken Tersiyer sürecinde, Istranca ve Sakarya parçalarının çarpışmasını takip ederek kuzeye doğru dalması sonucunda gelişmiştir (Şengör ve Yılmaz, 1981; Yılmaz ve diğ., 1997; Okay ve Tüysüz, 1999). Bu genel tanımlamaya karşın, TTH'nın kökeni hakkında farklı görüşler vardır. Bu görüşler şu ana başlıklarda derlenebilir: a) TTH, İç-Pontid Okyanusu'nun kapanmasını takip eden Orta Eosen-Geç Oligosen sürecinde K-G doğrultulu genişleme tektoniği etkisinde oluşmuştur (Turgut ve diğ., 1983; 1991). b) TTH, Orta Eosen-Oligosen sürecinde oluşmuş bir yay-önü havzadır (Görür ve Okay 1996). c) TTH, Eosen-Oligosen sürecinin sonunda meydana gelmiş bir ramp havzadır (Yılmaz ve diğ., 1997; Yılmaz ve Polat, 1998). d) TTH, Trakya-Eskişehir burulma fayı ile kontrollü transtansiyonal bir havzadır (Yaltırak ve Alpar, 2002).

Bölgesel ölçekte TTH'nın temelini; 1) Istranca-Rodop Masifi'ne ait başkalaşım kayaları, 2) İstanbul-Paleozoyik ve Kocaeli-Triyas sedimanterleri, 3) Üst Kretase magmatit ve volkanitleri, 4) Üst Kretase-Paleosen ofiyolitli karmaşığı ve 5) Sakarya Kıtası litolojileri oluşturmaktadır. TTH'ında bugüne kadar tektonik, genel jeolojistratigrafi konularında çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kemper, 1961; Holmes, 1966; Keskin, 1966, 1971 ve 1974; Koop ve diğ., 1969; Turgut ve diğ., 1983; Umut ve diğ., 1983 ve 1984; Perinçek, 1987; Kasar, 1987; Siyako ve diğ., 1989; Turgut ve diğ., 1991; Sümengen ve Terlemez, 1991; Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002; Siyako, 2006; Less ve diğ., 2011). Havzanın Tersiyer birimleri, alttan üste doğru, Siyako ve diğ. (1989) ve Siyako (2006) tarafından şu şekilde sıralanmıştır: Gaziköy Formasyonu" / "Keşan Grubu" / "Hamitabat Formasyonu" / "Mecidiye Formasyonu" / "Soğucak Formasyonu" / "Ceylan Formasyonu" / "Gazhanedere ve Kirazlı Formasyonları" / "Enez Formasyonu" / "Ergene Grubu" (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Trakya Tersiyer Havzası'nın genelleştirilmiş jeoloji haritası (Siyako, 2006).

TTH'nın başlangıçtan (Eosen) Kuvaterner'e kadar olan gelişimi Ünal (1967), Doust ve Arıkan (1974), Keskin (1974), Turgut ve diğ. (1983 ve 1991), Siyako ve diğ.

(1989) ve Siyako (2005 ve 2006)'dan alıntı olarak şu şekilde özetlenebilir: TTH'nın sedimantasyonu Orta Eosen'de transgresif olarak başlar ve Oligosen'e kadar transgresif olarak devam eder. Başlangıçta (Orta Eosen), güneybatıdan kuzey ve kuzeydoğu yönünde gelisen transgresif dönem küçük bir denizel koridordu ve ortam hareketsizdi. Bu dönemde, ince kırıntılı kayaçlardan oluşan yarı kapalı havza ürünü fasiyesler çökelmiştir. Transgresyonun olgunlaşma döneminde havzaya bol miktarda kırıntılı malzeme gelmiştir. Bu esnada havza içinde yer alan paleo yükselimler ve basamak faylar nedeniyle hızlı bir çökme meydana gelmiştir. Havzanın daha hızlı çöken orta kısımlarında, Geç Eosen sonlarında ince ve kaba taneli kırıntılardan oluşan kalın fliş türü tortullar çökelirken, havzanın kenarlarında ve şelf alanlarında neritik karbonatlar ve küçük resifal fasiyesler çökelmiştir. Basamak faylar, havzanın dolması esnasında yerel büyüme faylarına dönüşmüşlerdir. Geç Eosen'de fay zonu boyunca hareketin fazla olması hem basenin hızlı bir şekilde çökmesine hem de yaygın bir volkanik aktivitenin meydana gelmesine sebep olmuştur. Transgresyonun güneybatıdan başladığı ve kuzey-kuzeydoğu yönünde geliştiğini kanıtlayan diğer bir gözlem şudur ki, havzanın güneyinde Orta-Geç Eosen yaşı veren resifler, kuzeyde Geç Eosen-Erken Oligosen yaşı vermektedir. Bu resifler, çoğunlukla kırmızı alg, mercan ve orbitoid foraminiferlerinin oluşturduğu yama resifleridir.

Erken-Orta Eosen dönemine ait olan tortullar TTH'nda çok kısıtlı bölgelerde mostra verirler. Gelibolu Yarımadası'nda Geç Kretase-Paleosen ofiyolitli karmaşığının üstünde ve Orta Eosen kireçtaşlarının altında, Erken-Orta Eosen yaşta 200 m kalınlıkta kırıntılı bir istif bulunur ("Karaağaç Formasyonu"). Bu birim dereceli olarak akarsu ortamına ait fasiyeslerden oluşan ve delta düzlüğünü temsil eden, kalınlığı 1000 m'ye kadar çıkan "Fıçıtepe Formasyonu" ile örtülüdür. Güney Trakya'da mostra veren, derin denizel şeyllerden oluşan ve görünür kalınlığı 600 m'ye kadar çıkan "Gaziköy Formasyonu" ile türbiditik fasiyesteki "Keşan Formasyonu" alt kesimleri Gelibolu Yarımadası'ndaki litolojilerin yanal eşitidir. Tüm bu birimlerin Kuzey Trakya'daki eşdeğeri ise "Hamitabat Formasyonu" olup, açılan petrol kuyularından adlanmış olup, herhangi bir mostrası yoktur. 3000 m kadar kalınlığı olduğu tahmin edilen bu formasyon güneyde tanımlanmış tüm formasyonların fasiyeslerini kapsamaktadır.

Orta Eosen'de transgresyonla başlayan dönemde ilk çökelenler "Koyunbaba Formasyonu" ve "Soğucak Formasyonu" dur (Holmes, 1966). Kalınlığı 400 m'ye
kadar ulaşan neritik fasiyesteki Soğucak Formasyonu'nun (Soğucak Kireçtaşı / Kırklareli Kireçtaşı) yaşı transgresif aşma nedeniyle Orta Eosen'den Erken Oligosen'e kadar çıkar. Daha sonra, bu birimle yanal geçişli, derin denizel fasiyesteki Geç Eosen yaşlı "Keşan Formasyonu" ve "Ceylan Formasyonu" çökelmiştir. Kalınlığı 1000 m olan Ceylan Formasyonu pelajik şeyller, marn, türbiditik kumtaşları ve tüflerden oluşur.

Keşan Formasyonu'nun üst seviyeleri ile bununla yanal geçişli olan Ceylan Formasyonu'nun çökeliminden sonra havzada, "Yenimuhacir Grubu" adı verilen delta sistemi gelişmeye başlar. Bu sistemin ilk birimi olan "Mezardere Formasyonu", prodelta fasiyesindeki 500-2500 m kalınlıktaki şeyl ve marn ardalanmasından oluşur ve yaşı Geç Eosen-Erken Oligosen'dir. Asıl litolojilerinin yanı sıra, tüf ve kumtaşı katkılarını da içerir. Kumtaşlarının yoğun olduğu kesimlerine ise "Teslimköy Kumtaşı Üyesi" adı verilir.

Erken Oligosen'in sonlarına doğru havzada transgresif olgunlaşma dönemi sona ermiş; genel bir regresif çökelme ortamı başlamış ve buna paralel hızlı çökme ve çökelme sona ermiş; tektonizma da etkisini yitirmiştir. Bu ortam Oligosen sonu Erken Miyosen başlarına kadar devam etmiş, kalın gölsel ve akarsu ortamına ait fasiyesler gelişmiştir. Geç Oligosen sonları ile Erken Miyosen başlarında havza tümüyle yükselerek etkin bir aşınma fazına maruz kalmış; Orta Miyosen başlarından itibaren de havza şiddetli tektonizmanın etkisi altına girmiştir. Bu tektonizma sonucu, havzanın kuzey ve güney kıyılarında geniş çapta kıvrılma ve kırılmalar oluşmuş, özellikle güneyde Kuzey Anadolu Fayı'nın devamı olan bir fay zonu oluşmuştur. Daha çok sıkışma kuvvetlerin etkin olduğu bu tektonik zonda topoğrafik görünümü değiştiren büyük kıvrılma ve kırılma yapıları oluşmuştur. Havzanın kuzey ve güney kenarlarında sıkısma hareketleri oluşturan bu Orta Miyosen tektonizmasının Miyosen boyunca devam ettiği büyük bir olasılıktır. Bu arada havzanın güneybatı ucundaki denizel ortamlarda kırıntılı çökelme sürmüş, Geç Miyosen sonlarında havzanın büyük kesimi karasal ortama dönüşmüştür. Konglomera, kiltaşı ve kömürlerden oluşan kalın bir istif bütün Miyosen öncesi birimlerinin üzerine uyumsuz olarak çökelmiştir. Pliyosen ve daha sonrası genç tektonik hareketlerle ise havza bugünkü görünümünü kazanmıştır.

Trakya Bölgesinde, üste doğru irileşen regresif bir istifteki Oligosen yaşlı, 200-600 m kalınlıktaki ve delta önü fasiyesindeki başlıca kumtaşı-şeyl ve kısmen kireçtaşı-tüf

litolojileri "Osmancık Formasyonu" olarak adlandırılır. Gelibolu Yarımadası ve Gökçeada'da, Yenimuhacir Grubu'nun oluşturduğu delta sistemini tamamlayan son birime "Danişmen Formasyonu"nun "Armutburnu Üyesi" ismi verilir ve kalınlığı 300-450 m olan bu birim, kırmızımsı renkli çamurtaşı, kumtaşı ve çakıltaşlarından oluşur. Güney alanlarda Armutburnu Formasyonu'nun çökelimi devam ederken, Trakya ortalarında göl, bataklık ve akarsu ortamlarında yaşı Oligosen'den Erken Miyosen'e kadar çıkan "Danişmen Formasyonu" çökelmiştir. Formasyon kiltaşı, şeyl, miltaşı ve kumtaşlarının yanı sıra kalın linyit ve tüf katkıları da içerir. Havza ortalarına doğru kalınlığı 1500 m'ye kadar çıkar, fakat üstten aşındırılmış olduğu için asıl çökelen miktar daha fazla olmalıdır. İstranca eteklerinde diğer bölgelerde görülmeyen fasiyesler de gelişmiştir. Bunlar muhtemelen Danisment Formasyonu'nun kenar fasiyesleridir ve bu formasyonun üyesi olarak bilinirler. Bunlar, altta kırıntılı kayaçlar olarak "Taşlısekban Üyesi" ve bunun üzerine gelen ve büyük ölçüde congeria yığışımları olan "Pınarhisar Üyesi" dir. İki üyenin toplam kalınlığı 50 m'ye ulaşmaktadır.

Orta-Geç Miyosen dönemindeki birimler "Ergene Grubu" adı altında toplanmışlardır. Bu grubun en altında akarsu ortamı ürünü olan alacalı çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı ve seyrek- ince kireçtaşı seviyelerinden oluşan 50-500 m kalınlıkta "Gazhanedere Formasyonu" bulunur. Bu birimin üzerine dereceli olarak, sahil yakını ortamlarda çökelmiş olan "Kirazlı Formasyonu" gelir. Kalınlığı 100-400 m olan birim, sarımsıboz renkli, yumuşak ve seyrek şeyl katkılı kumtaşlarından oluşur. Havzanın dönemsel karasallaşması sonucunda ise yerel kömür seviyeli kiltaşı-killi kireçtaşlarından oluşan 50-200 m kalınlıktaki "Çamrakdere Formasyonu" gelişmiştir. Geç Miyosen istifinin en üstünde denizel-gölsel ortamda çökelmiş kırıntılı kayaçlar ve oolitik kirectaslarından oluşan 200 m kalınlıklı "Alçıtepe Formasyonu" bulunur ve bu formasyon Gazhanedere, Kirazlı ve Çamrakdere Formasyonları ile yanal ve düşey geçişlidir. Pliyosen yaşlı birimler ise Trakya ve Gelibolu Yarımadası'nda "Trakya Formasyonu" ile Biga Yarımadası'nda ise "Bayramiç Formasyonu" olarak adlandırılır ve akarsu ortamına ait kırıntılı kayaçlardan oluşur. Kalınlığı 500 m'ye kadar çıkmakta olup, akarsu ürünü olan bu birimlerin arasında gölsel karbonatlar da gözlenir.

Diğer taraftan, TTH'nın volkanikleri iki fazlıdır ve ilk faz (Geç Eosen-Erken Miyosen) KB Anadolu'nun K-G genişleme rejimi ile ilgilidir (Genç, 1998; Yılmaz

ve Polat, 1998). Trakya bölgesinde bu faz, TTH'nın Eosen sedimanterlerinin depolanması ile eş zamanlı gelişmiş olup, kalk-alkalin dasitik ve andezitik tüfler klastiklerle ardalanmalı veya çimentolu olarak bulunurlar (Ercan, 1992; Ercan ve diğ., 1998; Yılmaz ve Polat, 1998). Bu fazın en yoğun döneminde, Geç Oligosen-Orta Miyosen sürecinde Biga Yarımadası ve Güneybatı Trakya'da yaygın bir kalkalkalen volkanizma görülür. Aynı zaman aralığında bunlarla geçişli ufak göl havzaları da gelişmiştir. Güneybatı Trakya'da mostra veren volkanitler "Hisarlıdağ Volkanitleri", Biga Yarımadası'ndakiler ise "Ezine Volkanitleri" olarak anılır. İkinci volkanik faz ise Geç Miyosen'de başlamış olup, manto ksenolitleri de içeren alkalin bazaltik lavlar meydana gelmiştir (Ercan, 1992; Yılmaz ve Polat, 1998; Esenli ve Genç, 2005).

TTH, kuzey kenarda uyumsuz olarak IM'nin üzerindedir. Havzanın IM ile olan kuzey-kuzeybatı sınırında, Tersiyer sedimanterlerin en alt-ilk grubu büyük ölçüde Istranca Masifi'nin metamorfiklerinin parçalarından (klastiklerinden) ve kısmen de bölgedeki ilk volkanik fazın piroklastiklerinden meydana gelmiştir. Bu çökeller Keskin (1966) adlamasına göre "İslambeyli Formasyonu" olarak bilinir. Formasyon IM'nin eteklerinde belirli dar alanlarda yüzlek vermiştir. Oldukça ince bir istiftir ve birçok alanda gözlenmez; kalınlığı kuzey Trakya'nın farklı lokasyonları için 2-160 m arası olarak farklı çalışmacılar tarafından rapor edilmiştir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002). Çağlayan (2002) İslambeyli Formasyonu'nu Eosen başlığı altında "kumlu killi kireçtaşı, kumtaşı, marn" olarak vermiştir (Şekil 2.3). Formasyonun silisiklastiklerle ardalı tüfik seviyeleri ise Lalapaşa Bölgesi'ndeki yüzeylemeler için rapor edilmiştir (Umut ve diğ., 1984). İslambeyli Formasyonu'nun güney Trakya'daki eşdeğer çökelleri daha kalın bir istif ve birden fazla formasyon olarak da düşünülebilir. Kemper (1961), "taban selintisi" ve "tabakalı taban istifi" olarak iki kısımda özetlediği İslambeyli Formasyonu'nun eşdeğerinin, Keşan Formasyonu'nun alt kırıntılılar üyesi olduğunu söylemiştir. Keskin (1974) ve Kasar ve Eren (1986) ise İslambeyli Formasyonu'nun eşdeğeri birimleri Koyunbaba Formasyonu olarak tanımlamışlar ve adlandırmışlardır.

Kuzey Trakya'da, Trakya Tersiyer Havzası'nın kuzey kenarında, İslambeyli Formasyonu üzerine dereceli geçişli olarak resifal kireçtaşları (Kırklareli Kireçtaşı) gelir. Kırklareli Kireçtaşı bu bölgedeki birçok kesimde, İslambeyli Formasyonu olmaksızın, doğrudan Istranca Masifi üzerindedir. Kuzeybatı Trakya'da, EdirneKırklareli (Lalapaşa-Pınarhisar) arasındaki bölgede Kırklareli Kireçtaşı üzerine uyumsuzlukla Oligosen yaşlı çökeller gelmektedir. Bu çökeller ise Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından Pınarhisar, Süloğlu ve Çakıl Formasyonları adı altında verilmişlerdir. Edirne-Lalapaşa arasındaki bölgede, Oligosen üzerinde ise uyumsuzlukla Miyosen ve Pliyosen yaşlı Ergene ve Trakya formasyonları yer almaktadır.





Şekil 2.3 : Kuzey Trakya'da Istranca Masifi ve Tersiyer Havzası kaya birimlerinin Edirne-Lalapaşa (a) ve Kırklareli-Pınarhisar (b) alanlarındaki yayılımı (Çağlayan, 2002; 1/250000 ölçekli jeoloji haritasından değiştirilmiştir). İslambeyli Formasyonu "kumlu killi kireçtaşı, kumtaşı, marn" olarak adlanmıştır.



3. ÇALIŞMA ALANLARININ JEOLOJİSİ VE PETROGRAFİSİ

Çalışma alanlarında (Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar Alanları) Paleozoyik yaşlı Istranca Masifi ve Trakya Tersiyer Havzası'nın bazı formasyonları yer alır (Şekil 3.1 ve Şekil, 3.2; Ek-1 ve Ek-2: 1/25000 Ölçekli Jeoloji Haritaları). Temeli oluşturan masif üzerine uyumsuzlukla Eosen-İslambeyli Formasyonu gelir ve bu formasyon uyumlu-dereceli geçişli olarak Eosen-Kırklareli Kireçtaşı'na geçer. Kireçtaşları üzerinde uyumsuzlukla Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Oligosen-Pınarhisar ve -Süloğlu Formasyonları, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise sadece Pınarhisar Formasyonu bulunur. Daha üstte uyumsuz olarak Pliyosen-Trakya Formasyonu ve nihayet uyumsuzlukla Kuvaterner-alüvyon yer alır (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4). Istranca Masifi'nin bazı kaya birimleri çalışma alanlarının kuzeyinde yayılım gösterirler. Çağlayan ve Yurtsever (1998) adlamasına göre, Edirne-Lalapaşa Alanı içerisinde Tekedere Grubu ile Kırklareli Grubu kaya birimleri ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise sadece Kırklareli Grubu yer alır.

Bentonit oluşumlarını da içeren İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Çömlekakpınar-Lalapaşa-Sinanköy civarında, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise Çayırdere-Akören-İslambeyli hattı ile İslambeyli-Poyralı arasında yüzlek vermektedir. Keskin (1966) tarafından "İslambeyli Formasyonu" olarak adlandırılan çökeller çakıltaşı ve kumtaşı birimleri ile başlayıp üstte kumlu-killi kireçtaşı birimine dönüşür. İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Kırklareli arasındaki özellikleri Çağlayan ve Yurtsever (1998) ve Çağlayan (2002) tarafından tanımlanmıştır. Çalışmacılara göre kalınlığı birkaç metre ile 100 m arasında değişebilen formasyon temel kayalardan türemiş ve yanal değişimlidir ve tabanda boyutları 50 cm ve üzerine kadar değişen, köşeli-yarı köşeli, kötü boylanmalı, tutturulmamış-az tutturulmuş blok-çakıl-kumdan (hızlı transgresyon) ve bunun üzerinde yarı yuvarlakyarı köşeli, orta-kötü boylanmalı, kavkı içeren tutturulmuş kumtaşı, kiltaşı, marn ve kireçtaşı ve en üstte karbonatça zengin kumtaşları ve kireçtaşlarından oluşur.



Şekil 3.1 : Edirne-Lalapaşa Alanı jeoloji haritası.



Şekil 3.2 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı jeoloji haritası.



Şekil 3.3 : Edirne-Lalapaşa Alanı litostratigrafik dikme kesiti.



Şekil 3.4 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı litostratigrafik dikme kesiti.

Öte yandan, yerel olarak sadece kuvars kumu (kuvarsit kökenli) ve feldspat/mika kumu (şist kökenli) şeklinde çökel seviyeleri veya cepleri de yine çalışmacılar tarafından bildirilmiştir. Ayrıca, Lalapaşa çevresinde yerel olarak volkanik malzemenin özellikle de marn ara katkılı tüfitlerin de bulunduğu Umut ve diğ. (1984) tarafından rapor edilmiştir. Siyako ve diğ. (2006), İslambeyli Formasyonu'nu "Koyunbaba Formasyonu" adı altında vermişler ve istifin yer yer marn, kil, kireçtaşı ve temele ait büyük bloklar içeren çakıltaşı ile kumtaşlarından oluştuğunu açıklamışlardır.

İslambeyli Formasyonu üzerine gelen resifal kireçtaşları Keskin (1966) tarafından "Kırklareli Kireçtaşı" olarak adlanmıştır. Kırklareli Kireçtaşı iki çalışma alanında da geniş yayılımlıdır. İslambeyli Formasyonu, üst seviyelerinde belirgin karbonat zenginleşmesi gösterir ve dereceli olarak Kırklareli Kireçtaşı'na geçer. Kırklareli Kireçtaşı'nın alt seviyeleri ise belirgin olarak kumlu-killi karakterdedir.

Çalışma alanlarında Oligosen, belirgin uyumsuzlukla Kırklareli Kireçtaşı üzerine gelmektedir. Çağlayan ve Yurtsever (1998) ve Çağlayan (2002) tarafından Edirne ve Kırklareli bölgelerinde verilen Oligosen yaşlı formasyonlardan ikisi Edirne-Lalapaşa Alanı'nda yüzeyleme gösterir ve bunlar; Pınarhisar ve Süloğlu Formasyonları'dır. Bir üçüncü formasyon olan Çakıl Formasyonu ise küçük bir alanda yüzeyleme gösterir. Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda Oligosen'in sadece Pınarhisar Formasyonu bulunur. Bu çalışmada, çalışma alanlarındaki Oligosen bütün olarak düşünülmüş ve ayırtlanmamıştır. Oligosen çökeller başlıca kumtaşı-çakıltaşı, karbonatlı kumtaşı, kiltası, kumlu-killi kireçtası, kireçtası ve tüf-tüfit litolojilerinden olusur. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Oligosen çökeller içerisinde belirgin piroklastik katkı vardır. Belirgin tüf-tüfit düzeyleri saptanmıştır ve bunların bazıları bentonit karakterindedir. Kırklareli-Pınarhisar alanında ise zaten dar bir şerit olarak yer alan Oligosen içerisinde belirgin volkanik katkı saptanmamıştır. Bu nedenlerle Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki Oligosen çökeller, jeolojik-petrografik incelemelerin yanı sıra mineralojik ve jeokimyasal olarak da ele alınmış ve yorumlanmıştır. Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki Oligosen çökeller için ise sadece jeolojik-petrografik veriler değerlendirilmiştir.

Çalışma alanlarında, Oligosen formasyonlar üzerine uyumsuzlukla Pliyosen yaşlı Trakya Formasyonu gelmektedir. "Trakya Formasyonu" adı, Umut ve diğ. (1984) tarafından Trakya genelinde bilinen ve genelde akarsu çökel karakterinde olan Lebküchner (1974)' ün "Trakya Katı" birimine karşılık gelen çökeller için verilmiştir ve de genelde Üst Miyosen-Ergene Formasyonu üzerinde olduğu için Üst Miyosen-Pliyosen yaşlı olarak belirtilmiştir. Çalışma alanlarında Trakya Formasyonu, genelde düşük ve yarı tutturulmuş karakterdedir. Çalışma alanlarındaki Kuvaterner çökeller ise çakıl, kum, silt, kil boyutlu güncel çökeller ve alüvyondur.

3.1 Edirne-Lalapaşa Alanı

3.1.1 Istranca Masifi (IM) (Paleozoyik)

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İstranca Masifi'ne ait kaya birimleri Çağlayan ve Yurtsever (1998) adlamasına göre Tekedere Grubu ve Kırklareli Grubu'na dahildirler. Tekedere Grubu'nun çalışma alanında yayılım gösteren birimleri; Tekedere Grubu'nun kendisi yani "Ayrılmamış Gnays-Şist"leri ile çalışmacıların grup içerisinde alt başlık olarak vermiş oldukları birimlerden "Yassıgeçit Formasyonu" nun "Karaçoban Amfibolit Üyesi" ve "Çatmaköy Karmaşığı"dır. Kırklareli Grubu içerisindeki birimlerden ise sadece "Şeytandere Metagraniti" yayılım gösterir.

3.1.1.1 Tekedere Grubu

Istranca Masifi'nin temelini oluşturan şist, amfibolit, gnays ve migmatitler ile bunları kesen magmatikler ilk kez Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından "Tekedere Grubu" adı altında toplanmış ve adlanmıştır. Çağlayan (2002) ise "Tekedere Grubu" başlığında, Permiyen öncesi kaya birimleri olarak gnays-şist (ayrılmamış), granitgnays, stavrolit disten şist, gnays, amfibolit ve granatlı şistleri rapor etmiştir. Tekedere Grubu, Okay ve Yurtsever (2006) tarafından ise "Tekedere Formasyonu, Yassıgeçit Formasyonu, Hacıdanişment Kalkşist Üyesi ve Karaçoban Amfibolit Üyesi" olarak tanımlanmıştır.

Çağlayan ve Yurtsever (1998)'e göre "Tekedere Grubu"; biyotitli şist, granatlı şist, kalkşist, kuvarsofeldspatik şist, amfibolit, amfibollü şist, gnays ve yerel migmatitler ile bu kayaçları kesen alkali granitik kayaçlar ve aplit, pegmatitler olarak

tanımlanmıştır. Bu topluluğun parajenezleri üst yesilsist ve amfibolit fasiyeslerinde metamorfizmayı işaret eder. Çalışmacılar, grup içerisinde yeşil-kahve renkli, almandin-amfibolit ve yeşilşist fasiyeslerinde metamorfizmaya uğramış çökel kökenli gnays ve şistleri "Yassıgeçit Formasyonu" olarak tanımlanmıştır ve bu formasyon içerisinde çeşitli üyeler ayırmışlardır. Üyeler, ayrılamadıkları yerlerde Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından Tekedere Grubu içerisinde, Okay ve Yurtsever (2006) tarafından ise Tekedere Formasyonu içerisinde bırakılmış; Çağlayan (2002) ise ayrılamayanları "gnays-şist (ayrılmamış)" adı altında değerlendirmiştir. Diğer bir farklılık olarak; çalışma alanı içerisinde yer alan ve Çağlayan (2002)'nin granit-gnays olarak adladığı kayaçları Çağlayan ve Yurtsever (1998) "Çatmaköy Karmaşığı" olarak adlamış ve haritalamıştır. Yurtsever ve Çağlayan (2002) bu karmaşığı "granit-gnays geçiş zonu" olarak tanımlamış; Okay ve Yurtsever (2006) ise "Çatmaköy Formasyonu" ismini benimsemişlerdir. Bu geçiş birimi Tekedere Grubu'nun Kırklareli Grubu'na dereceli geçtiği migmatitik bir ara seviye olarak da belirtilmiştir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998). Tekedere Grubu içerisindeki kayaçlarda yaş tayin edilebilecek herhangi bir paleontolojik bulguya rastlanamadığından Okay ve diğ. (2001)'nin Tekedere Grubu kayalarını kesen Şeytandere Metagraniti'ndeki zirkonlarla yaptığı yaş analizi neticesinde elde edilen Erken Permiyen yaşı bu grubun da yaşı kabul edilmiştir. Çatmaköy Karmaşığı ise köken olarak Tekedere Grubu'na bağlı olup stratigrafik olarak bu grubun üzerine gelmiştir ve yaşı Erken Permiyen kabul edilmiştir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Yurtsever ve Çağlayan, 2002; Okay ve Yurtsever, 2006).

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Tekedere Grubu'nun ayrılmamış yüzeylemeleri (gnaysşist) ile grubun içerisinde tanımlanmış Yassıgeçit Formasyonu'nun bir üyesi olan ve granatlı amfibolitlerden oluşan "Karaçoban Amfibolit Üyesi" ve yine Tekedere Grubu içerisinde tanımlanmış Çatmaköy Karmaşığı'na ait kaya birimleri yer alır. Grubun birimleri Lalapaşa İlçesi kuzeybatısı, Yünlüce Köyü batısındaki Boztepe mevkisinden başlayan ve kuzey-kuzeydoğu istikametinde Hanlıyenice Köyü ve Büyüköğünlü Köyü çevresine kadar uzanan bir alanda yüzeyler. Lalapaşa İlçesi kuzeydoğusu ile Sarıdanişment Köyü batısı arasında ise Taşlımüsellim Köyü kuzeyi boyunca geniş bir alanda ve Lalapaşa İlçesi doğusunda Taşlısekban Köyü kuzeyinden itibaren dar bir şekilde başlayıp kuzeydoğuya doğru genişleyen bir kuşak halinde yayılım gösterir. Lalapaşa-Yünlüce Köyü çevresinden derlenen YN-1, YN-2, YN-3 kodlu örnekler Yünlüce Köyü çevresinden derlenmiştir. ÇT-1 kodlu örnek Çatmaköy mıntıkasını, HN-1, HN-3, HN-65, HN-66 ve HN-68 kodlu örnekler Hanlıyenice Köyü çevresini, KR-67 kodlu örnek Karaçoban tepe mevkisini, BY-2 ve BY-64 kodlu örnekler ise Büyüköğünlü Köyü çevresini temsil ederler. Lalapaşa güneydoğusu Taşlımüsellim Köyü çevresinden TM-70, Sülecik Köyü çevresinden SL-3, Sarıdanişment Köyü mevkisinden SD-1 ve Taşlısekban Köyü çevresinden TS-73 kodlu örnekler derlenmiştir.

Tekedere Grubu kayalarının mostra dış yüzeyleri bej, yeşilimsi bej, yeşilimsi gri ve pembe, taze yüzeyleri ise genellikle gri ve pembemsi bej renklerdedir. Grubun hem gnays ve şistlerine (Şekil 3.5a-f ve Şekil 3.6d, f ve g) hem de Çatmaköy Formasyonu'na (Şekil 3.6a, b, c ve e) ait mostraları genellikle yayvan, Hanlıyenice güneydoğusunda nispeten keskin mostralıdırlar (Şekil 3.6a-c). Mostralarda yönlü doku genelde belirgindir ve çoğu durumda ince bantlı gnays görünümündedirler (Şekil 3.5d). Ancak, Çatmaköy Formasyonu'nun yüzeylemelerinde magmatik doku da korunmuştur ve lepidoblastik ile gözlü doku geçişleri makro olarak anlaşılmaktadır. Genelde, ince bantlı gnays / gözlü gnays / metagranit türlerinin geçişleri gözlenir (Şekil 3.5c ve d ve Şekil 3.6d, f ve g). Grubun kayaları çalışma alanının birçok kesiminde orta-iri taneli iken Büyüköğünlü Köyü batısında ise daha ince tanelidirler. Orta-iri taneli mostralarda K-feldspatlar, biyotit ve hornblendler gözle ayırt edilebilirler ve koyu ile açık renkli mineraller kayaç içerisinde eş miktarlardadırlar. Tekedere Grubu genelinde foliasyonlar D-B ve KB-GD doğrultulu kısmen de KD-GB olup, 30-40° eğimlidirler.

Optik mikroskop incelemelerine göre, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Tekedere Grubu'nun gnays-şistleri (ayrılmamış)'ne ait örneklerde granoblastik ve granolepidoblastik doku geçişleri hakimdir (Şekil 3.7a, b, e ve f ve Şekil 3.8a, c, d, e ve g). Yönlü doku genelde belirgindir (Şekil 3.7f ve Şekil 3.8c, e ve g). Ancak, Yünlüce Köyü kuzeyinden derlenen YN-1 ve YN-2 kodlu örneklerde ise protogranüler magmatik doku büyük ölçüde korunmuştur (Şekil 3.8a). Örnekler genelinde yönlü mikalar ile homojene yakın eş taneli ve yönlenmesi belirsiz veya az belirgin kuvars ve feldspatlar başlıca bileşenlerdir. Bazı örneklerde kuvars ve feldspatlar da kendi içerisinde belli mercek ve şeritler oluşturabilirler (Şekil 3.8e ve g). Feldspatların kendi arasında ve kuvars ilişkilerinde grafik doku, pertitleşme ve mirmekitik doku bulunur (Şekil 3.8d). Örneklerin petrografik-polarizan mikroskopta belirlenen modalmineralojik bileşimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Petrografik adlamalar açısından örnekler genelinde "gnays" ve "şist" tanımlamaları yapılmış olup, şistler "kuvars-feldspat şist" ve bir örnek için (YN-3) ise "amfibol şist" olarak adlanmıştır. Gnays olarak tanımlanmış örneklerdeki genel modal-mineralojik bileşim "kuvars (% 30-55) + K-feldspat (ortoklaz ve mikroklin) (% 15-45) + plajiyoklaz (albit) (% 5-25) + biotit/kloritleşmiş biotit (% <5-15) + muskovit/serisit (% 0-10) + epidot (% <5) + sfen (<1) + opak mineral (<1)" şeklindedir. Kuvars-feldspat şist örneklerinde kuvars azalmış, feldspat çoğalmıştır.

Kuvars içeriği Yünlüce kuzeybatısında (YN-1 ve YN-2) ve Hanlıyenice batısında (HN-1) yükselir. Hanlıyenice batı-güneybatısında (HN-65 ve HN-1) ana mika minerali biotittir. Yünlüce kuzeybatısında serisitleşmiş birincil K-feldspatlar (mikroklin) yanısıra daha genç oluşum özelliğindeki kuvars ve mikroklinler de bulunur (Şekil 3.8a).

Çizelge 3.1 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi'ne ait Tekedere Grubu-Gnays-Şist (ayrılmamış) (Çağlayan ve Yurtsever, 1998) örneklerinin petrografikpolarizan mikroskopta belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (Kuv: Kuvars, K-Fld: K-feldspat, Plj: Plajioklaz, Mu/Se: Muskovit/Serisit, Bi/Kl: Biotit/Kloritleşmiş Biotit, Hrn: Hornblend, Grö: Gröna Epd: Epidot, Sf/Ap: Sfen/Apatit, Op: Opak).

Örnek	Kaya Türü	Kuv	K-Fld	Plj	Mu/Se	Bi/Kl	Hrn	Grö	Epd	Sf/Ap	Op
YN-1	Gnays	50-55	15-20	20-25	<5	<5	-	-	-	<1	-
YN-2	Gnays	30-35	40-45	5-10	5-10	5-10	-	-	-	<1	<1
YN-3	Amfibol Şist	10-15	15-20	10-15	-	-	50-55	<5	-	<1	<5
HN-1	Gnays	35-40	35-40	10-15	-	10-15	-	-	<5	-	-
HN-3	Gnays	30-35	30-35	20-25	-	10-15	-	-	<5	-	<1
HN-65	Gnays	30-35	35-40	15-20	<5	10-15	-	-	-	-	-
HN-68	Kuvars-Feldspat Şist	20-25	45-50	10-15	5-10	5-10	-	-	-	-	-
TM-70	Kuvars-Feldspat Şist	25-30	40-45	15-20	5-10	<5	-	-	-	-	<1
TS-73	Gnays	30-35	30-35	15-20	5-10	5-10	-	-	-	-	-

K-feldspatlarda kafes yapısı oldukça yaygındır, basit ikizli taneler nadirdir. Plajiyoklazlarda ise ikizli veya düz kesitler bulunur ve ikiz yasasına göre olan sönme açıları (6-12°) albit bileşimi verir (Şekil 3.7b ve Şekil 3.8a ve e). Bazı örneklerin iri plajiyoklazlarında (kısmen K-feldspatlarda) serisitleşme yaygındır ve bazı örneklerde serisitler kayaç içerisinde saçılmış haldedirler. Mika mineralleri (muskovit ve biotit) çoğunlukla ince-uzun lameller şeklindedirler (Şekil 3.8e ve g) ve bazı örneklerin biotitlerinde kısmi kloritleşme bulunur. Minerallerin tane boyutları bazı K-feldspat taneleri hariç genelde 1 mm altındadır. Kuvarslar genelde 0.5-1 mm arasındadır ancak bazı zonlarda 0.2 mm civarı taneciklerin agregatları halindedirler. İri taneli kaya örneklerinde biotitlerin uzun boyları 1 mm'ye varmaktadır. Mikroklinler yine 1 mm civarıdırlar, ancak bazı örneklerde nadiren 2-3 mm iri boyutludurlar.





Şekil 3.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi'nin Tekedere Grubu'na ait Gnays-Şistler (ayrılmamış) (a-f) ve Karaçoban Amfibolit Üyesi (g) kaya birimlerinin mostra görünümleri. Coğrafi olarak; Taşlımüsellim Köyü kuzeybatısı (a); Tatarlar Köyü güneybatısı (b, c, d); Taşlımüsellim Köyü kuzeydoğusu (e); Yünlüce Köyü batısı-Boztepe mevkisi, amfibol şistler (f); Hanlıyenice Köyü kuzeyi-Karaçoban Tepe, Karaçoban Amfibolit Üyesi (g).



Şekil 3.6 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi'ne ait Tekedere Grubu'nun Gnays-Şistleri (ayrılmamış) (d, f, g) ve Çatmaköy Karmaşığı (a, b, c, e) mostralarına ait saha görünümleri. Coğrafi olarak; Lalapaşa kuzeybatısı- Hanlıyenice Köyü güneydoğusu (a, b, c); Hanlıyenice Köyü güneybatısı (d); Büyüköğünlü Köyü güneyi (e); Hanlıyenice Köyü batı çıkışı (f) ve Yünlüce Köyü kuzeyi (g).

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Tekedere Grubu'na ait amfibol şistler (YN-3 kodlu örnek) sadece Yünlüce Köyü batısı, Boztepe mevkiinde gözlenmiştir (Çizelge 3.1; Şekil 3.5f). Bu kayaların dış yüzeyi siyah-siyahımsı yeşil, taze yüzeyleri koyu yeşil, ayrışma yüzeyleri ise toprak renklidir. Kayaç, genel olarak lepidoblastik doku gösterir, ayrıca kuvarsça zengin zonlar için mozaik doku geçişleri vardır. Amfibol, kuvars ve feldspat zonları ardışık halde izlenirler (Şekil 3.7e ve f). % 55-60 oranındaki hornblendler koyu sarı- koyu yeşil pleokroizmalı, genelde 0.5-1 mm arası uzunluklarda, çoğunlukla c-eksenine paralel ve nadiren dik kesitli lameller halindedirler ve c-eksenine dik kesitler (çift yön dilinimli) ise kısmen yönlenmeyi kesen küresel tanelerdir. Ortoklazlarda (mikroklin bulunmaz) ikizlenme nadirdir. Plajiyoklazlar az oranda polisentetik ikizlenmeli çoğunlukla da ikizlenme göstermeyen tanelerdir ve sönme açılarına göre (18-24°) albit-oligoklaz bileşimdedirler. Grönalar tipik öz şekilli küçük taneler halindedirler ve parajenez olarak amfibollerden sonra oluştuklarına dair doku ilişkileri gösterirler. Apatit, hornblend içerisinde inklüzyon halde saptanmıştır.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Hanlıyenice Köyü kuzeyi-Karaçoban mevkisinde, önceki çalışmalarda (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Okay ve Yurtsever, 2006) "Karaçoban Amfibolit Üyesi" olarak tanımlanmış litolojilerden derlenen bazı örneklerin optik mikroskop incelemeleri amfiboliti işaret etmemiştir. Bu kaya grubu, Karaçoban Tepe'de dar bir yüzlek verir (Şekil 3.5g). Koyu çağla yeşili renkli, ince taneli, homojen dokulu, masif yapılıdır ve çatlak düzlemlidir. Mostraları keskin, köşelidir. Petrografik ince kesitler üzerinde elek doku ve bu dokuyu oluşturan kalıntı serpantin mineralleri (antigorit-krizotil) gözlenmiştir (Şekil 3.7g ve h). Amfibol ve taze olivin saptanmamıştır. Bu mevkiden alınan KR-67a ve b kodlu örneklerin XRD paterni bir kısım çizgiler için antigorit (özellikle alüminyum antigorit) ile uyumlu bulunmustur (7.1, 4.62, 3.57 ve 2.52 Å mesafe değerli çizgiler). Paternde, minerallerin karakterine bağlı olarak muhtemelen bazı düzlemlere ait çizgiler bulunmaz. Ancak, (006) (0012) integral dizisi de antigoriti işaret etmektedir. Ayrıca, bazı diğer çizgiler (9.1, 7.0, 3.45, 3.31, 3.0 ve 2.40 Å) pirofillit ile uyumlu bulunmuştur. Sonuç olarak, doku ve bilesim özellikleri açısından bu litolojileri serpantinit olarak tanımlamanın doğru olacağı düşünülmüştür. Çizelge 3.2'de, bu grup iki örnekle temsil edilmiş ve modalmineralojik bileşimleri petrografik-polarizan mikroskop ve XRD verilerine göre özetlenmiştir.



Şekil 3.7 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi'ne ait Tekedere Grubu'nun Gnays-Şistleri (ayrılmamış) (a, b, e, f), Karaçoban Amfibolit Üyesi (g, h) ve Çatmaköy Karmaşığı (c, d) kaya birimlerine ait örneklerde optik mikroskop görünümleri. Taşlımüsellim kuzeydoğusu (TM-70; a), Taşlısekban kuzeydoğusu (TS-73; b), Sarıdanişment güneybatısı (SD-1; c, d), Yünlüce batısı Boztepe mevkii amfibol şistler (YN-3; e, f), Hanlıyenice kuzeyi Karaçoban Tepe mevkii serpantinitler (KR-67a; g, h).



Şekil 3.8 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi'ne ait Tekedere Grubu'nun Gnays-Şistleri (ayrılmamış) (a, c, d, e, g) ve Çatmaköy Karmaşığı (b, f, h) kaya birimlerine ait örneklerde optik mikroskop görünümleri. Yünlüce kuzeyi (YN-2; a); Çatmaköy güneybatısı (ÇT-1; b); Hanlıyenice batısı (HN-3; c); Hanlıyenice güneybatısı (HN-65; d); Hanlıyenice güneybatısı (HN-68; e ve HN-66; f), Büyüköğünlü güneybatısı (HN-64; g); Sülecik güneydoğusu (SL-3; h).

Örnek	Kaya Türü	Serpantin Mineralleri (Krizotil/Antigorit)	Profillit	Opak
KR-67a	Serpantinit	65-70	25-30	<5
KR-67b	Serpantinit	70-75	20-25	<5

Çizelge 3.2 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi'ne ait Karaçoban Amfibolit Üyesi (Çağlayan ve Yurtsever, 1998) kaya birimine ait örneklerin petrografikpolarizan mikroskop ve XRD verilerinden belirlenen modal-mineralojik bileşimleri.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Tekedere Grubu içerisindeki Çatmaköy Karmaşığı'na ait örneklerin mikroskop incelemelerinde örnekler genelinde protogranüler, granolepidoblastik ve kısmi mortar doku ayrıca kuvarsça zengin zonlarda da mozaik doku geçişleri belirlenmiştir (Şekil 3.7c ve d ve Şekil 3.8b, f ve h). Mika mineralleri için oldukça belirgin yönlenme vardır, kuvars ve feldspatlarda ise yönlü doku kısmidir.

Çatmaköy Karmaşığı örnekleri gnays, metagranit ve kuvars-feldspat şist olarak tanımlanmıştır (Çizelge 3.3). Örnekler genelindeki modal-mineralojik bileşim "kuvars (% 25-45) + K-feldspat (ortoklaz ve mikroklin) (% 25-40) + plajiyoklaz (albit) (% 5-25) + biotit/kloritleşmiş biyotit (% 5-15) + muskovit/serisit (% <5-10) + piroksen (% <5) + epidot (eser) + opak mineral (eser)" şeklindedir. Kuvarslar gerek iri taneler olarak gerekse çok ince taneciklerin agregatları olarak oldukça taze görünümlüdürler (Şekil 3.8b ve f). K-feldspatlar çoğunlukla mikroklin türü olup tipik kafes yapılıdırlar. Bazı örneklerde ortoklaz mikrokline göre göreceli yüksektir ve nadiren basit ikizlidir. Plajiyoklazlarda hem albit hem de karlsbad ikizli kesitler bulunur, albit ikizlenmesi gözlenen taneler icin sönme acısı genelde 8-14° (albit) aralığında saptanmıştır (Şekil 3.7c ve d ve Şekil 3.8h). Bazı örneklerde ince albitlerden oluşan agregatlar da vardır. Serisitleşmenin iki tür feldspatta da görüldüğü örnekler vardır. Biyotitler hem taze taneler olarak hem de kloritlesmiş ve nadiren opaklaşmış olarak bulunurlar. Monoklinik piroksenler genelde çok küçük tanecikler halindedirler, kısmen iri olduklarında bazı dik kesitleri için dik iki yönlü dilinimlidirler ve paralel kesitlerinde sönme açıları 25° civarında bulunmuştur. Epidotlar her zaman küçük-çok küçük taneler halindedirler. Çatmaköy Karmaşığı örnekleri genelinde orta-iri taneli tanımı yapılabilir, genelde kuvars ve feldspatlar 0.5-2 mm arası boyutludurlar. Örneklerde 1 mm üstü boyutlu mineral taneleri belirgin oranda bulunur. K-feldspatlar 2 mm civarı boyutlardadırlar. Büyüköğünlü Köyü güneydoğusundan derlenen BY-64 kodlu örnekte bazı mikroklinler 6-7 mm'ye varan iriliklere ulaşır. Buna karşın, Hanlıyenice Köyü hemen güneydoğusundan alınan örnekte (HN-66 kodlu örnek) bileşenler genelinde çok ince taneler (0.2-0.3 mm) hakimdir. Mikalar genelde 1 mm civarı boyutludurlar.

Çizelge 3.3 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi (IM)'ne ait Tekedere Grubu (TG)- Çatmaköy Karmaşığı (Çağlayan ve Yurtsever, 1998) örneklerinin petrografikpolarizan mikroskopta belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (Kuv: Kuvars, K-Fld: K-feldspat, Plj: Plajioklaz, Mu/Se: Muskovit/Serisit, Bi/K1: Biotit/Kloritleşmiş Biotit, Prk: Piroksen, Grö: Gröna Epd: Epidot, Op: Opak).

Örnek	Kaya Türü	Kuv	K-Fld	Plj	Mu/Se	Bi/Kl	Prk	Grö	Epd	Op
ÇT-1	Gnays	40-45	30-35	5-10	<5	10-15	-	-	-	-
BY-2	Metagranit	40-45	25-30	10-15	<5	5-10	<5	<5	<1	-
BY-64	Gnays	30-35	35-40	15-20	<5	5-10	<5	-	-	-
HN-66	Gnays	35-40	30-35	15-20	<5	5-10	<5	-	-	-
SD-1	Kuvars-Feldspat Şist	25-30	30-35	10-15	10-15	10-15	-	-	-	<1
SL-3	Metagranit	30-35	30-35	20-25	-	10-15	-	-	-	<1

3.1.1.2 Kırklareli Grubu

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Kırklareli Grubu'na ait kaya birimlerinden sadece Şeytandere Metagranit'leri yüzlek verir. Bu metagranitler birçok çalışmacı tarafından farklı isimlerle ve hatta farklı petrografik adlanmalarla da verilmiştir. "Kırklareli Gnaysları" (Pamir ve Baykal, 1947), "Gnays" (Akartuna, 1953), "Biotit-Muskovit Gnayslar ve Anetektik-Migmatitik Formasyonlar" (Bürküt, 1966), "Albit Granitik Gnays ve Albit Granodiyoritik Gnays" (Ayhan ve diğ., 1972), "Gnaysik Granit" ("Biyotitli Mikroklin Granit") (Öztunalı, 1981), "Kırklareli Graniti" (Üşümezsoy, 1982a), "Gnaysik Granit" (Umut ve diğ., 1983, 1984); "Kırklareli Metagraniti" (Aydın, 1988; Okay ve diğ., 2001), "Metagranitoid" (Çağlayan, 2002); "Şeytandere Metagraniti" (Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Okay ve Yurtsever, 2006) adlamaları ifade Edirne-Lalapasa Alanı'ndaki metagranitleri etmektedir. Sevtandere Metagraniti, Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından düşük derecede metamorfizma geçirmiş kaba gnays dokulu metagranit olarak tanımlanmış ve yerel olarak şiddetli deformasyona uğradığı da rapor edilmiştir. Okay (2001), metagranitlerde zirkon Pb-Pb (evaporasyon yöntemi) yöntemiyle yaşını Erken Permiyen olarak vermiştir.

Şeytandere Metagranitleri Edirne-Lalapaşa Alanı içinde başlıca iki ana kesimde izlenirler. Birincisi, Lalapaşa İlçesi yakın kuzey ve doğusundan başlayarak kuzey-kuzeydoğu istikametli olarak çalışma alanı dışındaki Hacıdanişment Köyü güneybatısına kadar uzanan bir şerittedir. İkincisi ise, Lalapaşa İlçesi doğu-güneydoğusunda, yaklaşık Taşlımüsellim-Sarıdanişment köyleri hattının doğusundan

başlayarak Domurcalı-Sülecik köyleri hattının kuzeyinde kalacak şekilde devam eden ve Süloğlu İlçesi sınırları içinde Tatarlar Köyü batısına, Süloğlu İlçesi kuzeydoğusuna kadar uzanan alandır. Bu çalışmada jeokimyasal diyagramlar için kullanılan LP-1, LP-2, LP-3, LP-4, LP-63 kodlu örnekler birinci alanı (Lalapaşa kuzey-kuzeydoğusu), SL-1 ve TT-1 kodlu örnekler ise ikinci alanı (Lalapaşa güney-güneydoğusu) temsil ederler.

Metagranitler, Tekedere Grubu kayalarından farklı olarak genelde sert-sağlam kaya özelliğinde keskin morfolojili olup aşınmadan korunmuş durumda, sivri kenar ve köşelere sahiptirler (Sekil 3.9a-d). Dış yüzeylerinde bej, kahvemsi bej, açık-koyu gri renklerde, taze yüzeylerinde ise açık bej, gri, yeşilimsi gri, grimsi pembe renklidirler (Şekil 3.9c-e). Renk değişimleri belirgin olarak biyotitlerin oranındaki değişimlere bağlıdır. Tane boyutlarında homojenlik olduğu gibi belirgin iri porfiroblastlı, özellikle iri-çok iri K-feldspatlı (mikroklin) mostraları da mevcuttur. Santimetre boyutlu porfiroblastlar oldukça yaygındır (Şekil 3.9e). Lalapaşa İlçesi yakın çevresinde ince-orta taneli geçişler vardır; doğuda, Süloğlu İlçesi'ne yakın alanlarda ise ince taneli yayılım daha geniştir. Lalapaşa kuzey-kuzeydoğusunda yönlü doku oldukça belirgin iken Lalapaşa doğu-güneydoğusunda, Domurcalı ve Tatarlar alanlarında granit görünümü hakimdir ve yönlü doku belirsizleşir (Şekil 3.9e). Lalapaşa yakın alanlarında, bazı lokasyonlarda kayaç bantlı gnays, şist görünümünde olabilir. Yönlü muskovitler tipik belirgindir. Çağlayan ve Yurtsever (1998) metagranitlerdeki doku ve hatta bileşim değişimlerini, oluşum derinliği ve kataklazmanın farklılıklarına bağlamışlardır.

Metagranitlerin petrografik-polarizan mikroskop verilerine göre, Lalapaşa kuzeykuzeydoğusundan derlenen örneklerin mikalarında uzama yapısı ve foliasyon belirgindir (Şekil 3.10a, c ve e). Lalapaşa doğu-güneydoğusuna ait örneklerde ise bu tür metamorfizma izleri az belirgindir. Sülecik kuzeybatısından alınan örnekte (SL-1 kodlu örnek) olduğu gibi bazı örneklerde ise uzama-yönlenmeli mineral bulunmaz (Şekil 3.10f). Foliasyonlu örneklerde açık-koyu minerallerden oluşan zon genişlikleri birkaç mm ile cm mertebesinde olabilir ve zon aralarında devamlılık gösteren ince uzun boşluklar bulunabilir. Kuvars ve feldspatlar ile muskovit, biotit ve bazı örnekler için kloritlerin farklı renkli dizilimlerinin birbirine paralel yönlü dokusu izlenir. Bazı örneklerde kuvars ve feldspatlar arasında da zonlaşma bulunur (Şekil 3.10a ve e). Öte yandan, örnekler arasında ve hatta bazı örneklerin kendi içinde dahi muhtemel yapısal farklılıklardan kaynaklanan, lepidoblastik-granolepidoblastik doku benzeri bantlı dokudan kısmen gözlü dokuya geçişler bulunabilir (Şekil 3.10a, c ve e). Yine, bazı örnekler için özellikle kuvars mikro tanelerinin agregatları ve geniş yayılımları mevcut olup kısmen mortar ve hatta porfiroklastik doku geçişleri de izlenir. Kısmi gözlü doku durumunda feldspatlar yönlü mika ve kuvars taneleri ile çevrilmiş durumdadırlar.



Şekil 3.9 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Istranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Şeytandere Metagranitleri'nin Lalapaşa İlçesi kuzey ve doğu kesimlerinde yayılım gösteren yüzeylemeleri. Mostralar genel bir keskin morfolojiye sahiptir (Lalapaşa doğusu; a, c, d ve Lalapaşa kuzeyi; b). Metagranitlerde bantlı-gözlü doku geçişleri (Lalapaşa doğusu; e).



Şekil 3.10 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Istranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Şeytandere Metagranitleri'nde optik mikroskop görünümleri (çift nikol). Lalapaşa doğu ve kuzeyinden derlenen örneklerde porfiroblastik-lepidoblastik-mortar doku geçişleri; LP-1 (a), LP-2 (b), LP-3 (c, d), LP-4 (e). Mika ve kuvarsların belirgin yönlü dokusu (a, c, e), iri taneli ve pertitik mikroklinler (b, c, d). Sülecik kuzeybatısından derlenen örnekte; SL-1 (f) belirgin yönlenme yoktur.

Şeytandere Metagranit örneklerinin modal-mineralojik bileşimleri Çizelge 3.4'de görülmektedir. Örnekler genelindeki mineralojik bileşim "kuvars (% 35-55) + K-feldspat (mikroklin ve ortoklaz) (% 20-45) + plajiyoklaz (albit-oligoklaz) (% 5-25) + biotit (% <5-10) + muskovit (% <5-10) + klorit (% <5) + epidot (% <5) + sfen (% <1) + opak mineral (% <1)" şeklindedir.

Feldspat taneleri genelde 0.5 mm üstü boyutludurlar ve iri feldspat tanelerinde boyutlar 0.5 cm'ye ulaşmaktadır. Kuvarslar genelde 0.5 mm civarı boyutlu olup, mikro kuvars taneleri 0.1 mm altındaki boyutlardadırlar. Muskovit, biyotit ve bazı örnekler için kloritler çoğunlukla ince, orta-ince genişlikte ama belirgin uzunluktaki taneler (dar-uzun lameller) halindedirler (Şekil 3.10a ve f). Örnekler genelinde muskovitler biotitlere nazaran göreli daha iri taneler halindedirler. Lalapaşa kuzeyinden derlenen örnekler (LP-1 ve LP-2 kodlu örnekler) Lalapaşa kuzeydoğusundan alınan örneklere (LP-3 ve LP-4 kodlu örnekler) nazaran daha ince tanelidirler. Ortoklazlarda basit ikiz nadirdir ve mikroklinlerde kafes ikizi yaygındır. Plajiyoklazlar genelde albit-polisentetik ikiz gösterirler. İkiz düzlemlerine göre sönme açıları genelde 9-19° arasındadır ve albit-oligoklaz bileşimlidirler. Kfeldspatlarda grafik doku ve pertitleşme gözlenmiştir (Şekil 3.10b, c ve d). Mirmekitik doku bazı örneklerde yaygındır. Yine bazı örneklerin bazı feldspatlarında serisitleşme mevcuttur. Bazı kuvarslarda rutil inklüzyonu saptanmıştır. Bazı biotitlerde kloritleşme belirgin olarak vardır ve kısmen opaklaşma da izlenmiştir. Bazı muskovitlerin kenar zonlarında demir oksit ayrışımları izlenir. Lalapaşa çevresinden derlenen örneklerde ayrıca epidot ve tali mineral olarak sfen saptanmıştır.

Çizelge 3.4 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Istranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Şeytandere Metagranitleri'nin petrografik-polarizan mikroskopta belirlenen modalmineralojik bileşimleri (Kuv: Kuvars, K-Fld: K-feldspat, Plj: Plajioklaz, Mu: Muskovit, Bi: Biotit, Kl: Klorit, Epd: Epidot, Sf: Sfen, Op: Opak).

Örnek	Kuv	K-Fld	Plj	Mu	Bi	Kl	Epd	Sf	Op
LP-1	50-55	25-30	10-15	5-10	<5	-	<5	<1	<1
LP-2	40-45	35-40	5-10	<5	5-10	<5	<5	-	<1
LP-3	45-50	35-40	5-10	<5	5-10	<5	<5	<1	<1
LP-4	45-50	25-30	10-15	<5	5-10	<1	<5	<1	<1
LP-63	50-55	25-30	10-15	5-10	<5	<1	-	-	<1
SL-1	35-40	30-35	20-25	<5	<5	<1	-	-	<1
TT-1	45-50	35-40	5-10	5-10	-	-	-	-	<1

3.1.2 İslambeyli Formasyonu (İF) (Eosen)

Kuzey Trakya'da, Istranca Masifi ile Trakya Tersiyer Havzası arasında dar bir şerit halinde yüzeyleyen İslambeyli Formasyonu Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Çömlekakpınar Köyü'nün kuzeyinde küçük bir kesimde ve Lalapaşa İlçesinin çevresinde ise geniş bir alanda yayılım gösterir. Lalapaşa İlçesi'nin kuzeyinde Yumruk Tepe-Zambaklı Tepe arasından, güneyde Değirmen Sırtı ve Ahmetbey Değirmeni'ne kadar uzanır ve sonrasında Sinanköy mıntıkasında da ayrı bir küçük yüzeyleme gösterir.

İslambeyli Formasyonu'nun dikey değişimini tek bir kesitte anlamak olası değildir. Formasyon, bazı alanlarda güncel örtü ile kaplıdır ve dere aşınmalarında, bentonit amaçlı açılmış ocaklarda ve bazı yol yarmalarında net olarak gözlemlenebilir. Bu çalışma alanında, İslambeyli Formasyonu'nun kalınlığı farklı lokasyonlardaki kesitlerin deneştirilmesi ile hesaplanabilmiştir ve 66 m olarak belirlenmiştir. Ancak, kalınlıklarda yerel olarak belirgin değişimler vardır ve Istranca Masifi ile Kırklareli Kireçtaşı birimlerinin coğrafi olarak birbirine çok yakın olduğu lokasyonlarda

Lalapaşa batısında ve batı kuzeyinde, İslambeyli Formasyonu'nun tipik çağla yeşiligri genel görünümlü, az-orta tutturulmuş özellikte kumlu, killi ve düşük oranda karbonatlı çökelleri izlenir. Mostralarda sarı-turuncu renkli (demir oksit getirimi) ince bantlar, karbonat ve kil açısından zengin beyazımsı bej seviyeler de düzensiz olarak izlenirler. Ancak, Edirne-Lalapaşa Alanı geneli için özetlemek gerekirse; formasyon, yaklaşık 10-30 m kalınlıktaki alt ve kısmen orta seviyelerinde (alt parça) yığışım karakterinde, daha az tutturulmuş, daha taneli/iri taneli ve daha koyumsu genel renklidir. Yaklaşık 10-40 m kalınlıklı orta ve üst seviyelerinde (orta-üst parça) ise düzenli tabakalı, daha tutturulmuş karakterde, ince taneli ve genel açık renkli görünümdedir. Turuncu-sarı-yeşil-gri genel renkli alt parça, yarı tutturulmuş ve tutturulmuş kiltaşı, kumlu kiltaşı, killi kumtaşı-çakıltaşı ve gri-bej genel renkli ortaüst parça ise tutturulmuş kiltaşı, kumlu kiltaşı, tüf, tüfik kiltaşı-kumtaşı-kireçtaşı içerir.

İslambeyli Formasyonu çökelleri genelde kil-silt boyutlu ve üste doğru karbonatlı bir matriks içerisinde başlıca kuvars, feldspat, mika mineral parçaları ve kayaç parçaları içerir. Formasyonun piroklastik tüf ve tüfik seviyeleri ise bu bileşenlerin yanısıra volkanik bileşenleri de içerir. Makro olarak kuvarsit, granit-gnays ve nadiren şist kayaç parçaları ve bunlara ait mineral parçaları, özellikle de muskovitler belirgindir. Kayaç parçaları genelde birkaç mm boyutlu çakıllar olup bazıları 6–7 cm irilikteki bloklardır. Yerel olarak (Lalapaşa uzak batısı) biotitler de makro olarak görülürler. Tüfik kireçtaşı tanımlı seviyeler yine tüm bu bileşenlerin yanısıra kalsit ve fosil içerikli olarak bulunmuştur. Lalapaşa batısında İslambeyli Formasyonu üzerine alüvyon gelmektedir. Bu güncel örtü kahverengi-kızıl toprağımsı renkli olup birkaç mm'den 40–50 cm'ye varan irilikte ve genelde Istranca Masifi'ne ait kuvarsit, gnays ve şistlere ait parçalar içerir.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu yüzeylemelerinde beş ayrı ölçülü kesit alınmıştır. Bu kesitlerin deneştirmesi ile formasyonun dikey özelliği ortaya konulmuştur. Bu kesitler, litostratigrafik olarak, alttan üste doğru; 1) Kavak Dere Kesiti (KVK) 2) Yumru Tepe Kesiti (YMR), 3) Ahmetbey Kesiti (AHM), 4) Sinanköy Kesiti (SNK) ve 5) Çömlekakpınar Kesiti (CML)'dir. Bu kesitlerin koordinatları ve örnekleri Çizelge 3.5'de açıklanmıştır. Esasen, ilk dört kesit ile İslambeyli Formasyonu'nun dikey karakteri açıklanabilmektedir. 5. kesit olan Çömlekakpınar kesiti (CML) büyük oranda 4. kesit olan Sinanköy kesitinin (SNK) üst düzeylerinin karşılığıdır.

Çizelge 3.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu yüzeylemelerinde alınan ölçülü kesitlerin lokasyon ve örnek açıklamaları.

Kesit Adı	Kesit	Kesit Mevkisi	Başlangıç	Kesit Örnekleri
	Simgesi		Koordinatları	
Çömlekakpınar Kesiti	CML	Çömlekakpınar Köyü kuzeyi	71207/33362	4 örnek (C-5 /C-6 / C-7 / C-8)
Sinanköy Kesiti	SNK	Sinanköy yakın batısı	75040/29950	15 örnek (S-31 / S-32 / S-33 / S-34 / S-35 / S-36 / S-37 / S-38 / S- 38 / S- 39 / S-40 / S-41 / S-42 / S-43 / S-44 / S-45)
Ahmetbey Kesiti	AHM	Sinanköy batısı, Ahmetbey mevkisi	76200/31180	6 örnek (A-1a / A-1b / A-2a / A-2b / A-3a / A-3b)
Yumru Tepe Kesiti	YMR	Lalapaşa yakın batısı	77530/32815	2 örnek (Y-5 / Y-11)
Kavak Dere Kesiti	KVK	Lalapaşa batısı, Kavakdere içi.	76770/33560	8 örnek (K-61 / K-62a / K-62b / K- 62c / K-62d / K-62e / K-62f / K-62g)

İslambeyli Formasyonu'nda tane boyutu, mineralojik bileşim/petrografik tanımlama ve volkanik-piroklastik katkı oranları açısından dikey ve yanal ölçekte farklılıklar vardır. Piroklastik katkının dikey ölçekte formasyonun alta yakın orta seviyesinden itibaren başladığı görülmüştür. Bunun altındaki seviyelerde piroklastik katkı var ise de gerek saha gözlemlerinde gerekse laboratuar incelemelerinde açıkça belirlenmemiştir. Bu nedenle İslambeyli Formasyonu'nun alt KVK parçası piroklastik içermeyen parça olarak düşünülmüştür.

KVK kesitini üzerinde yer alan YMR kesitindeki Y-11 kodlu örnek seviyesi bentonit karakterindedir ve birincil volkanik görünüm kısmen farklılaşmıştır. Formasyondaki açıkça belirgin tüf seviyesi ise AHM kesitindedir (A-1a ve A-1b kodlu örnekler). Bu örneklere ait seviyenin petrografik karakteri yüksek derecede bentonitik dönüşüme rağmen korunmuştur. Bu seviye formasyonunun yaklaşık orta düzeyinde yer alır ve Eosen volkanizmasının ilk ürünleri olarak Trakya Tersiyer Havzası'nın Kuzey Trakya'daki muhtemelen ilk volkanik seviyesidir. Ayrıca, formasyonun orta-üst seviyelerinde tüf görünümüne çok yakın diğer seviyeler (özellikle SNK kesitinde) olduğu gibi tüfik kaya tanımında çelişkiye düşülen seviyeler de bulunur. Özetlenirse, İslambeyli Formasyonu'nun alt-orta düzeylerinden itibaren klastik çökellere piroklastik ürünler de katkılanmıştır. Bunlar, genelde bazı klastik seviyeler içinde belli oranlardadırlar ve genelde çimento-matriks konumundadırlar. Formasyonun yaklaşık orta düzeyinde yoğun bir piroklastik getirim sonucu ise tipik tüf düzeyi meydana gelmiştir. İslambeyli Formasyonu'nda bentonit üretimi yapılmaktadır. Üretim yapılan veya yapılma aşamasında olan veya tümüyle bakir durumda olup bu çalışmada bentonit karakterli olarak belirlenen seviyeler büyük oranda tüf veya tüfik kaya kökenlidir. Smektit, dikey ölçekte formasyonun hemen tümünde vardır, ancak bentonitik karakter yüksek oranda piroklastik katkılı seviyelerdedir.

İslambeyli Formasyonu örneklerinin petrografik tanımlamaları ve XRD ile belirlenen modal-mineralojik bileşimleri Çizelge 3.6'da görülmektedir. Bazı tüfik kireçtaşı seviyeleri hariç tüm örnekler genelinde ana mineral smektittir. Smektit içeriği, tüf, tüfik kiltaşı ve kiltaşı örnekleri genelinde % 50-95 arasında, tüfik kumtaşı, killi kumtaşı, kumlu kiltaşı örnekleri genelinde % 30-65 arasındadır (Çizelge 3.6). Düşük oranlarda bulunan illit/mika grup ve klorit/kaolinit grup mineralleri ise diğer fillosilikatlardır. Kuvars ve feldspat formasyon genelinde vardırlar, ancak yüksek oranda değildirler. Formasyonun üst düzeylerinde saptanan zeolit minerali ise holandit-klinoptilolit grubu mineral türüdür ve düşük orandadır. Kalsit ise kiltaşı, killi kumtaşı ve tüfik kireçtaşlarında bulunur ve tüfik kireçtaşlarında ana mineral durumundadır.

Lalapaşa batısında, Kavak Dere/Gürgen Dere mevkisinde, Kavak Dere içerisinde ve her iki yamaçta İslambeyli Formasyonu'nun alt seviyesine ait yaklaşık 18 m kalınlıklı bir kesitinde çalışma yapılabilmiştir (KVK kesiti). Bu alanda, gri-bej-yeşil renklerde gözlenen ve genelde kum-silt-kil, kısmen de çakıl tane boyutundaki elemanların çoğunlukla yarı tutturulmuş özelliğindeki litolojileri mevcuttur (Şekil 3.11). Tabakalanma yerel belirsiz olup, bazı kesimlerde K55°B/30°KD doğrultu ve dalımlıdır. K-61 ve K-62a-g kodlu örnekler bu bölgeye ait örneklerdir. Ölçülü kesit örnekleri olan K-62a-g kodlu örneklerin dikey dizilimi (üsten alta doğru) ve makro özellikleri Çizelge 3.7'de gösterilmiştir. Bu örnekler, Kavak Dere kesiminde İslambeyli Formasyonu'nun yaklaşık alt-orta seviyesinin dikey değişimini ortaya koymaktadır. Örnekler genelde yeşilimsi-grimsi renklerde kiltaşı ve kumlu kiltaşıdır. Özellikle alt seviyeden derlenen K-62a ve K-62b kodlu örnekler yüksek oranda smektit içerirler (% 75-90; Çizelge 3.6) ve bu seviye yaklaşık 1.5 m kalınlığındadır.

KVK kesiti örneklerinin binoküler mikroskop incelemelerinden, başlıca granit-gnays bileşimli kayalara ait elemanların depolandığı anlaşılmaktadır. Örneklerdeki çakıl, kum ve silt boyutlu elemanlar kayaç parçaları ile kuvars, feldspat ve düşük oranda mika mineralleridir (biotit ve muskovit ve de kloritleşmiş biotit ve klorit). Killi kumtaşı ve kumlu kiltaşlarında başlıca granit-gnays kısmen kuvarsit kaya parçaları ve kuvars, feldspat ve de mika mineral parçaları bulunur. Kiltaşlarında ise ince boyuttan dolayı bazı kuvars, mika, feldspat taneleri saptanabilir, ancak ana bileşen topak halde kiltaşı görünümlü parçalardır. Killeşme gerek makro gerekse binoküler mikroskop altında belirgindir. Genelde feldspat tanelerinde ve de bağlayıcı matrikste killeşme açıkça gözlenmiştir. K-62a-g kodlu örneklerde karbonat bileşen saptanmamıştır. K-61 ve de K-62a kodlu örnekler bu bölgede İslambeyli Formasyonu'nun en alta yakın seviyeleridir. Bunun altında fazla kalın olmayan (muhtemelen 3-4 m), örtülü ve muhtemelen çoğunluğu blok, çakıl ve kum bileşenli bir düzey, Istranca Masifi metamorfiklerinin üzerinde yer alır.

 Çizelge 3.6 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan derlenen öreklerinin X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile belirlenen modal-mineralojik bileşimleri. Örnekler, alttan üste doğru stratigrafik olarak sıralanmıştır (KVK Kesiti: Sekiz örnek: K-61 ve K-62a' dan K-62g'ye; <u>YMR Kesiti:</u> İki örnek: Y-5 ve Y-11; <u>AHM Kesiti</u>: Altı örnek: A-1a, b, A-2a, b, A-3a, b; <u>SNK Kesiti:</u> Onbeş örnek: S-31' den S-45'e; <u>CML Kesiti</u>: Dört örnek: C-5'den C-8'e).

Örnek	Kaya Türü	Smektit	İllit/Mika	Klorit/	Zeolit	Kuvars	Feldspat	Kalsit
<u> </u>	T:: C1 1 .	20.25	-	Kaolinit		-	-	60.65
C-8	l ufik kireçtaşı	30-35	<5	-	-	<5	<5	60-65
C-7	Kiltaşı	90-95	-	-	-	-	5-10	-
C-6		90-95	<5	-	-	<5	<5	-
C-5	Tufik kumtaşı	45-50	10-15	-	-	20-25	10-15	<5
8-45	Tufik kireçtaşı	-	<>>	-	10-15	15-20	10-15	50-55
S-44	Tüfik kireçtaşı	15-20	<5	-	15-20	10-15	5-10	40-45
S-43	Kumlu kiltaşı	60-65	5-10	-	-	10-15	15-20	-
S-42	Tüfik kiltaşı	75-80	15-20	<u> </u>	-	<5	<5	-
S-41	Tüfik kiltaşı	70-75	15-20	7 - J	- / -	<5	5-10	-
S-40	Kiltaşı	>50	<5	-	-	5-10	<5	-
S-39	Tüfik kiltaşı	>50	5-10	7	-	<5	5-10	-
S-38	Tüfik kiltaşı	50-55	20-25	<5	7	15-20	<5	-
S-37	Kiltaşı	>50	5-10	<5	-	<5	5-10	-
S-36	Kiltaşı	>50	5-10	10-15	-	<5	5-10	5-10
S-35	Kiltaşı	>50	15-20	<5	-	<5	<5	<5
S-34	Kiltaşı	>50	10-15	5-10	-	5-10	<5	-
S-33	Tüfik kiltaşı	>50	5-10	<5	-	<5	<5	-
S-32	Tüfik kiltaşı	70-75	<5	-	-	<5	20-25	-
S-31	Tüfik kiltaşı	80-85	<5	-	-	<5	10-15	-
A-3b	Tüfik kireçtaşı	35-40	<5	-	-	<5	15-20	45-50
A-3a	Kumlu kiltaşı	45-50	10-15	-	-	5-10	30-35	-
A-2b	Tüfik kiltaşı	55-60	15-20	<5	-	5-10	10-15	-
A-2a	Tüfik kumtaşı	30-35	<5	-	-	60-65	<5	-
A-1b	Tüf (dasitik)	80-85	5-10	-	-	<5	5-10	-
A-1a	Tüf (dasitik)	85-90	<5	-	-	<5	5-10	-
Y-11	Tüfik kiltaşı	80-85	<5	-	-	<5	10-15	-
Y-5	Kumlu kiltaşı	45-50	10-15	-	-	20-25	15-20	-
K-62g	Kumlu kiltaşı	60-65	10-15	-	-	10-15	10-15	-
K-62f	Kumlu kiltaşı	60-65	20-25	<5	-	5-10	<5	-
K-62e	Kumlu kiltaşı	60-65	20-25	<5	-	5-10	<5	-
K-62d	Killi kumtaşı	30-35	15-20	<5	-	10-15	30-35	-
K-62c	Kumlu kiltaşı	45-50	35-40	<5	-	5-10	<5	-
K-62b	Kiltaşı	75-80	5-10	<5	-	<5	5-10	-
K-62a	Kiltaşı	85-90	5-10	-	-	<5	<5	-
K-61	Killi kumtaşı	30-35	15-20	<5	-	15-20	15-20	10-15

Çizelge 3.7 : Lalapaşa batısı, Kavak Dere/Gürgen Dere mevkisinde, İslambeyl	i
Formasyonu'nun alt-orta düzeyine ait 18 m kalınlıktaki litolojisi.	

Kalınlık (m)	Örnek Kodu	Açıklama
?	Alüvyon	-
2.8	62g	Yeşil-gri renkli, yarı tutturulmuş kiltaşı.
2.7	62f	Yeşil renkli, düşük tutturulmuş kiltaşı.
2.8	62e	Yeşil-gri renkli, düşük tutturulmuş kiltaşı.
4.4	62d	Bej-gri renkli, düşük-yarı tutturulmuş kumlu kiltaşı.
2.8	62c	Yeşil renkli, yarı tutturulmuş kiltaşı.
1.6	62b	Bej-gri renkli, yarı tutturulmuş kiltaşı.
0.8	62a	Bej-gri renkli, yarı tutturulmuş kiltaşı.
?	Taban (Örtülü)	-



Şekil 3.11 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı-Kavak Dere/Gürgen Dere mevkiinde alttan üste doğru görünümü.

İslambeyli Formasyonu'nun Kavak Dere'deki (KVK kesiti) yüzeylemelerinin üzerine gelen litolojiler Lalapaşa batısındaki Yumru Tepe mevkiinde (YMR kesiti) izlenebilir (Şekil 3.12). YMR kesitinde yaklaşık 1.5 m kalınlığındaki bentonitik seviye tüfik kökenli olup üste doğru kumlu-kil, killi-kum geçişleri gösterir ve bunların üzerinde ise uyumsuzlukla Trakya Formasyonu yer alır. Bu bentonitik seviye işletilmekte olup % 80-85 smektit içerir (Çizelge 3.6).



Şekil 3.12 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı -Yumru Tepe yüzeylemeleri. Bu alanda İslambeyli Formasyonu üzerinde uyumsuzlukla Trakya Formasyonu gözlenir.

Ahmetbey Değirmeni mevkisinde (AHM kesiti) 76201/31180/157 m koordinatlarında bentonit amaçlı açılmış ocak aynalarında yaklaşık 20 m kalınlığındaki bir sütunda formasyonun litolojileri izlenebilmektedir (Şekil 3.13). Bu kesitin en alt düzeyi muhtemelen YMR kesiti ile yanal geçişlidir ve dolayısıyla AHM kesiti YMR kesitinin üzerindedir. AHM kesitinin en alta yakın seviyesinde, ocak tabanında 2 m kalınlığında bentonitik tüf seviyesi bulunur (A-1a ve A-1b kodlu örnekler). Kayaç arazide yerel merceksel değişimler gösteren killi tüf görünümündedir ve "bentonitik tüf" olarak adlandırılabilir. Mikroskop altında, kayacın (A-1a ve A-1b kodlu örnekler) başlıca camsallığı bozulmuş bir matriks ile düsük oranlardaki mineral ve kristal parçalarından oluşan daşitik-riyodaşitik tüf olduğu belirlenmiştir. Mineraller % 5'den az oranlarda olmak üzere alkali feldspat, plajioklaz, kuvars ve biotit ile % 1'den az orandaki opak minerallerdir. Kuvarslar çok ince boyutludurlar, diğer mineral ve kristal taneleri genellikle 0,2 mm civarı ve altı boyutlardadırlar. Bütün bu taneler hemen hemen tüme yakın killeşmiş bir kalıntı volkanik camsı matriks içerisindedirler. Volkanik cam parçalarının muhtemel birincil sınırlarında ince hatlar halinde anizotropi gösteren kısmi silisleşme izlenir, diğer tüm kesimler tipik açık kahve renkli sabunsu bir görünüm gösterir (Şekil 3.14a ve b). Biotitlerde, bazı feldspatlarda ve de genel olarak tüm minerallerde kısmi, akma dokusuna işaret eden az belirli bir yönlenme vardır. Alkali feldspatlar ortoklaz türüdürler, mikrokline rastlanmamıştır. Polisentetik ikizlenme ve zonlu yapı gösteren plajioklazların ikiz durumlarına göre olan sönme açılarından albit-oligoklaz türünde oldukları anlaşılmıştır. Biotitler genellikle ince-uzun lameller halindedirler, kısmen bükülmüşlerdir. Bazı biotitlerin etrafında opaklaşmalar izlenir. Litik parça saptanmamıştır. Tüf örneklerindeki dokusal özellikler, tanelerin taşınma izi göstermemesi, feldspat tane sınırlarının yenmiş olması gibi özellikler ve masifin metamorfiklerinde sıkça görülen mikroklin bulunmaması ve de litik elemanların bulunmaması tüf bileşenlerinin metamorfik volkanik-magmatik birincil parçalar olduğunu düşündürmektedir.

AHM kesitinde bentonitik tüf seviyesinin hemen üzerine genel bej renkli, yarı tutturulmuş tüfik kumtaşı seviyesi gelir (A-2a kodlu örnek; Çizelge 3.6). Binoküler mikroskop altında, bu örneğin kum ve az orandaki çakıl boyutlu elemanlarının çoğunlukla kuvarsit ve daha az oranlarda gnays ve nadir şist kökenli oldukları, çoğunlukla kuvars (beyaz, süt, bej ve renksiz), kısmen feldspat ve mika (biotit, muskovit, klorit), eser oranda piroksen ve amfibol türü mineraller içerdiği belirlenmiştir. Taneler yarı yuvarlak ve orta-iyi düzeyde küresellik gösterirler. Kuvarslarda rutil inklüzyonları ile mangan dentritleri gözlenir. Feldspatların bazı tanelerinde kil dönüşümü vardır. Bu lokasyonda, daha üstte bentonitik özellikte tüfik kiltaşı seviyesi bulunur (A-2b kodlu örnek). Çizelge 3.6'dan de görüleceği üzere yüksek smektit içeriklidir. Bu seviye yanal olarak merceksel devamlılıklar gösterir ve

tabandaki bentonitik tüf ile benzer özelliklerdedir. Bunların üzerine gelen seviye (A-3a kodlu örnek) açık bej renkli, nadir çakıl (% <5), genelde kum boyutlu ve kil matriksli kumlu kiltaşıdır. Yarı yuvarlak-küresele yakın çakıl ve kum taneleri kuvarsit ve gnays kökenlidirler, şist parçalarına rastlanmaz. Feldspatlardaki killeşme belirgindir ve XRD verileri de belirgin smektit göstermiştir (Çizelge 3.6). Nihayet en üst seviye (A-3b kodlu örnek; Çizelge 3.6) beyaz renkli, kumlu kalker görünümündedir. Optik mikroskop altında kayaçta % 55-60 oranında mikritiksparitik kalsitten oluşan bir matriks ile gelişigüzel dağılmış kuvars, feldspat, biotit mineral taneleri ve kuvarsit kökenli kayaç parçaları bulunur (Şekil 3.14c ve d). Bu bileşenlerin taneleri genelde 0.1-0.2 mm civarı boyutlarda, köşeli, keskin kenarlı, düşük küreselliktedir ve uzun süreli bir taşınma-aşınma işaret etmezler. Mikritiksparitik hamur içerisinde yaygın olarak fosil kavkıları da yer alır.



Şekil 3.13 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı-Ahmetbey yüzeylemeleri. Bu alanda bentonit amaçlı açılmış bir ocak içerisinde yüksek smektit içerikli zon (A-1a, A-1b kodlu örnekler) ocak tabanında izlenmektedir. Kayaç bentonitik özellikte dasitik-riyodasitik tüftür.
Sinanköy hemen batısında (SNK kesiti) İslambeyli Formasyonu'nun yaklaşık 32 m kalınlıktaki orta-üst seviyeleri net olarak izlenir (Şekil 3.15) ve formasyonun üzerindeki Kırklareli Kireçtaşı'na olan geçişi net olarak görülür. Litoloji beyazımsı bej renkli, marn görünümlü kiltaşı ve kumlu-kiltaşı ile tüfit bantlarını kapsar. Bu kesite ait seviyelerde smektit içerikleri (% 50-85) değişkenlik göstermektedir (Çizelge 3.6). Kesitin orta-üst seviyeleri (S-44 ve S-45 kodlu örnekler) ise tüfik kireçtaşı karakterindedir. Tüfik kireçtaşları ana mineral olarak kalsit ve düşük oranda zeolit (holandit-klinoptilolit) içerirler (Çizelge 3.6).



Şekil 3.14 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı-Ahmetbey yüzeylemelerinden derlenen örneklerin optik mikroskop görünümleri (çift nikol). Dasitik tüflerin killeşmiş volkanik cam parçaları içerisinde az oranda mineral taneleri bulunmaktadır (a, b: A-1a kodlu örnek). Tüfik kireçtaşları mineral tanelerinin yanı sıra karbonat (kalsit) matriks ve fosil kavkıları içermektedir (c, d: A-3b kodlu örnek).



Şekil 3.15 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı-Sinanköy batısındaki yüzeylemeleri 32 m kalınlıktaki bir zonda izlenebilmektedir. Kiltaşı ve piroklastikçe zengin seviyeler ardalanmalıdır. Üstteki Kırklareli Kireçtaşı'na dereceli bir geçiş bulunur.

İslambeyli Formasyonu'nun Çömlekakpınar kuzeyindeki yüzeylemeleri (CML kesiti) SNK kesitinin üst seviyelerinin yanal karşılığıdır. CML kesitine ait litoloji alttan üste doğru tüfik kumtaşı, tüfik kiltaşı, kiltaşı ve tüfik kireçtaşı şeklindedir. Bu alanda açılmış ve işletilmiş bir bentonit ocağı bulunmaktadır (Şekil 3.16). Bu kesite ait C-6 kodlu örnek yaklaşık 1.5 m kalınlığındaki ve % 85-90 smektit içerikli bentonit seviyesinden derlenmiştir.



Şekil 3.16 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı-Çömlekakpınar Köyü yakınındaki yüzeylemelerinde bentonit amaçlı açılmış ocakta (a, b ve c) tabanda yüksek smektitli seviye (C-6 kodlu örnek) ve üzerinde karbonatça zenginleşen seviyeler yer alır. Piroklastik kılavuz bir düzey ocak dışındaki mostralarda da izlenir (d ve e).

3.1.3 Kırklareli Kireçtaşı (KK) (Eosen)

Kırklareli Kireçtaşı Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Lalapaşa İlçesi çevresinde, Çömlekköy, Çömlekakpınar ve Sinanköy mıntıkalarında yaygın mostra verir. Genelde İslambeyli Formasyonu üzerinde ve çoğunlukla yataya yakın konumda net olarak izlenir (Şekil 3.17). Özellikle dik yamaçlarda, altındaki İslambeyli Formasyonu ile olan ilişkisi de açıktır (Şekil 3.17 ve 3.18d). Çalışma alanının batısında, Hanlıyenice güneyi-Yünlüce kuzeyi arasındaki lokasyonlarda ise doğrudan Istranca Masifi kaya birimleri üzerinde uyumsuz olarak bulunur ve masif ile olan bazı sınırları faylıdır. Çalışma alanında Oligosen Kırklareli Kireçtaşı üzerine uyumsuz olarak gelmektedir. Kırklareli Kireçtaşı'nın kalınlığının saha gözlemlerinden ve jeolojik kesitlerden 125 m üzerinde olduğu düşünülmüştür.

Kırklareli Kireçtaşları Lalapaşa batısında, Çömlekköy-Çömlekakpınar arasındaki alanda yayvan mostralar şeklinde izlenirler. Mostra dış yüzeyleri genellikle kirli gri, taze yüzeyleri bej-beyazdır. Çalışma alanının özellikle kuzey kesimlerindeki mostralarda ve el örneklerinde fosil kavkıları gözle seçilebilir. Bu kesimlerde kireçtaşları ile alttaki İslambeyli Formasyonu geçişleri de belirgin olarak izlenir ve bu geçiş yine belirgin olarak derecelidir (Şekil 3.18d). Tabakalanma genelde yataya yakın olup yerel tektonik özelliklerden dolayı eğim yükselebilmektedir (Şekil 3.19). Lalapaşa doğusunda yaklaşık D-B, <5°K, Çömlekakpınar mevkisinde yaklaşık K5-15B, <10°GB, Sinanköy batı mevkisinde K30-40B, 20-30°GB şeklinde tabakalanma mevcuttur. Genelde İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerinde de karbonat (kalsit) oranı artar, diğer taraftan Kırklareli Kireçtaşı'nın alt seviyelerinde de kil ve kum oranı belirgin olarak vardır. Bu tür geçiş zonlarında, Kırklareli Kireçtaşı'nın mostraları daha kolay parçalanan-dağılan kumlu kaya özelliğindedir, diğer seviyelerinde ise tipik kireçtaşı mostra görünümü söz konusudur. Orta-üst seviyelerde tabakalar kalınlaşır ve genelde masif bir görünüm ortaya çıkar. Kireçtaşlarında genellikle üç yönde çatlak sistemi vardır ve çatlak sıklığı ortayüksektir.

64



Şekil 3.17 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki yüzeylemeleri. Sinanköy doğusunda İslambeyli Formasyonu üzerine dereceli geçişli gelen yataya yakın, orta-kalın tabakalı Kırklareli Kireçtaşı (a ve b). Hanlıyenice güneyinde İslambeyli Formasyonu ve üzerindeki Kırklareli Kireçtaşı (c).



Şekil 3.18 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Edirne-Lalapaşa Alanı-Sinanköy mevkisindeki yüzeylemeleri. Sinanköy ve Kale Tepe sırtında kalın tabakalı kireçtaşları ve içerisindeki mağara oluşumları (a, b ve c); Sinanköy batısında İslambeyli Formasyonu ve üzerindeki Kırklareli Kireçtaşı'nın ilişkisi (d), kireçtaşlarında aşınmalardan dolayı gelişen yapılar (e).



Şekil 3.19 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Edirne-Lalapaşa Alanı-Çömlekakpınar mevkisindeki yüzeylemeleri. Genelde yataya yakın tabakalanmalı kireçtaşlarında yerel ölçekte tabaka eğimleri yükselebilmektedir.

Kırklareli Kireçtaşı'nın Sinanköy mevkisindeki yüzeylemelerinde ve hatta İslambeyli Formasyonu üzerine gelen tüm lokasyonlardaki yüzeylemelerinde, alt İslambeyli Formasyonu ile üst Kırklareli Kireçtaşı arasındaki dereceli geçiş optik mikroskop bulguları ile de denetlenebilir. Kireçtaşlarının alt seviye örnekleri kumlu-fosilli kireçtaşı adlamasına yakındır (Şekil 3.20c, d, e, f). Örneğin, Sinanköy hemen doğu ve Lalapaşa güneydoğusundan derlenen kireçtaşı alt seviye örneklerinde mikritiksparitik kalsit çimento içerisinde bol oranda kuvars, feldspat, muskovit, biotit, mineral parçası ve kuvarsit kayaç parçası ile nadir oranda amfibol minerali saptanmıştır (Şekil 3.20c, d, e, f; KK-6 ve LP-5 kodlu örnekler). Mineral ve kayaç parçaları genelde % 5-20 arasında değişir ve bu parçaların en fazla olduğunda kayaç örneklerindeki kalsit çimento oranı % 65-70 iken mineral ve kayaç parçaları % 30-35 oranındadır. Mineraller genellikle yuvarlak-yarı yuvarlak, nadiren köşeli, orta küreselliktedir. Kayaç parçaları (genelde kuvarsit) ve iri feldspatlarda tane boyu 2-3 mm arasında değişirken kuvars, feldspat ve mika mineralleri genellikle 0.5 mm ve altı boyutlardadır. Feldspatlar plajioklaz ve K-feldspat (ortoklaz/mikroklin) türüdür ve K-feldspatların oranı plajioklazlara göre daha fazladır. Kuvars oranı ise feldspatlara göre azdır. Muskovit, biotit (kloritleşmiş biotit) ise kayaç içerisinde düşük orandadır. Fosil kavkıları belirgin olarak izlenir. Kırklareli Kireçtaşı'nda alt seviyelerden itibaren kalsit oranı yükselir, üste doğru % 90'ın üzerine çıkar ve genelde % 100'e yakın oranda olur. Bu durumda tipik mikritik-sparitik fosilli kireçtaşı söz konusudur (Şekil 3.20a, b; KK-2 kodlu örnek). Mikroskop bulgularına göre, tane boyutunda çoğunlukla homojen bir görünüm söz konusu iken bazı örneklerde özellikle merceksel farklılıklar vardır.



Şekil 3.20 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Edirne-Lalapaşa Alanı-Sinanköy yüzeylemelerinden derlenen örneklerin optik mikroskop görünümleri (a, b, c, e, f: çift nikol; d: tek nikol). Kırklareli Kireçtaşı bu alanda dereceli geçişle İslambeyli Formasyonu üzerine gelir. Genelde alt seviyelerde kumlu kireçtaşı karakterindedir ve belirgin oranda kuvars, feldspat, mika mineral parçalarını içerir (c, d: LP-5 ve e, f: KK-6 kodlu örnek).Üst seviyelere doğru tipik kireçtaşı karakterindedir (a, b: KK-2 kodlu örnek). Birim fosil içeriğince zengindir.

3.1.4 Pınarhisar ve Süloğlu Formasyonları (PSF) (Oligosen)

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda yer alan Oligosen çökeller, Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından Edirne-Kırklareli Bölgesinde tanımlanan Pınarhisar ve Süloğlu Formasyonları'nın birimleridir. Yine, çalışmacılar tarafından verilen Çakıl Formasyonu ise ihmal edilebilir dar bir alanda bulunur. Oligosen çökeller Lalapaşa İlçesinin batısından başlayarak batı-güneybatıya doğru bir şerit halinde uzanır. Batıdan doğuya doğru Taşlımüsellim, Domurcalı, Sülecik ve Taşlısekban köylerini içine alacak şekilde bulunurlar. Ayrıca küçük bir yüzeyleme ise Lalapaşa'nın güneybatısındaki Kayapa Köyü'nün yakın kuzeydoğusunda yer alır. Oligosen içerisinde derlenen örneklerin birçoğu Pınarhisar Formasyonu'na aittir. Formasyon kumtaşı-çakıltaşı, karbonatlı kumtaşı, kiltaşı, kumlu-killi kireçtaşı, kireçtaşı ve tüftüfit seviyeleri içerir. Pınarhisar Formasyonu, kuzey Trakya'da başlıca kireçtaşlarından oluşmuş ise de çalışma alanında, kireçtaşlarının altına gelecek şekilde az bir kalınlıkta (<30 m) başlıca kırıntılılardan oluşur ve kumtaşı, killi kumtaşı, kumlu kil, kiltaşı ve ayrıca tüf ve tüfit içeriklidir. Muhtemelen, Pınarhisar Formasyonu'nu bu düzeyleri ayrı bir üye mertebesinde düşünülebilir.

Sülecik batısında, Domurcalı mevkisinde Oligosen çökeller (Pınarhisar Formasyonu) hemen kuzeyde Istranca Masifi kaya birimleri ile sınırlıdır ve masifin güneyinde dar bir şerit halinde yaklaşık doğu-batı istikametli yüzeylerler. Bu mevkide D-56a-g kodlu örneklerin derlendiği noktada yaklaşık 7 m kalınlıkta Oligosen çökel kalınlığı net olarak izlenebilir (Şekil 3.21). Genelde kumlu-killi bir litoloji ve arada tüf bantları mevcuttur ve tabakalanma K40°D/10°GD seklindedir. Domurcalı mevkisindeki Oligosen çökel seviyesinin litolojik açıklaması ve XRD ile belirlenen modal-mineralojik bileşimi Çizelge 3.8'de verilmiştir. Çizelgede örnekler litostratigrafik olarak dizilidir. Bu mevkide, yaklaşık 7 m kalınlıktaki istif yeşil renkli kumlu kiltaşları ile başlar (D-56g ve a kodlu örnekler). Gri renkli kumlu tüf (D-56b kodlu örnek), kahvemsi renkli killi kumtaşı-çakıltaşı (D-56c kodlu örnek), yeşilimsi gri renkli kumlu kiltaşı (D-56d kodlu örnek) ile devam eder ve üstte bir tüf seviyesi ile sonlanır (D-56e ve f kodlu örnekler). Beyaz, grimsi beyaz renkli toz boyutlu tüf seviyesi bölgede bir kılavuz seviye niteliğindedir. D-56e ve D-56f kodlu örnekler bu seviyeyi temsil ederler ve mineralojik bileşimlerine göre bentonit karakterindedirler (Çizelge 3.8). Ancak, makro görünümlerinde halen birincil tüf kayaç özelliği belirgindir.

Örnek	Litoloji	Kalınlık (m)	Smektit	İllit/ Mika	Klorit/ Kaolinit	Kuvars	Feldspat
56f	Tüf	0.5	80-85	-	<5	<5	10-15
56e	Tüf	0.8	75-80	5-10	<5	<5	5-10
56d	Kumlu kiltaşı	1.2	40-45	10-15	-	10-15	30-35
56c	Killi kumtaşı	0.8	5-10	10-15	-	20-25	55-60
56b	Tüf	1.4	45-50	20-25	<5	10-15	10-15
56a	Kumlu kiltaşı	0.9	45-50	25-30	<5	5-10	15-20
56g	Kumlu kiltaşı	1.2	30-35	40-45	<5	10-15	10-15

Çizelge 3.8 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen)'na ait Domurcalı kesitinde derlenmiş örneklerin X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (%).



Şekil 3.21 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen), Domurcalı doğusunda D-56a-g kodlu örneklerin derlendiği yüzeylemeler ve kumlu kiltaşı, killi kumtaşı seviyeleri ile beyaz-grimsi beyaz renkli bentonitik karakterde kılavuz tüf seviyeleri.

Süleoğlu (Süloğlu) İlçesi, Taşlısekban Köyü mıntıkasında, köyün güneyinde ve yakın kuzey-kuzeybatısında ve de güneybatısında olmak üzere üç kesitte Oligosen (Pınarhisar Formasyonu) litolojiler izlenmiş ve örnek derlemesi yapılabilmiştir. Bu örneklerin litolojik tanımlamaları ve modal-mineralojik bileşimleri Çizelge 3.9, Çizelge 3.10a ve Çizelge 3.10b'de verilmiştir.

Taşlısekban Köyü güney çıkışında Oligosen çökeller Istranca Masifi'nin güneyinde dar bir şerit halinde yaklaşık doğu-batı istikametli yüzeylerler. Bu mevkide T-58a-g kodlu örneklerin derlendiği noktada yaklaşık 8 m kalınlıkta Oligosen çökel kalınlığı net olarak izlenebilir (Şekil 3.22). Genelde kumlu-killi bir litoloji vardır ve bunun yanısıra ince tüf bantları mevcuttur. Tabakalanma K50B/25°KD şeklindedir. Bu seviyenin litolojik açıklaması ve XRD ile belirlenen modal-mineralojik bileşimi Çizelge 3.9'da görülmektedir. Bu istif altta karbonatça zengin bir grup ile başlar ve bunun üzerine gelen piroklast katkılı seviye (T-58e kodlu örnek) ve hemen üzerinde de beyazımsı renkli tüf seviyesi (T-58d kodlu örnek) ile son bulur. Bu tüf seviyesi yaklaşık 0.3 m kalınlıkta olup bentonit karakterindedir (Şekil 3.22). Tüf seviyesi üzerindeki litoloji ise killi kumtaşı karakterindedir (alttan üste; T-58c, b ve a kodlu örnek)er).



Şekil 3.22 : Taşlısekban kuzeydoğusunda Oligosen çökellere ait T-58a-g kodlu örneklerin derlendiği mostraların görünümü (a, b) ve beyazımsı renkli ince bentonitik karakterde tüf seviyesi (c).

Örnek	Litoloji	Kalınlık (m)	Smektit	İllit/ Mika	Kuvars	Feldspat	Kalsit
T-58a	Killi kumtaşı	1.6	5-10	<5	20-25	65-70	-
T-58b	Killi kumtaşı	0.9	10-15	5-10	20-25	55-60	-
T-58c	Killi kumtaşı	1.4	30-35	<5	25-30	30-35	-
T-58d	Tüf	0.3	85-90	<5	5-10	<5	-
T-58e	Tüfik kireçtaşı	0.2	30-35	<5	<5	<5	55-60
T-58f	Killi-karbonatlı kumtaşı	2.4	20-25	<5	15-20	25-30	30-35
T-58g	Killi kireçtaşı	1.0	20-25	<5	<5	5-10	65-70

Çizelge 3.9 : Taşlısekban güney kesitinde derlenmiş Oligosen çökel örneklerinin litolojik adlamaları ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile belirlenen modalmineralojik bileşimleri (%).

Taşlısekban Köyü kuzey-kuzeybatısında, Keldere içerisinde (koordinatlar: 89509/28459/205m) 2.5 m kalınlıkta olan bir dere içi şev mostrası izlenir. Burada, dere içinde piroklast katkılı killi-kumlu litolojiler gözlenmiştir ve örnek derlemesi yapılmıştır (Şekil 3.23a; Çizelge 3.10a). Tabakalanma K30D, 10°GD şeklindedir. En altta (dere tabanında) 0.8 m kalınlıkta yeşilimsi-koyu bej renkli bir seviye bulunur. Bu seviye kumlu-killi tüf/tüfit özelliğindedir. Piroklast parçaları (kum-çakıl boyutlu) beyazımsı bej renkli olarak gözlenirler. T-1 ve T-2 kodlu örnekler bu seviyeyi temsil eder. Bu seviyenin üzerinde 0.5 m kalınlıkta beyaz renkli, homojen görünümlü, ince taneli bentonitik tüf seviyesi (T-3 kodlu örnek) gelir. Bu seviyenin üzerine 0.5 m kalınlıkta, yeşil-bej renkli, çakıllı kum (killi)/kumtaşı seviyesi (T-4 kodlu örnek) bulunur. Bunun üzerine de 0.7 m kalınlıkta, açık bej renkli tüfik kumlu kil (T-5 kodlu örnek) gelmektedir. Mostra en üstte 0.5 m kalınlıkta alüvyon/toprak ile sonlanır. Bu lokasyonda düşük oranda da olsa zeolit (klinoptilolit) varlığı saptanmıştır.

Taşlısekban Köyü batısında, okul binası batısındaki lokasyonda (koordinatlar: 89670/27950/208 m) alüvyonun hemen altında özel bir şirket adına bentonit amaçlı açılmış yarmalarda 1 m kalınlığında bentonitik zon görülmektedir (Şekil 3.23b). Oldukça homojen, bej renkli bentonit seviyesinden T-6 kodlu örnek alınmıştır. Bu örnek XRD sonuçlarına göre yüksek smektit içerikli bulunmuştur (Çizelge 3.10b). Bentonit seviyesinin altında sırasıyla; ince kum (T-7 kodlu örnek), kaba kum (T-8 kodlu örnek) ve metamorfik masifin kuvars çakıllarını içeren çakıltaşına geçilir. Bu mevkide, diğer bir yarmada (koordinatlar: 89424/28025/215 m) alüvyonun altında yaklaşık 2 m kalınlıkta bentonitik bir zon görülmektedir. Bu zon homojen değildir. Bentonitik (T-12 kodlu örnek) ve tüfik kireçtaşı (T-11 kodlu örnek) geçişlidir. Dolayısıyla, bu mevkide minimum 1 m kalınlıkta çok iyi kalitede bentonit

seviyesinin varlığı söz konudur. Bu lokasyonda da eser oranda zeolit (klinoptilolit) varlığı bulunur.



Şekil 3.23 : Oligosen çökellere ait Taşlısekban kuzey-kuzeybatısından (a; çizelge 3.10a) ve batısından (b; Çizelge 3.10b) derlenen örneklerin yüzeylemeleri. Tüf/tüfik kiltaşı, tüf ve Tüfik killi kumtaşı ardalanması (a), kumtaşı, bentonitik tüf (T-6 kodlu örnek) ardalanması (b).

Çizelge 3.10a : Oligosen çökellere ait olup, Taşlısekban Köyü kuzeyinden (Keldere) derlenen örneklerin litolojik adlamaları ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ile belirlenen ile belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (%).

Örnek	Litoloji	Kalınlık (m)	Smektit	İllit/ Mika	Klorit/ Kaolinit	Zeolit	Kuvars	Feldspat	Kalsit
T–5	Tüf / Tüfik kiltaşı	0.7	60–65	10-15		<5	5-10	15-20	-
T-4	Tüfik killi kumtaşı	0.5	30–35	<5	<5	<5	20-25	35-40	-
T-3	Tüf	0.5	85–90	<5	-	-	5-10	<5	-
T–2	Tüf / Tüfik kiltaşı	0.4	45-50	15-20	<5	15-20		5-10	5-10
T–1	Tüf / Tüfik kiltaşı	0.4	65–70	5-10	-	-	<5	20-25	-

Çizelge 3.10b : Oligosen çökellere ait olup, Taşlısekban Köyü batısından (okul mevki) derlenen örneklerin litolojik adlamaları ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ile belirlenen ile belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (%).

Örnek	Litoloji	Kalınlık (m)	Smektit	İllit/ Mika	Klorit/ Kaolinit	Zeolit	Kuvars	Feldspat	Kalsit
1. Yarma									
T6	Tüf	1.0	90-95	-	-	-	<5	<5	-
Т—7 / —8	Kumtaşı	1.8	-	-	-	< 5	30-35	60-65	-
2. Yarma									
T-12	Tüf	1.1	90-95	-	-	-	<5	<5	<5
T–11	Tüfik kireçtaşı	0.9	10-15	< 5	-	<5	<5	<5	75-80

Taşlımüsellim Köyü Istranca Masifi ile olan sınırına yakın bir noktada, Oligosen birimlerin içerisinde, Istranca Masifi'ne yakın lokasyonda bir tüf yüzeylemesi bulunur (Şekil 3.24). K15B, 15°KD tabakalanmalı tüf bandı (koordinatlar:

89870/27750/192m) ince bir seviye olmasına karşın, üzerindeki litolojilerin aşınmasından dolayı belirgin yayılımlı mostra verir. Buradan derlenen M-71 kodlu örnek XRD verilerine göre % 80-85 smektit içeriklidir ve bunun yanısıra % <5 illitmika, % <5 klorit-kaolinit, % <5 kuvars ve % 5-10 feldspat içerir.



Şekil 3.24 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen), Taşlımüsellim kuzeyinde M-71 kodlu örneğin derlendiği mostraların görünümü. Bu alanda Oligosen yaşlı çökeller Istranca Masifi metamorfikleri üzerindedir. Belirgin bir bentonitik camsı-kül tüf düzeyi 0.6 m kalınlıkta devamlılık gösterir.

3.1.5 Trakya Formasyonu (TF) (Pliyosen)

Pliyosen yaşlı Trakya Formasyonu, Kuzey Trakya'da akarsu çökel karakterindeki ince bir formasyon olarak Umut ve diğ. (1984) tarafından adlanmıştır. Formasyonun yaşı, alttaki Ergene Formasyonu ile olan ilişkisine göre Üst Miyosen-Pliyosen veya Pliyosen olarak verilir. Bulunduğu alanlarda büyük oranda aşınmış/sıvanmış özelliktedir. Trakya Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'nın güneyinde olacak şekilde batıdan doğuya doğru Muratçalı, Korucuköy, Ortakçı, Yağcılı hattında ve dolaylarında yüzeyleme verir. Çalışma alanında muhtemelen aşınmış durumda ve az kalınlıkta yüzlekler halindedir. Formasyon, bu çalışma alanında bordomsu, kahverenkli, turuncu, sarı renklerde az tutturulmuş çakıltaşı, kumtaşı, killi kumtaşı, kiltaşı litolojilerinden oluşur.

3.1.6 Alüvyon (al) (Kuvaterner)

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda haritalanamayacak ölçekte bazı güncel çökel/alüvyon oluşumlarının yanısıra Lalapaşa bölgesinde 200 m'den fazla genişleme gösterebilen kuzey-güney hatlı ana bir güncel yayılım bulunur. Lalapaşa'nın hemen batı kuzeyinden başlayarak güneye doğru Sinanköy ve devamında Kayapa'ya kadar uzanır. Tümüyle tutturulmamış çakıl-kum-silt-kil boyutlu malzemedir.

3.2 Kırklareli-Pınarhisar Alanı

3.2.1 Istranca Masifi (IM) (Paleozoyik)

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda IM'ne ait kaya birimleri Çağlayan ve Yurtsever (1998) adlamasına göre "Kırklareli Grubu" içerisinde tanımlanan "Yörükbayırı Gözlü Gnaysı" ve "Aydıntepe Alkali Gnaysı" dırlar.

3.2.1.1 Kırklareli Grubu

"Yörükbayırı Gözlü Gnaysı" Yurtsever ve diğ. (1993) ile Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından adlanmış birime, Okay ve diğ. (1995, 2001) "Düzorman Metagraniti" ve Okay ve Yurtsever (2006) ise "Yörükbayırı Metagraniti" adını vermişlerdir. Yörükbayırı Gözlü Gnaysları, Şeytandere Metagraniti'ne benzer özelliklerde açıklanmıştır. Birim, belirgin şistoziteli, pembemsi, beyaz, yeşilimsi beyaz, kirli beyaz renklerde, genellikle 0.5-1 cm boyutlu saçılmış K-feldspat gözlü gnaysik granitler olarak ifade edilmiştir ve üyesi olduğu Kırklareli Grubu'nun Şeytandere Metagraniti'ne kısmi benzerlik gösterdiğinden dolayı Erken Permiyen yaşta kabul edilmiştir (Çağlayan ve Yurtsever, 1998).

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Yörükbayırı Gözlü Gnaysı Hacıfakılı Köyü'nün güneydoğusunda ve İslambeyli-Akören köyleri dolaylarında yüzlek verir. Dış yüzeyleri koyu bej, gri, açık yeşilimsi ve taze yüzeyleri pembemsi bej, kirli beyaz ve gri renklerdedir (Şekil 3.25a-f). Mostralarda keskin kenar, köşe belirgindir. Şistozite belirgindir (K40-60°B, 30-40°GB). Makro olarak özellikle feldspatlar, kuvars ve muskovitler belirgindir. Gözlü doku yine makro olarak gözlenebilir. Feldspat taneleri iri bileşenlerdir. Birim, kısmi bantlı doku geçişleri de gösterir. Bu birime ait Hacıfakılı Köyü güneydoğusundan HC-1 ve HC-2 ve Akören Köyü çevresinden AK-1 ve AK-2 kodlu örnekler derlenmiştir

Yörükbayırı Gözlü Gnaysı örneklerinin optik mikroskop çalışmalarında dokusal olarak, grano-lepidoblastik doku (mortar dokusuna geçişli) ve porfiroblastik doku gözlenmiştir (Şekil 3.26a-f). Bölgenin güneyinden derlenen örneklerde tipik yönlü doku ile göz dokusu izlenirken daha kuzeyden alınan örneklerde yönlenme belirsizdir. Çizelge 3.11'de örnekler bazında verilen genel mineral bileşimi "kuvars (% 30-55) + K-feldspat (ortoklaz ve mikroklin) (% 15-35) + plajiyoklaz (albit) (% 5-25), muskovit + serisit (% 10-15), biotit + kloritleşmiş biyotit (% <5-10) + az oranda epidot (% 0-<5) + opak (% <1)" şeklindedir. Örneklerde genel olarak kuvars/feldspatça ve mikaca zengin paralel seviyeler bulunur (Şekil 3.26a ve e). Kuvarslar genellikle 0.5 mm altı bazı alanlarda ise çok daha ince (0.1 mm altı) boyutludurlar. K-feldspat ve plajiyoklazlar genelde 1 mm altı boyutlarda olmakla beraber yaklasık 4 mm'ye varan boyutlarda da olabilirler (Sekil 3.26a ve b). Kfeldspatlar, ortoklaz ve az oranda mikroklinlerdir ve pertitleşme gösterirler. Bölgenin kuzeyine ait bazı örneklerin (HC-2 kodlu örnek) K-feldspatlarında belirgin serisitleşme ve silisleşme görülür (Şekil 3.26c ve d). Plajiyoklaz içeriği kuzeyden güneye artar. Plajiyoklazlar, ikiz düzlemleri-sönme açılarına göre (10-14°) albit cinsidirler. Biotitler muskovitlere göre daha az orandadırlar ve çoğu kloritleşmiştir. Bazı örneklerin muskovitlerinde de kloritleşme bulunur. Muskovitler genellikle 0.5 mm altı uzun boyutlardaki lameller halindedirler. Epidotlar yüksek kırılma indisli, renksiz/kirli, bütünlüğünü kaybetmiş taneciklerdir. Örneklerde %1 oranında bulunan opak mineraller genelde biyotitli zonlarda toplanmışlardır. İkincil demir oksit getirimi bazı örnekler için mevcuttur.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Kırklareli Grubu'nun bir kısım gnaysları "Aydıntepe Alkali Gnaysı" olarak Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından adlanmıştır. Birim, Okay ve Yurtsever (2006) tarafından ise "Aydıntepe Metagraniti" olarak adlanmıştır. Aydıntepe Alkali Gnaysı, beyaz, kirli beyaz, açık gri renklerde feldspat, kuvars, beyaz mikadan oluşmuş, bantlı ve yerel porfiroblastik gözlü granitik gnays olarak tanımlanır (Çağlayan ve Yurtsever, 1998). Çağlayan ve Yurtsever (1998) ve Okay ve Yurtsever (2006)'e göre, Şeytandere Metagraniti K-feldspat azalması, plajioklaz çoğalması ile önce granit-gnays geçişi özelliğindeki Yörükbayırı Gözlü Gnaysı'na ve buradan da kataklazmanın artmasıyla feldspat gözlü, beyaz renkli-uzamış plajiyoklazlı, kuvars ve açık yeşilimsi beyaz mikalı, bantlı Aydıntepe Metagraniti'ne geçmektedir. Aydıntepe Alkali Gnaysı'nın ait olduğu Kırklareli Grubu gibi erken Permiyen yaşta olduğu kabul edilir (Okay ve Yurtsever, 2006).



Şekil 3.25 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Istranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Yörükbayırı Gözlü Gnaysları'nın çalışma alanının kuzey ve doğu kesimlerinde yayılım gösteren yüzeylemeleri. Akören doğusu (a), Hacıfakılı güneydoğusu (b, c, d), Akören batısı-Eğrekler Dere güneyi (e) ve Evciler Köyü güneybatısı (f).



Şekil 3.26 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İstranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Yörükbayırı Gözlü Gnaysları'nın optik mikroskop görünümleri (a, b: HC-1; c, d: HC-2; e, f: AK-1 kodlu örnekler).

Çizelge 3.11 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Istranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Yörükbayırı Gözlü Gnaysları'nın petrografik-polarizan mikroskopta belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (Kuv: Kuvars, K-Fld: K-feldspat, Plj: Plajioklaz, Mu/Se: Muskovit/Serisit, Bi/Kl: Biotit/Kloritleşmiş Biotit, Epd: Epidot, Sf: Sfen, Op: Opak).

Örnek	Kuv	K-Fld	Plj	Mu/Se	Bi/Kl	Epd	Sfen	Opak
HC-1	35-40	15-20	20-25	10-15	5-10	<5		<1
HC-2	30-35	30-35	10-15	10-15	5-10	<5		<1
AK-1	50-55	20-25	5-10	10-15	<5		<1	<1
AK-2	40-45	25-30	10-15	10-15	<5		<1	<1

Çizelge 3.12 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Istranca Masifi (IM)'ne ait Kırklareli Grubu (KG) Aydıntepe Alkali Gnaysı örneklerinin petrografik-polarizan mikroskopta belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (Kuv: Kuvars, K-Fld: Kfeldspat, Plj: Plajioklaz, Mu: Muskovit, Sf: Sfen, Op: Opak).

Örnek	Kuv	K-Fld	Plj	Mu	Sfen	Opak
IS-1	45-50	20-25	15-20	10-15	-	<1
IS-2	45-50	15-20	20-25	10-15	-	<1
IS-22	35-40	40-45	5-10	10-15	-	<1
EV-1	40-45	35-40	5-10	10-15	<1	<1

Aydıntepe Alkali Gnaysı, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Akören-İslambeyli köyleri arasındaki hattın kuzeyinde ve İslambeyli Köyü'nün kuzey-kuzeydoğusunda yüzlek verir (IS-1, IS-2, IS-22, EV-1 kodlu örnekler). Kayaçlar, mostra görünümlerinde genelde ince veya orta ince bantlı, kısmen gözlü bir yönlü dokuya sahip ve feldspatça zengin gnayslardır (Şekil 3.27a-e). Taze yüzeyleri açık gri-bej, kirli beyaz genel görünümdedir (Şekil 3.27d ve e). İslambeyli Köyü kuzeybatısında şistozite ölçümü K40-60°B/30°G olarak belirlenmiştir.

Aydıntepe Alkali Gnaysı örnekleri de tipik gözlü ve yönlü doku oldukça yaygındır. Porfiroblastik-lepidoblastik doku geçişleri sıkçadır (Şekil 3.28a-f). Feldspat gözleri civarında büklümlü muskovitler tipiktir (Şekil 3.28e ve f). Örnekler arasında bazı farklılıklar olmasına karşın, tüm örnekler genelindeki modal mineral bileşim "kuvars (% 35-50) + K-feldspat (ortoklaz) (% 15-45) + plajiyoklaz (albit) (% 5-25) + muskovit (% 10-15) + sfen (% <1) + opak mineral (% <1)" şeklindedir (Çizelge 3.12). Kuvarslar genellikle eş boyutlu (0.1-0.5 mm) tanelerden oluşan zonları meydana getirirler (Şekil 3.28a-d). Feldspatlar (genelde ortoklaz) çoğunlukla iri taneler (0.5-2 mm) halinde göz dokusu oluştururlar. EV-1 ve IS-22 kodlu örneklerde (İslambeyli kuzeyi) iri K-feldspatlarda serisitleşme, sösüritleşme ve pertitleşme yaygındır. Plajiyoklazlar (albit) çoğunlukla yönlü dokuya uyumsuz görünümde ve Kfeldspatlardan daha küçük boyutludurlar. Plajiyoklazlarda polisentetik albit veya albit + karlsbad birlikte ikizlenmeleri yaygındır. Muskovitler ince-uzun (genelde 1 mm) lameller ve merceksel zonlar halindedirler. Muskovitler demir içeriğiyle ilgili olarak genelde kirli görünümde (tek nikol) ancak, bazı örneklerde veya örneklerin bazı alanlarında oldukça temiz görünümdedirler ve bazılarında bükülme yaygındır (Şekil 3.28a-f). Opak mineral olarak muhtemel manyetit ve hematit bulunur.



Şekil 3.27 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Istranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Aydıntepe Alkali Gnaysları'nın yüzeylemeleri. İslambeyli Köyü kuzeydoğusu (a, b, c) ve İslambeyli Köyü kuzeybatısında feldspat ocağı (d, e).



Şekil 3.28 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Istranca Masifi'ne ait Kırklareli Grubu-Aydıntepe Alkali Gnaysları'nın optik mikroskop görünümleri (a, b: EV-1; c, d: IS-2; e, f: IS-22 kodlu örnekler).

3.2.2 İslambeyli Formasyonu (İF) (Eosen)

İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli Köyü çevresinde ve İslambeyli-Poyralı köyleri arasında yaklaşık kuzey-güney hatlı geniş bir yüzeyleme ve İslambeyli Köyü doğusunda, Çayırdere-Akören-İslambeyli köyleri hattında ise doğu-batı gidişli ince bir yüzeyleme verir. Formasyonun çökelleri, metamorfik masif ile Kırklareli Kireçtaşı arasındaki aşınma lokasyonlarında belirgin olarak izlenirler ancak, belirli bölümü ise topoğrafik olarak nispeten düzlük alanlarda güncel alüvyon ile örtülüdür.

Formasyon paleo-topografyaya bağlı olarak çökelmiştir ve bazı alanlarda tipik alüvyal yelpaze özelliğindedir. Çökelmenin başlangıcında hızlı taşınma ve yüksek enerjili alan işaret eden bir depolanma söz konusu olmalıdır ve formasyonun alt parçası büyük ölçüde tabakalanma göstermeyen, düzensiz, kaba-ince taneli iken, üst parçası ise tabakalı, düzenli, ince tanelidir. Bu özellikler ve de malzeme cinsikarakteri açısından İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na benzer şekilde iki parçada (iki üyede) düşünülebilir. Formasyon temel metamorfikler üzerine uyumsuzlukla gelir ve Akören doğusunda olduğu gibi bazı kesimlerde metamorfiklerle olan ilişkisi faylıdır.

İslambeyli Formasyonu Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda genellikle killi kum, killikarbonatlı kum, killi karbonat (marn), kumlu kil türü litolojilerinden oluşur. Bu Derlenmiş örneklerin (30 örnek) XRD ile belirlenen mineralojik bileşimleri Çizelge 3.13'de verilmiştir. Örnekler genelinde, kil grubu mineral içeriği genelde % 50'nin altında veya ona yakın oranlardadır. Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan farklı olarak bu çalışma alanında smektit toplam kayanın ana minerali konumunda değildir.

Akören-İslambeyli köyleri arasındaki Koru Tepe'nin hemen güneyinde, İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyeleri ile temel metamorfikler arasındaki ilişki gözlenebilir (45220/17630/345 m). Formasyon bu lokasyonda blok-çakıl boyutlu elemanlarca zengin, tutturulmamış veya az tutturulmuş çökellerle başlar ve kum boyutlu elemanlarca zengin seviyelere, daha üstte de karbonat oranı artarak şekilde kumlu-killi kireçtaşı litolojilerine geçer.

Formasyonun özellikle alt-orta seviyeleri için büyük oranda örtülü olmayan, ancak üst seviyeleri için büyük oranda örtülü bulunan, nispeten açıklayıcı bir kesit Akören-İslambeyli arasında (49250/17400/405m-51500/17300/334 m koordinatları arası) alınabilir (IS-41, 42, 43, 14 kodlu örnekler). Bu alanda formasyonun alt düzeyinde, genel boz renkli ve daha çok blok boyutlu elemanlardan oluşan çökeller yer alır (Şekil 3.29). Bloklar genelde 3-8 cm boyut aralığında olup 0.5 m'ye varan iriliklerde de olabilirler. Gerek bu alt seviyelerde gerekse tüm formasyon genelinde blok ve çakıllar tümüyle metamorfik temel kayalara aittir ve genelde kötü boylanmalı ve köşeli özelliktedirler. Akören doğusu ile İslambeyli yakın kesimleri arasında elemanların türü, özellikle kuvars/feldspat oranları açısından farklılık vardır. Bu durum, bu elemanların türemiş olduğu metamorfiklerin kaya türündeki farklılıklar ile ilişkili olmalıdır. Çalışma alanında, İslambeyli Formasyonu'nun kuvarsça zengin olan seviye, zon ve merceklerinin gnaysların yanısıra özellikle belirgin oranda kuvarsit kökenli oldukları düşünülebilir.

Örnek	Kaya Türü	Smektit	İllit/ Mika	Klorit/ Kaolinit	Zeolit	Kuvars	Feldspat	Kalsit	Jips
PY-21	Karbonatlı-kumlu kiltaşı	30-35	15-20	5-10	-	5-10	5-10	25-30	-
PY-39	Killi kireçtaşı	20-25	5-10	<5	-	<5	-	65-70	-
PY-20	Killi kireçtaşı	15-20	15-20	<5	-	5-10	<5	50-55	-
PY-19	Killi Kireçtaşı	5-10	<5	<5	-	<5	<5	80-85	-
PY-18	Killi kireçtaşı	25-30	15-20	<5	<5	<5	<5	40-45	-
PY-17	Killi Kireçtaşı	5-10	<5	<5	<5	<5	<5	75-80	-
PY-34	Killi Kireçtaşı	<5	5-10	<5	-	<5	<5	80-85	-
PY-33	Killi Kireçtaşı	5-10	<5	-	-	<5	<5	85-90	-
PY-32	Killi-kumlu kireçtaşı	15-20	10-15	-	-	5-10	10-15	50-55	-
PY-38	Kireçtaşı	<5	<5	-	-	<5	-	90-95	-
PY-37	Karbonatlı kiltaşı	25-30	15-20	<5	-	<5	<5	45-50	-
PY-36	Karbonatlı kiltaşı	25-30	20-25	<5		<5	<5	40-45	-
PY-35	Killi Kireçtaşı	10-15	5-10	<5	- 1	<5	-	75-80	-
PY-11k	Kireçtaşı		<5			<5	-	90-95	-
PY-11j	Killi kireçtaşı	20-25	20-25	<5	<5	<5	<5	45-50	-
PY-11i	Kireçtaşı		<5		- A	<5	-	90-95	-
PY-11h	Killi kireçtaşı	20-25	10-15	<5	· -	<5	<5	55-60	-
PY-11g	Killi kireçtaşı		5-10	5-10	<5	<5	<5	75-80	-
PY-11f	Killi kireçtaşı	5-10	20-25	10-15	-	<5	<5	45-50	<5
PY-11e	Killi kireçtaşı		5-10	<5	<5	<5	<5	80-85	-
PY-11d	Karbonatlı kiltaşı	20-25	25-30	5-10	-	<5	<5	30-35	5-10
PY-11c	Killi kireçtaşı	<5	15-20	<5	<5	<5	<5	70-75	-
PY-11b	Karbonatlı-kumlu kiltaşı	30-35	15-20	5-10	-	5-10	<5	30-35	-
PY-11a	Killi kireçtaşı	20-25	10-15	5-10	-	<5	<5	50-55	-
PY-12	Karbonatlı kiltaşı	35-40	10-15	<5	-	-	-	45-50	-
CY-48	Kumtaşı	<5	<5	-	-	75-80	15-20	-	-
CY-97	Killi kireçtaşı	25-30	<5	-	<5	<5	<5	60-65	-
CY-101	Killi kireçtaşı	10-15	<5	-	-	<5	<5	75-80	-
CY-100	Killi kumtaşı	5-10	<5	-	-	65-70	15-20	<5	-
CY-99	Killi kumtaşı	5-10	<5	-	-	75-80	10-15	-	-
CY-98	Killi kumtaşı	5-10	10-15	-	-	65-70	15-20	-	-
CY-106	Killi kumtaşı	5-10	<5	-	-	70-75	15-20	-	-
CY-105	Karbonatlı-kumlu kiltaşı	30-35	15-20	-	<5	5-10	10-15	25-30	-
CY-104	Killi-kumlu kireçtaşı	5-10	5-10	-	-	10-15	10-15	55-60	-
CY-103	Killi kumtaşı	15-20	<5	-	-	60-65	20-25	-	-
CY-102	Killi kumtaşı	5-10	<5	-	-	70-75	15-20	-	-
İS-16	Karbonatlı-kumlu kiltaşı	25-30	15-20	10-15	<5	5-10	<5	30-35	-
İS-14	Killi kumtaşı	25-30	<5	-	-	40-45	5-10	-	-
ÌS-43	Kumtaşı	-	15-20	15-20	-	45-50	15-20	-	-
İS-42	Kumlu kiltaşı	20-25	20-25	10-15	-	30-35	5-10	-	-
İS-41	Kumtaşı	<5	5-10	<5	-	35-40	25-30	-	-
İS-4	Killi kumtaşı	20-25	15-20	-	-	35-40	<5	<5	-
İS-3	Karbonatlı-kumlu kiltaşı	30-35	10-15	-	-	25-30	10-15	10-15	-

Çizelge 3.13 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndan derlenen örneklerinin X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile belirlenen modal-mineralojik bileşimleri (İslambeyli-Akören: IS kodlu yedi örnek; Çayırdere batısı: CY kodlu dokuz örnek; Poyralı-İslambeyli arası: PY kodlu yirmidört örnek).

Diğer taraftan, formasyonun en alt bloklu seviyesinde dahi blok ve daha az orandaki çakılların arası ince kum, silt ve kil boyutlu malzeme ile dolguludur (Şekil 3.29), hatta Akören alanında bu en alt seviyede yüksek kil (smektit) içeriği saptanmıştır (Çizelge 3.13). Ancak, kil içeriğinde de yanal değişimler vardır. Akören kuzey batısında yüksek smektit içeriği (IS-3 kodlu örnek), Akören doğusunda, Tahir Tepe mevkisinde ise düşük smektit içeriği (IS-41 kodlu örnek) tespit edilmiştir. Bej-boz renkli IS-3 kodlu örnek, karbonatlı-kumlu kiltaşı olarak tanımlanmış olup, % 40-50 oranında kuvars, feldspat ile nadir olarak muskovit ve opak mineraller içerir ve % 5-10 boşluk bulundurur (Şekil 3.30). IS-41 kodlu örnek ise bej-boz renkli, genelde blok-çakıl-kum bileşenlidir. Mikroskop bulgularında, çoğunluğu 0.5-2 mm arası boyutlu metagranit, gnays ve kuvarsit türü kaya ve mineral parçaları (kuvars, K-feldspat, plajioklas, muskovit) içerdiği, kuvarsit kökenli parçalarda ise kuvars tanelerinin 0,1 mm civarı boyutlarda olduğu anlaşılmıştır (Şekil 3.31, 3.32).

Akören alanında bu iri bileşenli alt seviye birkaç metre kalınlığındadır. Esasen İslambeyli Formasyonu'nun neredeyse tüm seviyeleri gibi bu seviyenin de kalınlığı oldukça değişken olup, yanal olarak hiç gözlenmediği lokasyonlar da vardır. Bu seviyenin yanal geçişlerinde ve üzerinde, sarı-gri renklerde yerel kısmi tutturulmuş blok, çakıl, ince-kaba kum ve daha üstte ise kızıl renkli, az tutturulmuş killi kum ardalanması izlenir. Bu seviyelerde yine yanal değişimler olsa da kuvars ana mineral konumundadır, kalsit hemen hemen yok gibidir ve kil minerali (smektit) düşük oranda da olsa genelde vardır (Çizelge 3.13; IS-4, 42, 43, 14 kodlu örnekler). Nihayet, İslambeyli Formasyonu'nun Akören-İslambeyli alanındaki en üst seviyesini ise genel bej renkli, tutturulmuş özellikteki kumlu-killi kireçtaşları oluşturmaktadır. Bu seviyede (IS-16 kodlu örnek) kalsit oranı yükselmiş, kuvars oranı düşmüştür (Çizelge 3.13).



Şekil 3.29 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki alt seviyeleri çoğunlukla bloklu çakıllı kumtaşı ve killi kumtaşı karakterindedir (a: IS-4, b: IS-42, c: IS-43 ve d:IS-14 kodlu örnekler).



Şekil 3.30 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki karbonatlı-kumlu kiltaşlarının optik mikroskop görünümü (çift nikol).



Şekil 3.31 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki alt-orta seviyelerine ait kumtaşları ve çakıl-bloklu kumtaşları genelde kuvars, feldspat, mika (muskovit) mineral parçaları ile belirgin oranda kayaç parçaları bileşimlidir (IS-41 kodlu örneğin alındığı mostra görünümü).



Şekil 3.32 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki alt-orta seviyelerine ait kumtaşlarının optik mikroskop görünümleri (çift nikol; IS-41 kodlu örnek). Kumtaşları metamorfik kayaç parçaları ile birlikte kuvars, feldspat ve mika mineral taneleri içermektedir.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Çayırdere Köyü'nün batı mevkisinde (Mağara kayası mevkii batısı/Manastır deresi doğusu) (koordinatlar: 40366, 16436, 247 m) alttan üste doğru; CY-98, 99, 100 ve 101 kodlu örnekler yaklaşık 15 m'den fazla kalınlıkta olacak şekilde İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviyelerini temsil ederler (Şekil 3.33). Bu zon altta, beyazımsı bej renkli görünümdedir ve silis bileşenler (kuvars mineral parçaları ve kuvarsit kaya parçaları), feldspat ve mika mineralleri (genelde muskovit) ve de granit-gnays kaya parçaları içeren tutturulmamış ve az tutturulmuş ince-orta killi kum ve killi kumtaşıdır (CY-98 ve 99 kodlu örnekler). Kum taneleri yarı yuvarlak-yarı köşeli ve orta düzeyde küreseldir. Bunlar üzerinde sarımsı bej renkli, benzer kum boyut ve biçimli seviye (CY-100 kodlu örnek) izlenir. Bu kum seviyelerinde smektit tür kil minerali bulunur (Çizelge 3.13). Nihayet üstte ise (CY-101 kodlu örnek) killi (smektit) kireçtaşlarına geçilir

(Şekil 3.33). Bu grup örneklerde feldspat türü büyük oranda K-feldspat (ortoklaz ve mikroklin)'tır ve feldspatlarda serisitleşme yaygındır (Şekil 3.34). Örnekler genelindeki opak mineral oranı % <1'dir.



Şekil 3.33 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki orta-üst seviyelerinin Çayırdere batısı, Mağara kayası mevkiindeki yüzeylemeleri. Formasyon bu alanda killi kumtaşı karakterlidir, üste doğru karbonat içeriği artmasıyla Kırklareli Kireçtaşı'na dereceli olarak geçer.



Şekil 3.34 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki killikumtaşlarının optik mikroskop görünümleri (çift nikol; CY-99 kodlu örnek). Killikumtaşları tane büyüklükleri farklı olan merceksel zonlar gösterirler. Feldspat, kuvars mineralleri ve metamorfik kayaç parçaları ana bileşenlerdir. K-feldspatlarda serisitleşme ve killeşme bulunur.

Yukarıda açıklanan İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviyelerinin kısmen yanal karşılığı olarak, Çayırdere batısındaki (Karayanık Tepe güneyi) bir kum ocağında da formasyonun nispeten orta ve üst seviyeleri izlenebilir (Şekil 3.35). Bu lokasyondan (koordinatlar: 41094, 16982, 234 m) 10-15 m arası kalınlıkta olacak şekilde alttan

üste doğru; CY-102, 103, 104, 105 ve 106 kodlu örnekler derlenmiştir. Bu kesitin alt seviyeleri sarımsı-kahvemsi bej renkli, büyük oranda silis bileşenli (kuvars mineral parçaları ve kuvarsit kaya parçaları), belirgin feldspatlı ve az oranlarda mikalı ve de şist ile gnays kaya parçalı kumtaşlarıdır. Taneler genelde ince boyutlu, yarı yuvarlakyarı köşeli ve orta-iyi küreseldirler (CY-102 ve 103 kodlu örnekler; Şekil 3.35 ve 3.36). Az oranlarda kil minerali (smektit) bileşime eşlik eder. Bunlar üzerinde gri-bej renkli killi-kumlu kireçtaşı ve karbonatlı-kumlu kiltaşı yer alır (CY-104 ve 105 kodlu örnekler). Killi-kumlu kireçtaşlarının kendi içindeki kil mineral içeriği değişkendir ve üstte (CY-105 kodlu örnek) daha yüksek smektit içeriklidir (Çizelge 3.13). En üstte (CY-106 kodlu örnek) ise turuncu-kahve renkli ince boyutlu killi kumtaşı yer alır.

Çayırdere Köyü hemen çevresinde İslambeyli Formasyonu'nun yaklaşık 35 m kalınlıkta bir çökel olarak metamorfik temel üzerinde olduğu ve uyumlu-dereceli olarak Kırklareli Kireçtaşı'na geçtiği izlenir. Istranca Masifi ile olan sınırdan (43920/17460 noktası) Kırklareli Kireçtaşı sınırına (43114/17090 noktası) kadar yaklaşık 0.5 km'lik dar bir alanda İslambeyli Formasyonu'nun kesiti gözlenebilir ve muhtemelen sadece formasyonun en alt birkaç metre kalınlıktaki kısmı örtülüdür. Metamorfikler yeşil-kahve renkli amfibol şistlerdir (şistozite K60°B, 20°GB; Şekil 3.37). Bu alanda, İslambeyli Formasyonu'nun 23 m kalınlıkta ölçülmüş olan alt seviyeleri çağla yeşil renkte, tutturulmuş-yarı tutturulmuş kumtaşı-çakıltaşı tabakalarından oluşur (Şekil 3.38). Özellikle çakıltaşı seviyeleri, aşınmalara olan dayanımlarından dolayı 10-20 cm kalınlıklarda çıkıntı seviyeleri oluşturur ve bu seviyelerde tabaka ölçümü de alınabilir (K65°D, 10°KB). Çakıllar tümüyle metamorfik kaya parçalarıdır ve büyük çoğunluk kuvarsit kökenlidir. Çakıl ve blok boyutları 0.5-10 cm arasındadır, genelde 0.5-2 cm boyutlu köseli ve düşük küresel çakıllar hakimdir (Şekil 3.38). Alt seviyelerin üzerine belirgin bir renk değişimi ile genel bej renkli görünümde 12 m kalınlıkta karbonatlı-killi kumtaşı-çakıltaşı seviyeleri gelir (Şekil 3.39). Bu üst parça karbonat içeriğindeki artışla birlikte fosil kavkılar içerir ve dereceli olarak Kırklareli Kireçtaşı'na geçer (Şekil 3.39). Bu noktada, İslambeyli Formasyonu'nun üst ve Kırklareli Kireçtaşı'nın alt seviyelerinde tabakalanma K10D, 20°GD şeklindedir.



Şekil 3.35 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı-Çayırdere batısı, Karayanık Tepe güneyinde açılmış bir kum ocağındaki yüzeylemeleri. Killi kumtaşı, karbonatlı-kumlu kiltaşı ve killi-kumlu kireçtaşı litolojilerinden oluşan formasyon bu seviyelerde düşük smektit bileşimlidir. Bu kesimde formasyonun Mağara kayası mostralarının yaklaşık yanal karşılığı olan seviyeleri izlenir.



Şekil 3.36 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki killikumtaşlarının optik mikroskop görünümleri (çift nikol; CY-103 kodlu örnek). Kayaç kısmen killeşmiş bir matriks içerisinde kuvars, feldspat ve mika mineral taneleri içermektedir.



Şekil 3.37 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı-Çayırdere kuzeydoğusunda Istranca Masifi'ne ait amfibol şistler İslambeyli Formasyonu'nun hemen altındadırlar (a). İslambeyli Formasyonu'nun büyük oranda metamorfik masife ait çakıl ve blok boyutlu elemanlarının görünümü (b).

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviyeleri, Poyralı Köyü ile İslambeyli Köyü arasında yaygın olarak gözlenmektedir. Burada, geniş bir alanda ve ayrı ayrı lokasyonların deneştirilmesi ile yaklaşık 35 m'lik bir kalınlık örneklenmiştir. 50000/10250 koordinat noktasında, 18 m kalınlıklı bir istif yer alır ve alttan üste doğru; PY-11a-11b-11c-11d-11e-11f-11k kodlu örmekler ile temsil edilebilir. Bu istif, 50100/10100 ile 50050/09700 noktaları arasındaki 22 m kalınlıklı istife (alttan üste doğru; PY-32-33-34-35-36-37-38 kodlu örnekler) yanal geçişlidir (Şekil 3.40a, b ve Şekil 3.40c). Bunlar üzerine PY-17-18 (8 m) ile PY-19/20-39 (10 m) ölçülü kesitleri gelir ve dolayısıyla bu alanda toplam yaklaşık 35 m kalınlıkta bir zon, formasyonun orta-üst seviyelerini temsil eder (Şekil 3.40d, e).



Şekil 3.38 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda kumtaşıçakıltaşı ardalanmasından oluşan alt seviyesinin Çayırdere doğusu Kocadere mevkiindeki yüzeylemeleri.



Şekil 3.39 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı-Çayırdere doğusunda karbonatlı-killi kumtaşı-çakıltaşı litolojilerini içeren üst seviyesinin yüzeylemeleri (a, b ve c). Formasyon üste doğru karbonatça zenginleşir, fosil içeriklidir ve Kırklareli Kireçtaşı'na dereceli olarak geçer (d ve e).



Şekil 3.40 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı-Poyralı Köyü kuzeydoğusunda üstteki Kırklareli Kireçtaşları'na geçiş zonunda killi kireçtaşı ve kireçtaşı seviyeleri (a ve b: PY-11a-k kodlu örneklerin derlendiği lokasyon). Bu zon Kırklareli Kireçtaşı'nın en alt düzeyi olarak değerlendirilebilir. Bu seviye ile yanal geçişli olan kiltaşı-kireçtaşı ardalanması (c: PY-35-36-37-38 kodlu örnekler) ve Poyralı-İslambeyli köyleri arasında formasyonun üst seviyelerine ait killi kireçtaşı yüzeylemeleri (c ve e: PY-19 kodlu örnek).

3.2.3 Kırklareli Kireçtaşı (KK) (Eosen)

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda geniş yayılımlı olan Kırklareli Kireçtaşı, İslambeyli Köyü güneydoğusu Aktepe mevkiinde, Çayırdere Köyü'nün güney-güneybatısında, Akören-Çayırdere hattının güneyinde ve ayrıca, Pınarhisar-Poyralı hattının kuzeyinde oldukça geniş alanlarda mostra verir (Şekil 3.41 ve 3.42a, b ve c). Kireçtaşları dış yüzeylerinde koyu gri-bej, nadiren kahvemsi renkli, taze

yüzeylerinde beyaz-bej renkli ve bazı lokasyonlarda gözle görülebilen fosillidirler (Şekil 3.38e, f ve g). Masif görünüm yaygındır. Özellikle alt seviyelerde saptanabilen tabakalanma genelde orta kalınlıktadır. İslambeyli Formasyonu ile Kırklareli Kireçtaşı arasındaki dereceli geçiş bu çalışma alanında çok değildir, ancak İslambeyli doğusunda ve Akören batısında ve Çayırdere batısında kısmen dereceli geçişler izlenir (Şekil 3.42a, b ve c). Kırklareli Kireçtaşları'nın tabakalanması değişkendir. Pınarhisar batısında K30B, 20°GB ve D-B, 40°G, Pınarhisar doğusunda ise K50-60D, <10°GD, Akören mevkisinde D-B, <5°K, İslambeyli doğusunda K50-60B, <10°GB ve Akören-Poyralı arasında ise genelde D-B yaklaşık doğrultulu ve 10°'den küçük kuzey veya güneye eğimli ölçümler mevcuttur. Buna karşın, bazı faylı alanlarda tam tersi konumlu tabakalanma da vardır (K-G, <10°B veya D). Kırklareli Kireçtaşı'nın bu alandaki kalınlığının da Edirne-Lalapaşa Alanı'na benzer şekilde 125 m üzerinde olduğu düşünülmüştür.

Kırklareli Kireçtaşı örnekler genelinde "fosilli mikritik-sparitik kireçtaşı" olarak adlandırılmıştır. Genelde birincil mikritik-sparitik kalsit (% 50-60) ile daha düşük oranlarda ve boşluklarda gelişmiş rekristalize ikincil kalsit (% 5-15) birlikte toplam karbonat bileşenini oluşturur. Ayrıca, genelde bivalve türü fosil kavkısı (% 20-30), diğer mineral parçaları (kuvars, feldspat, muskovit) (% <5) ve belirgin boşluk (% 10-15) belirlenmiştir (Şekil 3.43a, b, c, d, e, f ve Şekil 3.43a, b, c, d). Doku genel olarak homojendir, zonlanma, merceklenme ve akıntı izi genelde saptanmamıştır. Çayırdere mevkisi örnekleri daha yüksek oranda boşluklu ve fosillidir (Şekil 3.43a, b; CY-95 kodlu örnek). İslambeyli doğusundaki mostralarda karstik erime boşlukları yaygındır. Bu mevkide birimin en alt seviye örneklerinde bile önemli oranda kuvars, feldspat ve mika gibi mineral parçaları ve kayaç parçaları bulunmaz (Şekil 3.43c, d; IS-15 kodlu örnek). Akören yakın kesimlerinde de kireçtaşları yine fosilli mikritiksparitik özelliktedir (Şekil 3.43e, f; PY-5 kodlu örnek). Poyralı batısında mikritiksparitik kalsitlerin yanı sıra rekristalize iri kalsitli geçiş zonları da saptanmıştır (Şekil 3.44a, b: PY-25 kodlu örnek). Pınarhisar yakın kesiminde ise kireçtaşlarının mikritiksparitik kalsitleri, yaklaşık 0.01 mm civarı taneciklerin homojen dağılımını gösterirler ve bazı örneklerde oolitik görünüm vardır (Şekil 3.44c, d; PY-28 kodlu örnek). İkincil kalsitlerin boyutları 0.2 mm'ye kadar varır. Çoğunlukla bivalve türü fosil kavkıları genelde 0.5-3 mm ve diğer mineral taneleri ise genelde 0.05 mm civarı boyutlardadırlar.



Şekil. 3.41 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki Çayırdere güneybatısı (a ve b); Akören güneybatısı (c ve d) yüzeylemeleri.



Şekil 3.42 : Kırklareli Kireçtaşı Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda Çayırdere batısında İslambeyli Formasyonu üzerinde uyumlu olarak bulunur (a, b ve c). Kırklareli Kireçtaşı bazı alanlarda, özellikle alt seviyelerinde kumlu-killi özelliktedir (d). Makro ölçekte fosil içerir (e). Pınarhisar İlçesi içerisinde grimsi renkli dış yüzeyli belirgin orta kalınlıkta tabakalıdır (f ve g).


Şekil 3.43 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Kırklareli-Pınarhisar Alanı yüzeylemelerinden derlenen örneklerin optik mikroskop görünümleri (çift nikol). Kırklareli Kireçtaşı Çayırdere Alanı'nda mikritik-sparitik, boşluklu, fosilli özelliklidir ve fissür ile çatlaklarında kuvars dolguludur (a, b: CY-95 kodlu örnek). İslambeyli doğusunda çok düşük oranda ve çok ince boyutlu mineral parçaları içerir; boşluklarda ikincil kuvars ve kalsit vardır ve belirgin fosillidir (c, d: IS-15 kodlu örnek). Akören güneyinde mikritik-sparitik kireçtaşı özelliğinde olup nadir mineral parçaları, belirgin boşluk içerir (e, f: PY-5 kodlu örnek).



Şekil 3.44 : Kırklareli Kireçtaşı'nın Kırklareli-Pınarhisar Alanı güney yüzeylemelerinden derlenen örneklerin optik mikroskop görünümleri (a, b, c: çift nikol; d: tek nikol). Kırklareli Kireçtaşı Poyralı batısında mikritik-sparitik kalsitlerin yanı sıra rekristalize iri kalsitli geçiş zonları da içerir (a, b: PY-25 kodlu örnek). Pınarhisar doğusunda ise nadir oranda kuvars ve feldspat mineral parçalı oolitik kireçtaşı karakterindedir (c, d: PY-28 kodlu örnek).

3.2.4 Pinarhisar Formasyonu (PF) (Oligosen)

Oligosen yaşlı Pınarhisar Formasyonu Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nın güneyinde doğu-batı uzantılı çok ince bir şerit halindedir. Pınarhisar Formasyonu, genelde Kırklareli Kireçtaşı yüzeylemelerinin güneyindeki yüzleklerdir ve Kırklareli Kireçtaşı üzerine uyumsuz olarak gelmektedir.

Oligosen, en altta hem Istranca Masifi'nin özellikle kuvars türü elemanlarını hem de Kırklareli Kireçtaşı'na ait 0.5-8 cm arası boyutlarda blok ve çakıl boyutlu elemanlarını da içeren kum çimentolu, az tutturulmuş çökeller ile başlar. Pınarhisar batısında (koordinatlar: 38900/12760/222 m) Oligosen çökellerin Kırklareli Kireçtaşı ile olan uyumsuz ilişkisi net olarak gözlenebilir (Şekil 3.45).

Oligosen mostraları Pınarhisar İlçe merkezi yerleşim alanlarındaki bazı noktalarda izlenebilir (42700/08880/284m; 42910/08870/217 m) (Şekil 3.46a, b ve c).

Pınarhisar Formasyonu'nda kil-silt-kum boyutlu ve kiltaşı, kumtaşı, karbonatlı kumtaşı, kumlu-killi kireçtaşı ardalanması yaygındır (Şekil 3.46). Özellikle şeyl ve plaketli kumlu-killi kireçtaşı litolojileri sıkçadır (PH-26 kodlu örnek; Şekil 3.46a, b). Bazı kireçtaşı düzeyleri genel mostra görünümleri açısından, aşınma farklılıklarından dolayı çıkıntı düzeyler halindedir (PH-27 kodlu örnek; Şekil 3.46c). Tabakalanma kalınlıkları genelde ince-orta düzeydedir. Pınarhisar doğusunda da killi-kumlu kireçtaşı mostraları izlenir (koordinatlar: 50050/09700/218 m) (alttan üste doğru; PY-29, -30 ve -31 kodlu örnekler). Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki Oligosen çökellerinde volkanik katkı gözlenmemiştir. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Oligosen-Formasyonu'nun, özellikle Taşlısekban-Taşlımüsellim Pınarhisar hattındaki yüzeylemelerinin belirgin piroklastik malzeme (tüf/tüfit düzeyleri) içermesine karşın Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda Oligosen-Pınarhisar Formasyonu bu özellikte görülmemiştir.



Şekil 3.45 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda Kırklareli Kireçtaşı ile Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) arasındaki uyumsuz-tektonik ilişki (Pınarhisar batısı).



Şekil 3.46 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) yüzeylemeleri. Kiltaşı, kumtaşı, karbonatlı kumtaşı, kumlu-killi kireçtaşı ardalanmaları (a ve b: PH-26 kodlu örnek) ve kireçtaşı düzeyleri (c: Pınarhisar İlçesi; PH-27 kodlu örnek).

3.2.5 Trakya Formasyonu (TF) (Pliyosen)

Pliyosen yaşlı Trakya Formasyonu (akarsu çökel karakterinde; Umut ve diğ,, 1984) Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, çalışma alanının güneydoğusunda, Poyralı Köyü çevresinde ve ayrıca bazı küçük yüzeylemeler şeklinde, İslambeyli ile Poyralı köyleri arasında izlenir. Çalışma alanında muhtemelen aşınmış durumda ve az kalınlıkta yüzlekler halindedir. Akören Köyü güneydoğusundaki yüzeylemesinde haritalanamaz ölçekte ve tektonik pencere şeklindeki Oligosen çökellerle iç içedir. Formasyon genelde sarı, turuncu, kahve renk görünümlü ve düşük-yarı tutturulmuş çakıltaşı, kumtaşı, killi kumtaşı, kiltaşı litolojilerinden oluşur.

3.2.6 Alüvyon (al) (Kuvaterner)

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda haritalanamayacak ölçekte bazı güncel çökel/alüvyon oluşumları vardır. Bunların dışında, İslambeyli ile Poyralı köyleri arasında, kuzeygüney doğrultulu Poyralı Dere boyunca genişçe bir güncel çökel/alüvyon bulunur. Tutturulmamış çakıl-kum-silt-kil boyutlu malzemedir. Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun geniş yayılım gösterdiği İslambeyli ve Poyralı köyleri arasında da bazı düzlüklerde İslambeyli Formasyonu'nun üzerini ince kalınlıkta örten ekili alanlar kısmen alüvyon karakterindedir.



4. JEOKİMYA

Jeokimya çalışmaları, Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarında olmak üzere; Paleozoik-Istranca Masifi'nden (30 adet), Eosen-İslambeyli Formasyonu'ndan (45 adet) ve Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'ndan (17 adet) derlenmiş toplam 92 adet örneğin tüm kayaç kimya analizlerinden elde edilen sonuçlarını, ilgili diyagramları ve değerlendirmelerini kapsamaktadır. Analiz değerleri kayaç sınıflandırma, örümcek diyagram, tektonik ayırım ve alterasyon derecesi ile ilişkili yorumların sağlandığı diyagramlarda kullanılmıştır.

Istranca Masifi örnekleri ile İslambeyli Formasyonu'nun volkanik katkılı olmayan seviyelerine ait örneklerin kayaç sınıflandırmaları için "GCDkit 4.1" programında yer alan ve plütonik kayaçlar için önerilen diyagramlardan yararlanılmıştır. Istranca Masifi'nin her iki alandaki kaya gruplarından önemli bir bölümü petrografik açıdan metagranit olarak tanımlanmışlardır. Dolayısıyla, bu örneklerin magmatik kayaç yorumlamasına yönelik diyagramlardaki yorumu anlamsız olmamaktadır. Diğer taraftan, Istranca Masifi'nin bazı kayaç gruplarının ise sedimanter kökenli olmaları muhtemeldir. Ancak, toplu bir görünüm açısından bu örnekler de diyagramlarda birlikte gösterilmiştir. Ayrıca, çalışma konusunun asıl amacını oluşturan İslambeyli Formasyonu örnekleri, klastik sedimanlar için önerilen bazı diyagramlarda da değerlendirilip yorumlanmıştır. İslambeyli Formasyonu'nun volkanik ürünlerle ilişkili olan orta-üst seviyelerini oluşturan örneklerinde ise "GCDkit 4.1" programında yer alan ve volkanik kayaçlar için önerilen sınıflandırma diyagramları kullanılmıştır.

Jeokimyasal analiz çizelgelerinde, her bir örnek için kaynak kayacının alterasyon derecesini belirlemeye yönelik kullanılan "Kimyasal Alterasyon İndeksi (*Chemical Index of Alteration*; CIA)" ve "Plajiyoklaz Alterasyon İndeksi" (*Plagioclase Index of Alteration*; PIA) değerlerine yer verilmiştir. CIA değerleri Nesbitt ve Young (1982) tarafından önerilen "CIA= $100x[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO^*+Na_2O+K_2O)]$ " formülü ile PIA değerleri ise Fedo ve diğ. (1995) tarafından önerilen "PIA= $100x[(Al_2O_3+CaO^*+Na_2O+K_2O)]$ " formülü yardımıyla ve formüllerde yer alan

103

oksitlerin moleküler oranları dikkate alınarak hesaplanmıştır. Formüllerde kullanılan CaO* değeri, sadece silikat minerallerinden kaynaklanan CaO değeri olup karbonat ve apatit düzeltmesi yapılarak kullanılmaktadır. Bu amaçla CaO* değerleri McLennan ve diğ. (1993) tarafından önerilen "molCaO*= molCaO-10/3molP₂O₅" formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Düzeltme sonucunda CaO* değerinin, Na₂O değerinden daha düşük çıkması durumunda CaO* değeri; yüksek çıkması halinde ise CaO* yerine Na₂O değeri hesaplamaya dahil edilmiştir (McLennan ve diğ., 1993). Çalışmada ayrıca, CIA formülünde kullanılan major oksit değerlerinin uç bileşenler seçildiği, kayaç bileşimi ile felsik ve mafik kayaçların alterasyon derecelerini gösteren üçgen diyagramlara da yer verilmiştir.

Analiz çizelgelerinde toplam değerler olarak kullanılan nadir (*rare*), hafif nadir (*light rare*), orta nadir (*medium rare*) ve ağır nadir (*heavy rare*) toprak elementler (*earth elements*) sırasıyla; ΣREE = Toplam (La-Lu)+Y; $\Sigma LREE$ = Toplam (La-Nd); $\Sigma MREE$ = Toplam (Sm-Ho); $\Sigma HREE$ = Toplam (Er-Lu) şeklindedir. Köken kayaç yorumlamalarına yardımcı olabilecek Eu/Eu*, Ce/Ce* ve Yb/Yb* değerleri Haskin ve Haskin (1966) tarafından önerilen 'Kuzey Amerika Şeyl Bileşimi'ne (*North-American Shale Composite*, NASC) göre normalize katsayılarının (N), Ce/Ce*= $2Ce_N/(La_N+Pr_N)$, Eu/Eu*= $2Eu_N/(Sm_N+Gd_N)$ ve Yb/Yb*= $2Yb_N/(Tm_N+Lu_N)$ formüllerinde (De Baar ve diğ., 1985) kullanılmasıyla hesaplanmış ve bu değerlere her örnek için çizelgelerde yer verilmiştir.

4.1 Istranca Masifi

4.1.1 Edirne-Lalapaşa alanı

Istranca Masifi'nin Tekedere Grubu örnekleri (YN-1, YN-2, YN-3, ÇT-1, HN-1, HN-3, HN-64, HN-65, HN-66, HN-68, BY-2, KR-67, TM-70, SL-3, SD-1, TS-73) ile Kırklareli Grubu örneklerinin (LP-1, LP-2, LP-3, LP-4, LP-63, SL-1, TT-1) (toplam 23 örnek) kimyasal sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Tekedere Grubu'nda amfibol şist (YN-3 kodlu örnek) ve serpantinit (KR-67 kodlu örnek) örnekleri haricinde, SiO₂ % 61.39-70.44, Al₂O₃ % 14.81-16.70, Fe₂O₃ % 1.54-4.02, MgO % 0.37-1.87 ile CaO % 0.61-4.41 arasındadır. Na₂O ile K₂O % 2.39-4.41 ve % 2.72-7.65 ve TiO₂ % 0.21-0.67 arasındadır. LOI değerleri ise bir örnek haricinde (HN-68 kodlu örnek; % 10.13) % 0.75-2.57 arasındadır. SiO₂/Al₂O₃ 3.93-

4.55, K₂O/Na₂O 0.67-3.19 ve Fe₂O₃+MgO ise % 2.01-5.89 değerleri arasındadır. Amfibol şist ile serpantinit örneklerinde ise SiO₂ içeriği oldukça düşüktür (sırasıyla, % 46.39 ve 46.21). Al₂O₃ ise serpantinit örneğinde en düşük değerdedir (% 1.44). Fe₂O₃ ve MgO ise oldukça yüksek değerlerde olup amfibol şist için Fe₂O₃ % 14.97, MgO % 4.90 ve serpantinit için Fe₂O₃ % 5.53, MgO % 35.24 şeklindedir. CaO, amfibol şist örneğinde en yüksek değerdeyken (% 12.24), serpantinit örneğinde ise en düşük değerdedir (% 0.08). Yüksek Cr₂O₃ içeriği serpantinit örneğinde belirlenmiştir. LOI ise yine serpantinit örneğinde en yüksek değerde (% 11.08) bulunmuştur.

Tekedere Grubu örneklerinin bazı iz elementleri geniş değer aralıkları gösterir. Bazı değerler (ppm) olarak; Ni (8.41-350.33), Sc (34.52-228.61), Ba (0-1001.51), Be (2.04-8.22), Cs (0.08-4.71), Hf (0.53-3.75), Nb (10.61-48.11), Rb (52.86-242.28), Sn (2.14-8.77), Sr (0.70-486.18), Ta (1.02-9.97), U (0.53-4.85), W (130.56-1425,24), W (136.77-960.56), Cu (7.07-43.52), Zr (8.16-176.19) Mo (0.17-245.4), Sb (0-0.69), Ag (0.13-2.02), In (0.01-0.07) ve TI (0.21-1.14) şeklindedir. Serpantinit örneğinde Ni en yüksek değerdedir (1092.86 ppm). En yüksek Sc, Ge, Mo, Zn, As ve In değerleri ise amfibolit şist örneğindedir.

Nadir toprak elementler (REE) açısından grup genelinde çok belirgin farklılıklar bulunmamaktadır. Sadece La (16.29-61.29 ppm) ve Eu (0.72-2.95 ppm) aralıklarında genişlik görülür. \sum REE (134.72-296.99), \sum LREE (102.33-254.55), \sum MREE (12.04-27.05), \sum HREE (2.35-6.53) şeklindedir (ppm). Ayrıca, Eu/Eu* (0.47-1.66), Ce/Ce* (0.65-1.43), Yb/Yb* (0.89-1.05), La_N/Yb_N (1.10-6.75) ve Th/U (2.08-41.81) olarak belirlenmiştir. \sum REE, \sum LREE, \sum MREE, \sum HREE amfibol şist örneğinde grubun diğer örneklerine göre en yüksek değerlerdedir (sırasıyla; 268.96, 123.13, 45.31, 14.26 ppm). Serpantinitte ise bu değerler en düşüktür (sırasıyla; 5.50, 3.72, 0.66, 0.24 ppm).

Amfibol şist ve serpantinit olarak tanımlanmış iki örnek dışında, TG örnekleri petrografik açıdan çoğunlukla metagranit, gnays ve kuvars-feldspat şist olarak tanımlanmışlardır. Major oksit değerleri de bu tanımlamalar ile uyumludur. Belirgin farklılıklar CaO, Na₂O ve K₂O değerlerindedir ve bunlar ise feldspat türlerinin göreceli oran farklılıklarından kaynaklanmış olmalıdır. Diğer taraftan, kuvars-feldspat şistlerde (HN-68, TM-70 ve SD-1 kodlu örnekler) gnayslara göre daha düşük Fe₂O₃, MgO, CaO ve daha yüksek CIA ve PIA değerleri tespit edilmiştir. İz

elementler açısından grubun gnaysları ile kuvars-feldspat şistleri arasında önemli bir fark bulunmaz; sadece Eu/Eu* değeri kuvars-feldspat şistlerde gnayslara göre belirgin olarak daha düşüktür.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, petrografik açıdan metagranit olarak tanımlanmış Kırklareli Grubu örneklerinde major oksitler açısından belirgin farklılıklar bulunmamaktadır. SiO₂ % 67.37-73.10 ve Al₂O₃ % 14.95-16.08 arasında değişmektedir. Fe₂O₃ ve MgO sırasıyla % 0.51-2.88 ve % 0.08-0.79, Na₂O ve K₂O sırasıyla % 3.03-4.32 ve % 4.68-6.15 arasındadır. LOI değerleri ise % 0.86-1.48 aralığındadır. SiO₂/Al₂O₃ 4.19-4.85, K₂O/Na₂O 1.08-2.03, Fe₂O₃+MgO ise % 0.59-3.67 arasında değişmektedir.



					7	EKEDE	RE GRU	BU				
	YN-1	YN-2	YN-3	ÇT-1	HN-1	HN-3	HN-64	HN-65	HN-66	HN-68	BY-2	KR-67
Major Oksit				-								
SiO ₂	70.44	65.15	46.39	67.22	64.18	65.04	68.28	66.19	65.58	61.39	68.25	46.21
Al ₂ O ₃	15.68	15.50	13.26	15.46	15.80	15.05	15.15	15.38	16.70	14.81	15.18	1.44
Fe ₂ O ₂	1.54	2.42	14.97	3.04	4.02	3.13	2.73	3.16	2.98	1.87	3.02	5.53
	0.47	1.01	4.90	1.43	1.87	1.19	1.25	1.49	1.33	0.86	1.29	35.24
CaO	2.32	0.61	12.24	2.71	4.41	4.37	2.20	2.64	2.81	1.33	2.43	0.08
Na ₂ O	4 41	2.39	2.82	3.43	4.06	3.36	3.09	3.30	4.01	3.05	3.26	_
K.O	3.02	7.65	0.57	4 20	2 72	4.52	5.81	5 35	4.21	5.00	1 78	0.02
K20	0.21	0.50	0.57	4.29	0.67	4.52	0.47	0.47	4.21	0.24	4.70	0.02
	0.21	0.50	2.85	0.50	0.07	0.48	0.47	0.47	0.55	0.34	0.55	0.05
P_2O_5	0.14	0.19	0.63	0.22	0.33	0.24	0.19	0.25	0.23	0.18	0.22	-
MnO	0.03	0.04	0.48	0.07	0.07	0.05	0.07	0.08	0.05	0.04	0.07	0.09
Cr_2O_3	-	-	0.02	-	0.01	-	-	-	-	-	-	0.28
LOI	0.85	4.53	0.89	1.62	1.85	2.57	0.75	1.69	1.56	10.13	0.93	11.08
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.49	4.20	3.50	4.35	4.06	4.32	4.51	4.30	3.93	4.15	4.49	32.11
K ₂ O/Na ₂ O	0.89	3.19	0.20	1.25	0.67	1.34	1.88	1.62	1.05	1.97	1.46	-
Fe ₂ O ₃ +MgO	2.01	3.43	19.87	4.47	5.89	4.32	3.98	4.66	4.32	2.74	4.32	40.77
CIA	51.05	55.52	57.27	51.29	49.19	49.45	50.36	50.90	52.44	53.11	51.26	98.77
PIA	51.45	63.57	57.68	51.87	49.01	49.19	50.63	51.47	53.42	55.82	51.94	100.00
÷												
Iz Element	220 50	250.22	201.04	256.56	075.00	212 75	0.41	1 4 4 40	1.42.02	146.10	007.1	1000 06
NI S-	328.59	350.33	381.06	256.76	275.33	312.75	8.41	144.49	143.03	146.13	237.1	1092.86
SC Ro	1/5.07	180.85	65 22	200.78	108.40	180.07	99.44	04.95	48.85	0.02	140.14	40.75
Da Ro	2 64	2.04	2 92	5.07	1 84	3 29	6.70	7.30	-	6.25	2 17	2.81
Co	32.04	23.65	69.85	51.80	33 49	26.03	20.40	20.00	16.95	16.22	2.47	64 39
Co Cs	0.67	1 90	0.08	3 22	2 34	2 52	1.68	3.28	1 53	3 57	0.89	0.05
Ga	24.45	38.01	27.94	29.37	37.61	44.67	65.02	49.09	70.58	46.89	30.68	7.87
Hf	2.58	1.00	0.75	0.98	0.53	0.58	1.25	4.23	0.54	1.45	1.06	0.00
Nb	21.33	27.28	28.18	48.11	27.48	20.41	12.13	22.71	10.61	13.81	26.40	1.75
Rb	52.86	242.28	4.93	126.92	84.51	92.92	83.43	104.44	81.33	136.89	79.35	0.99
Sn	2.14	2.97	2.94	4.16	2.74	2.66	4.71	5.98	4.73	6.02	4.06	2.98
Sr	248.40	180.77	177.65	266.26	409.50	362.80	151.88	130.89	0.70	74.78	231.84	2.01
Та	2.06	3.64	2.73	7.80	9.97	3.81	1.02	5.43	1.38	2.16	1.82	0.55
Th	26.07	12.27	4.12	14.89	9.79	17.00	29.24	28.96	12.56	24.72	19.18	0.87
U	0.97	1.34	0.97	2.82	1.38	1.49	0.70	3.56	1.79	1.56	0.53	0.12
W	523.22	313.31	283.09	960.56	375.42	309.79	169.55	177.19	136.77	142.50	404.88	19.98
Zr	176.19	53.09	47.35	53.58	33.58	37.95	23.31	38.91	8.16	32.45	55.30	2.06
Y	11.07	11.14	86.26	30.52	16.41	16.62	14.93	16.09	13.11	15.85	12.63	0.88
Ge	3.15	2.94	8.16	4.59	3.36	3.21	-	0.30	-	-	3.36	0.48
Мо	245.4	243.47	258.94	187.54	179.99	152.92	0.17	41.32	36.79	38.35	178.42	41.71
Cu	23.01	23.22	27.16	24.12	22.25	22.89	8.88	11.25	9.52	8.32	22.13	14.36
Pb	10.24	14.19	11.52	14.30	10.90	15.87	20.33	18.50	21.47	30.48	14.09	4.96
Zn	26.62	40.80	213.43	44.01	56.61	65.56	50.98	72.35	79.95	73.83	34.27	88.33
As	26.75	29.65	62.87	30.57	35.81	29.79	46.88	42.63	37.11	30.16	26.46	40.02
Sb	0.30	0.28	0.19	0.18	0.62	0.69	0.17	0.78	0.43	0.29	0.19	0.47
Ag	0.45	0.23	0.26	0.27	0.35	0.28	0.13	0.20	0.16	0.13	0.23	0.11
In	0.01	0.01	0.13	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.02	0.02
TI	0.21	1.13	0.03	0.53	0.35	0.39	0.56	0.76	0.61	1.24	0.36	0.01

Çizelge 4.1 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerine ait major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

					Т	EKEDE	RE GRUI	BU				
	YN-1	YN-2	YN-3	ÇT-1	HN-1	HN-3	HN-64	HN-65	HN-66	HN-68	BY-2	KR-67
Nadir top	rak elem	ent										
La	54.98	29.02	22.94	32.94	30.17	36.87	35.87	26.91	16.29	23.78	45.35	0.75
Ce	91.71	57.04	54.61	83.82	59.97	80.37	62.76	48.10	94.38	85.45	96.23	1.80
Pr	10.10	6.45	7.76	10.60	7.60	7.77	8.11	6.11	4.88	7.04	9.76	0.23
Nd	35.36	23.67	37.81	41.34	29.44	28.65	29.98	21.21	26.58	32.10	34.76	0.95
Sm	6.16	5.33	11.02	8.77	6.33	7.22	5.20	3.78	4.02	6.16	6.62	0.20
Eu	1.70	1.76	3.28	1.83	2.00	2.53	1.31	0.89	0.81	0.72	1.81	0.05
Gd	5.81	4.36	14.28	8.52	5.72	6.20	4.56	3.48	3.86	5.60	6.16	0.19
Tb	0.58	0.49	2.12	1.10	0.69	0.74	0.64	0.53	0.56	0.82	0.65	0.03
Dy	2.47	2.35	12.17	5.79	3.31	3.65	3.20	2.79	2.94	4.07	2.89	0.15
Но	0.41	0.43	2.44	1.04	0.62	0.64	0.60	0.57	0.56	0.71	0.49	0.04
Er	1.25	1.25	6.90	3.03	1.72	1.78	1.57	1.69	1.54	1.80	1.31	0.10
Tm	0.16	0.17	0.90	0.42	0.24	0.23	0.22	0.28	0.24	0.25	0.14	0.01
Yb	1.05	1.13	5.63	2.68	1.43	1.38	1.12	1.96	1.44	1.48	0.83	0.11
Lu	0.18	0.19	0.83	0.39	0.25	0.23	0.18	0.33	0.21	0.22	0.14	0.02
ΣREE	223.00	144.78	268.96	232.79	165.90	194.88	170.25	134.72	171.41	186.03	219.75	5.50
ΣLREE	192.16	116.18	123.13	168.69	127.18	153.66	136.72	102.33	142.13	148.37	186.10	3.72
ΣMREE	17.14	14.72	45.31	27.05	18.66	20.98	15.51	12.04	12.75	18.07	18.60	0.66
ΣHREE	2.64	2.74	14.26	6.53	3.65	3.63	3.10	4.27	3.42	3.74	2.42	0.24
Eu/Eu*	1.25	1.60	1.13	0.93	1.46	1.66	1.18	1.08	0.90	0.54	1.24	1.13
Ce/Ce*	0.84	0.91	0.88	0.97	0.86	1.03	0.80	0.82	2.29	1.43	0.99	0.94
Yb/Yb*	0.97	0.99	1.03	1.05	0.92	0.95	0.89	1.01	1.01	1.00	0.94	1.15
La _N /Yb _N	5.07	2.49	0.39	1.19	2.04	2.59	3.10	1.33	1.10	1.56	5.29	0.66
Th/U	26.98	9.14	4.25	5.28	7.11	11.38	41.81	8.13	7.03	15.87	36.13	7.24

Çizelge 4.1 (devam): Edirne-Lalapaşa Alanı Istranca Masifi örneklerine ait major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

Kırklareli Grubu örneklerinde Ni (6.02-280.49), Ba (0.03-558.65), Cs (0.70-6.22), Hf (0.44-2.19), Th (4.83-37.6), W (299.58-1418.04), Ge (0.34-3.87), Mo (0.30-200.53), Cu (6.36-26.50) ve Sb (0.04-0.37) gibi bazı iz elementler geniş aralıklar (ppm) gösterir. Nadir toprak elementler açısından önemli farklar bulunmamakla birlikte, La (9.49-40.53), Ce (20.0-91.30), Pr (2.49-10.8), Nd (9.27-40.87) belirgin aralıklarda (ppm) izlenir. Σ REE (67.24-231.51), Σ LREE (41.25-183.58), Σ MREE (8.68-2.98), Σ HREE (2.11-4.02) şeklindedir (ppm). Ayrıca, Eu/Eu* (0.53-1.51), Ce/Ce* (0.83-1.33), Yb/Yb* (0.97-1.08), La_N/Yb_N (0.81-3.47) ve Th/U (6.99-50.10) aralıklarında değişmektedir.

	TEKEDERE GRUBU KIRKLARFLİ GRUBU										
	11 TM-70	SL -3	SD_1	тс_73	I P_1	I P_2	L D_3	LAKELI I D_4	I P-63	SI _1	TT_1
Major Oksit	111-70	51-5	50-1	15-75	L1 •1	L1 -2	L1 -3	L1 -4	L1-03	51-1	11-1
SiO.	68 81	66.95	69.40	68 35	70.06	67 37	70.87	70.04	70 37	72 /3	73 10
	16.07	16.26	15 25	15 78	15 75	16.08	15 10	15.27	15.28	14.95	15.09
Fe ₂ O ₂	1 97	2 90	2 21	1 70	1 81	2.88	1 44	2 16	1.93	0.82	0.51
ΛσΟ	0.58	1.00	0.55	0.37	0.43	0.79	0.30	0.55	0.48	0.02	0.08
CaO	1.30	3.11	1 40	2.03	1.31	1.89	1.31	1.38	1.20	1.01	1.12
Na ₂ O	3.40	3.90	3.04	3 57	3.09	3 11	3 65	3.80	3.03	3 31	4 32
K ₂ O	5 94	3.93	5.66	5.99	5.07	5.88	5 75	4 84	6.15	611	4 68
	0.35	0.55	0.32	0.26	0.25	0.48	0.21	0.32	0.19	0.06	0.04
P ₂ O ₂	0.27	0.25	0.32	0.26	0.25	0.10	0.11	0.13	0.16	0.00	0.18
MnO	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.04	0.02	0.05	0.02
CroOs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1 28	1 10	1.81	0.88	1 23	1 1 1	1 24	1 48	1.08	1.01	0.86
LOI	1.20	1.10	1.01	0.00	1.25		1.21	1.10	1.00	1.01	0.00
Si0 /41.0	1 28	4 1 2	1 55	1 33	1 15	1 10	4 60	1 50	4.61	1 81	1.85
	1.20	1.01	1.90	1.00	1.97	1.00	1.09	1.37	2.02	1.04	1.09
$K_2 O/Na_2 O$	1./5	1.01	1.80	1.08	1.8/	1.89	1.58	1.27	2.03	1.84	1.08
Fe ₂ O ₃ +MgO	2.55	3.90	2.76	2.07	2.24	3.67	1.74	2.71	2.41	0.93	0.59
CIA	55.13	50.82	54.18	50.56	55.86	55.03	51.78	53.27	53.90	52.40	52.25
PIA	59.17	51.12	57.40	50.96	60.51	58.92	53.10	55.15	57.36	54.47	53.46
* P											
Iz Element			(T 00	17.01				05.01			
Ni	30.99	82.63	67.93	15.34	280.49	85.25	76.12	85.01	6.02	71.45	65.95
Sc	34.52	228.61	216.34	36.36	194.70	140.23	189.70	200.75	80.17	204.46	225.49
Ba	0.22	929.16	570.92	0.22	348.75	558.65	435.84	300.22	0.03	439.79	90.83
Be	8.22	2.51	4.30	6.85	4.53	2.50	4.26	4.20	8.23	2.04	2.18
Co	17.55	53.57	/4./6	17.42	25.89	20.32	43.50	57.16	31.91	54.99	/4.1/
Cs	4./1	0.67	2.12	1.80	4.05	3.03	2.23	2.22	6.22	0.70	0.42
Ga	48.54	46.55	34.09	54.04 2.75	28.3	35.04	29.19	25.81	40.01	28.78	19.51
HI	2.18	0.59	0.84	5.75	0.50	0.52	0.69	0.98	2.19	0.44	0.62
IND Dh	14.31	10.04	27.74	14.1	32.48 200.61	54.75 171.40	21.30	28.38	15.55	19.25	10.49
KD Sm	137.71	99.20	172.91 8 77	5 05	200.01	5.08	1/4.41	138.51	5.04	2 16	95.92
511	78.60	2.20 196 19	0.77	5.95 70.64	94.61	124 77	4.00	4.47	5.94 69 1	112.22	2.03
Sr To	1.21	400.10	150.08	1 66	2 22	2.80	2 40	2 24	1 79	112.22	1 49
Ta Th	1.31	1.17	4.50	10.07	21.61	2.09	2.49	2.24	1.76	1.10 9.51	1.40
TH TI	273	0.56	278	10.07	1 38	0.56	0.69	29.03	1.63	0.68	4.85
w	130 56	827 59	1425.24	163 14	450 14	303 36	751.4	1109.99	299 58	1002 14	1418.04
vi 7r	38.86	20.89	68 32	60.99	450.14	56.62	53 / 8	73 79	36.89	23.65	24.28
V	21.20	16.01	28.06	16 10	14 76	12.83	18 78	20 02	6 70	17 19	14 65
Ge	-	2 21	3 31	0.31	3 75	3.02	3 71	3 78	0.34	3.07	3 87
Mo	4 94	49 37	43.95	2 39	200 53	58 35	49 35	56 21	0.30	42 36	43 56
Cu	7.18	22.96	43 52	7.07	265	18 41	24 94	23 70	6.36	15.93	20.67
Pb	25.13	13.92	23.33	32.27	24.11	24.53	25.39	20.73	31 47	28.83	26.99
-~ Zn	86.34	41.76	35.38	74.04	39.59	48.71	24.82	29.72	51.73	13.91	13.17
As	43.96	27.38	27.15	34.05	27.49	26.69	25.76	26.98	41.25	18.45	20.37
Sb	0.27	0.11	-	0.26	0.37	0.12	0.12	0.06	0.51	0.04	0.08
Ag	0.18	0.34	2.02	0.25	0.16	0.19	0.19	0.22	0.17	0.11	0.10
In	0.07	0.02	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.02
TI	1.14	0.28	0.80	1.04	0.91	0.85	0.83	0.74	1.19	0.45	0.42

Çizelge 4.1 (devam): Edirne-Lalapaşa Alanı Istranca Masifi örneklerine ait major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

	Т	EKEDER	E GRUB	U			KIRKI	ARELİ (GRUBU		
	TM-70	SL-3	SD-1	TS-73	LP-1	LP-2	LP-3	LP-4	LP-63	DM-1	TT-1
Nadir Top	rak Eleme	entler									
La	41.43	61.29	38.53	32.56	27.41	12.12	33.25	40.53	27.9	17.82	9.49
Ce	72.83	125.64	82.14	57.81	61.86	39.13	75.42	91.3	57.03	36.89	20.0
Pr	14.18	14.28	9.92	9.55	7.39	3.36	8.67	10.87	7.95	4.53	2.49
Nd	58.43	53.33	38.28	38.15	28.19	13.01	32.58	40.87	33.42	17.22	9.27
Sm	10.48	9.44	8.0	7.24	6.14	3.65	7.03	8.46	6.37	4.39	2.49
Eu	1.02	2.95	1.47	0.83	0.91	1.16	1.32	1.09	0.71	1.18	0.50
Gd	8.68	7.14	6.80	6.21	5.39	3.12	6.35	7.56	5.40	3.70	2.48
Tb	1.15	0.73	0.87	0.79	0.66	0.40	0.79	0.91	0.66	0.55	0.42
Dy	4.89	3.13	4.38	3.33	3.04	2.19	3.91	4.25	2.82	2.95	2.35
Но	0.77	0.50	0.80	0.53	0.50	0.43	0.67	0.71	0.42	0.54	0.43
Er	1.90	1.35	2.21	1.23	1.25	1.19	1.82	1.95	1.09	1.53	1.19
Tm	0.23	0.15	0.29	0.15	0.14	0.16	0.23	0.25	0.13	0.23	0.17
Yb	1.17	0.88	1.94	0.84	0.87	0.95	1.46	1.59	0.78	1.61	1.13
Lu	0.16	0.16	0.32	0.13	0.13	0.15	0.22	0.23	0.11	0.25	0.16
ΣREE	238.60	296.99	224.02	175.43	158.64	93.87	192.48	231.51	151.48	110.58	67.24
ΣLREE	186.87	254.55	168.87	138.07	124.86	67.62	149.91	183.58	126.30	76.46	41.25
ΣMREE	26.98	23.90	22.32	18.92	16.63	10.96	20.06	22.98	16.37	13.31	8.68
ΣHREE	3.45	2.54	4.76	2.35	2.39	2.45	3.73	4.02	2.11	3.62	2.66
Eu/Eu*	0.47	1.57	0.87	0.54	0.69	1.51	0.87	0.60	0.53	1.28	0.88
Ce/Ce*	0.65	0.92	0.91	0.71	0.95	1.33	0.97	0.95	0.83	0.89	0.90
Yb/Yb*	0.95	0.90	1.00	0.95	1.02	0.97	1.03	1.05	1.03	1.06	1.08
La _N /Yb _N	3.43	6.75	1.92	3.76	3.05	1.24	2.21	2.47	3.47	1.07	0.81
Th/U	6.56	24.88	11.63	2.08	15.63	50.10	26.66	29.94	23.08	12.54	6.99

Çizelge 4.1 (devam): Edirne-Lalapaşa Alanı Istranca Masifi örneklerine ait major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

Cox ve diğ. (1979) ile Middlemost (1994) tarafından önerilen toplam alkali-silis diyagramlarında Tekedere ve Kırklareli Grupları örneklerinin büyük bir kısmı granit alanında yer almaktadırlar (Şekil 4.1a, b). Tekedere Grubu'nun YN-2, HN-68 ve HN-1 kodlu örnekleri genel birlikten farklı olarak siyenit, siyeno diyorit, kuvars siyenit ve granodiyorit alanlarında görülmüşlerdir. Ayrıca, amfibol şist örneği gabro kayaç alanında yer alırken serpantinit örneği ise herhangi bir alanda gözükmemiştir. Ayrıca, major elementlerin formüllerde kullanıldığı R1-R2 diyagramında Tekedere Grubu örnekleri çoğunlukla granodiyorit ile kısmen granit, tonalit, alkali granit ve kuvars monzonit alanlarında, Kırklareli Grubu örnekleri ise tümüyle granit kayaç alanında görülmektedirler (Şekil 4.2).



Şekil 4.1 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramlarındaki yerleri (a: Cox ve diğ., 1979, b: Middlemost, 1994).



Şekil 4.2 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin R1-R2 diyagramındaki yerleri (De La Roche ve diğ., 1980).

Tekedere ve Kırklareli Grup örnekleri (amfibolit şist hariç), Irvine ve Baragar (1971) tarafından önerilen AFM (Na₂O+K₂O-FeO-MgO) diyagramında ve toleyitikkalkalkali kayaç ayrımı için Miyashiro (1974) tarafından önerilen, SiO₂'ye karşı FeO_t/MgO oranının kullanıldığı diyagramda büyük çoğunlukla kalkalkalin seri içerisindedirler (Şekil 4.3 ve 4.4). Ayrıca, Peccerillo ve Taylor (1976)'ın SiO₂'ye karşılık K₂O diyagramında Tekedere Grubu hem yüksek K-kalkalkalin hem de şoşonitik seriler içerisinde yer almakta iken Kırklareli Grubu çoğunlukla şoşonitik seri içerisinde görülmektedir (Şekil 4.5).

Tekedere Grubu örnekleri, Shand (1943) tarafından önerilen A/CNK (Al₂O₃/CaO+Na₂O+K₂O)'ya karşılık A/NK (Al₂O₃/Na₂O+K₂O) diyagramında peralüminli ve metaalüminli Kırklareli Grubu örnekleri ise peralüminli kayaç jeokimyasını vermişlerdir (Şekil 4.6).



Şekil 4.3 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin toleyitik-kalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (Irvine ve Baragar, 1971; A: Na₂O+K₂O, F: FeO, M: MgO).



Şekil 4.4 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin SiO₂'ye karşılık FeO_t/MgO oranının kullanıldığı toleyitik-kalkalkali ayırım diyagramındaki yerleri (Miyashiro, 1974).



Şekil 4.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Peccerillo ve Taylor (1976)'a göre SiO₂-K₂O diyagramındaki yerleri.



Şekil 4.6 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin A/CNK (Al₂O₃/CaO+Na₂O+K₂O)'ya karşılık A/NK (Al₂O₃/Na₂O+K₂O) diyagramındaki yerleri (Shand, 1943).

Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) ve Boynton (1984) tarafından önerilen diyagramlarında; üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalleştirilmiş iz element ve REE kondrite göre normalize edilmiş nadir toprak element dağılımları Şekil 4.7a ve b'de verilmiştir. İz element dağılım diyagramları incelendiğinde Ba, Sr, Hf ve Ti fakirleşmesi ve Th, Ta, P ve Sm zenginleşmesi belirgindir (Şekil 4.7a). Diğer taraftan, örnekler genelinde hafif nadir toprak elementlerin (LREE) daha zenginleştiği, ağır nadir toprak elementlerin (HREE) kondrit değerine daha yakın veya daha az zenginleştiği görülmektedir. Ayrıca, örnekler genelinde belirgin bir negatif Eu anomalisi gözlenmektedir (Şekil 4.7b).



Şekil 4.7 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) tarafından önerilen üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalize edilmiş iz element dağılımları (a) ve Boynton (1984) tarafından önerilen REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları (b).

Masif örneklerinin, Pearce ve diğ. (1984) tarafından önerilen ve bazı iz element sonuçlarının birlikte değerlendirildiği tektonik ayırım diyagramlarında volkanik yay graniti (VAG), çarpışma ile eş zamanlı granit (syn-COLG) ve levha içi granit (WPG) alanlarında yoğunlaştıkları görülmektedir (Şekil 4.8). Serpantinit örneği diğer örneklerle aynı tektonik ortamlarda yer alsa da daha farklı noktalarda görülmekte,

amfibolit şist örneği ise diğer örneklerden ayrı olarak okyanus ortası sırtı granit alanı (ORG) içerisinde de yer almaktadır. Batchelor ve Bowden (1985) tarafından önerilen sınıflandırmada Tekedere Grubu daha çok "Geç Orojenez" ile "Çarpışma Yükselimi Sonrası" ve "Levha Çarpışması Öncesi" ile gelişen magmatizma ile ilişkili görülmektedir. Serpantinit örneği ise manto fraksiyonlaşmasını işaret etmektedir. Kırklareli Grubu ise sadece "Geç Orojenez" ortamıyla ilişkili görülmektedir (Şekil 4.9). Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen ve Th/Ta oranına karşılık Ta/Yb ile Yb'un ayrı ayrı kullanıldığı tektonik ortam diyagramlarında, masifin Tekedere Grubu örnekleri aktif kıta kenarı (ACM), levha içi volkanik zon (WPVZ) ve levha içi bazalt (WPB) alanlarındadır. Kırklareli Grubu örnekleri ise çoğunlukla aktif kıta kenarı (ACM) ve kısmen levha içi volkanik zon (WPVZ) alanlarındadır (Şekil 4.10).



Şekil 4.8 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Pearce ve diğ. (1984)'ne göre tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (WPG: Levha içi Granit, VAG: Volkanik Yay Graniti, Syn-COLG: Çarpışma ile Eş Zamanlı Granit, ORG: Okyanus Ortası Sırtı Graniti).



Şekil 4.9 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İstranca Masifi örneklerinin Batchelor ve Bowden (1985) tarafından önerilen sınıflandırmada tektonik ortamları.



Şekil 4.10 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen tektonik ortam diyagramlarındaki yerleri (ACM: Aktif kıta kenarı, WPVZ: Levha içi Volkanik Zon, WPB: Levha içi Bazaltları, MORB: Okyanus Ortası Sırtı Bazaltları).

Sedimanter kayaçlar içerisinde, feldspatların ve volkanik camın kimyasal alterasyonu sonucu major element jeokimyası önemli ölçüde değişikliğe uğrar (Nesbitt ve Young, 1982; Taylor ve McLennan, 1985). Bu süreç en yaygın olarak, feldspatların ayrışması sonucu kil minerallerinin oluşumu şeklinde görülür. Ayrışma esnasında, Ca, Na ve K katyonları feldspatlardan büyük ölçüde ayrılır. Bu nedenle eski tortul kayaçların ayrışma hikayesi, alkali ve alkali toprak elementler (Al₂O₃, CaO, Na₂O ve K₂O) arasındaki ilişkiler incelenerek yorumlanabilir (Nesbitt ve Young, 1982). Kimyasal alterasyon derecesini belirlemede iki önemli indeks kullanılır. Bunlar;

"Kimyasal Alterasyon İndeksi" (CIA; Nesbitt ve Young, 1982) ve "Plajiyoklaz Alterasyon İndeksi"dir (PIA; Fedo ve diğ., 1995). 80-100 arası CIA ve PIA değerleri kaynak alanda şiddetli bozunmayı, 60-80 arası değerler orta şiddette bozunmayı ve düşük değerler (60 ve daha az) ise düşük şiddetli bozunmayı gösterir (Fedo ve diğ., 1995; Osae ve diğ., 2006). Üst kabuğun ortalama CIA değeri McLennan ve diğ. (1993)'e göre 47 kabul edilmiştir. Taze bazaltlar için bu değer 30-45 arasında, taze granit ve granodiyoritler için ise 45-55 olarak tespit edilmiştir (Nesbitt ve Young, 1982; Fedo ve diğ., 1995). CIA değeri, smektit ve illit grup için 75-80 ve kaolinit ve klorit grubu mineraller için ise 100 olarak belirlenmiştir (Nesbitt ve Wilson, 1992).

Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki Istranca Masifi örneklerinin CIA ve PIA değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Tekedere Grubu örneklerinde CIA değerleri 49.19-98.77 ve PIA değerleri 49.01-100.0 arasında değişmektedir. Ancak, amfibol şist (YN-3) ve serpantin şist (KR-67) örnekleri hariç tutulduğunda, bu grubun CIA değeri 49.19-55.86 ve PIA değeri ise 49.01-63.57 aralığındadır. Kırklareli Grubu örneklerinde ise aralıklar CIA için 51.78-55.86 ve PIA için 53.10-60.51'dir. Örnekler Nesbitt ve Young (1982) tarafından önerilen kimyasal alterasyon derecesinin yorumlanabildiği üçgen diyagramlara yerleştirilmişlerdir. Masifin her iki grubuna ait örnekler, Al₂O₃-(CaO*+Na₂O)-K₂O üçgen diyagramında taze granit bileşimi göstermekte ve plajiyoklaz ile K-feldspat hattında yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.11a). Örnekler Al₂O₃-(CaO*+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramında ise felsik kayaç ve bozunmamış feldspat bileşimine yakındırlar (Şekil 4.11b). Amfibol şist ve serpantinit örnekleri diyagramlarda diğer örneklerden farklı alanlarda yer almışlardır.



Şekil 4.11 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Istranca Masifi örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: *Chemical Index of Alteration*, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).

4.1.2 Kırklareli-Pınarhisar alanı

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndan, Istranca Masifi'nin Kırklareli Grubu'na ait AK-1, AK-2, HC-1, HC-2, IS-2, IS-22, EV-1 kodlu örnekler olmak üzere toplam 7 adet örnek jeokimya analizleri için seçilmiştir. Örneklerin kimyasal değer ve parametreleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Örnekler genelinde SiO₂ % 67.50-78.61, Al₂O₃ % 11.11-17.16, Fe₂O₃ % 1.09-2.59, MgO % 0.35-1.47 ile CaO % 0.22-1.92 değerleri arasında değişmektedir. Na₂O ile K₂O ise sırasıyla; % 2.05-4.94 ve % 3.69-5.51 ve LOI değeri ise % 1.13-3.71 arasındadır. SiO₂/Al₂O₃ 3.93-7.08, K₂O/Na₂O 0.75-1.43 ve Fe₂O₃+MgO ise % 1.44-3.72 değerleri arasında değişmektedir. Masifin bu çalışma alanındaki Kırklareli Grubu örnekleri petrografik açıdan gnays olarak tanımlanmışlardır. Bunlar Çağlayan ve Yurtsever (1998)'e göre gözlü gnays (Yörükbayırı Gözlü Gnaysı; HC-1, HC-2, AK-1 ve AK-2 kodlu örnekler) ve alkali gnaystırlar (Aydıntepe Alkali Gnaysı; IS-2, IS-22, EV-1 kodlu örnekler). Jeokimyasal sonuçlara göre, Çağlayan ve Yurtsever (1998) tarafından Aydıntepe Alkali Gnaysı olarak tanımlanmış birime ait örnekler, Yörükbayırı Gözlü Gnaysı olarak tanımlanmış birim örneklerinden daha yüksek SiO2 içeriklidirler. İlginç olan nokta ise alkali gnays tanımı kapsamındaki örneklerin daha düşük Na₂O+K₂O içerikleridir. Bu nedenle, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nın Kırklareli Grubu'ndaki bir kısım gnaysların "alkali gnays" olan adlamasının tartışmalı olacağı düşünülmüştür. Örneklerde iz elementlerin çoğu açısından çok önemli aralıklar bulunmaz. Geniş aralıklar (ppm) sunan elementler Ni (37.63-315.11), Cs (0.19-1.72), Sr (81.78-347.96), Th (5.35-22.75), Mo (13.82-180.88), Pb (7.77-60.88), Sn (13.65-56.04)'dır. Nadir toprak elementler (REE) açısından da örnekler benzer değerler sunmaktadır. Bazı toplamlar olarak; *SREE* (117.10-202.22), *SLREE* (88.86-172.88), ∑MREE (11.30-17.05), ∑HREE (1.61-3.83) seklindedir. Ayrıca, Eu/Eu* (1.19-2.61), Ce/Ce* (0.70-1.08), Yb/Yb* (0.85-1.00), La_N/Yb_N (1.47-4.16) ve Th/U (12.46-31.93) olarak belirlenmiştir.

	KIRKLARELİ GRUBU										
	HC-1	HC-2	AK-1	AK-2	IS-2	IS-22	EV-1				
Major Oksit											
SiO ₂	65.97	67.50	68.53	68.56	78.61	72.44	70.97				
Al ₂ O ₃	16.75	17.16	16.02	15.81	11.11	15.18	16.07				
Fe ₂ O ₃	2.59	2.01	1.10	2.18	1.78	1.09	1.99				
MgO	1.13	1.04	0.50	1.47	0.72	0.35	0.97				
CaO	1.92	1.66	0.43	0.99	0.22	0.88	0.32				
Na ₂ O	4.64	4.94	3.86	4.76	2.05	3.68	3.10				
K ₂ O	3.86	3.69	5.51	4 52	3.91	4.56	4.29				
TiO.	0.46	0.36	0.24	0.37	0.24	0.17	0.31				
	0.70	0.50	0.24	0.17	0.10	0.11	0.16				
1 ₂ 05 MpO	0.23	0.19	0.08	0.17	0.10	0.11	0.10				
	0.04	0.03	0.01	0.04	0.01	0	0.04				
Cr_2O_3	-	-	-	-	- 1.24	-	- 1 79				
LOI	2.42	1.42	5./1	1.13	1.24	1.55	1./8				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.94	3.93	4.28	4.34	7.08	4.77	4.42				
K ₂ O/Na ₂ O	0.83	0.75	1.43	0.95	1.91	1.24	1.38				
Fe ₂ O ₃ +MgO	3.72	3.06	1.60	3.65	2.50	1.44	2.96				
CIA	53.18	53.86	55.39	52.82	58.87	55.21	61.79				
PIA	54.33	55.15	59.18	54.19	66.09	58.12	68.34				
İz Element											
Ni	75.31	270.59	315.11	42.05	86.03	91.07	37.63				
Sc	276.22	236.26	262.69	200.2	212.59	238.68	157.57				
Ba	571.87	556.72	714.56	1331.56	492.41	522.7	538.77				
Be	3.86	3.07	2.02	1.94	1.67	2.41	2.15				
Со	29.77	24.62	34.71	41.92	48.35	17.69	44.11				
Cs	0.95	1.73	0.87	0.19	1.72	0.64	1.45				
Ga	36.95	35.13	35.83	52.37	24.68	30.14	30.03				
Hf	0.49	0.47	0.65	0.42	0.71	0.71	0.63				
Nb	20.91	16.45	11.21	6.46	9.03	9.36	9.61				
Rb	89.08	86.1	100.27	52.43	79.73	80.1	76.27				
Sn	2.52	2.60	2.01	1.43	2.15	1.55	3.01				
Sr	346.23	347.96	177.97	279.71	81.78	137.67	119.27				
Та	1.85	1.54	1.11	0.51	1.05	0.81	0.93				
Th	10.81	14.18	16.70	5.35	16.53	9.42	22.75				
U	0.57	1.14	0.87	0.33	1.15	0.46	0.71				
vv 7r	307.38 31.01	209.24 28 10	35 80	18 72	155.// 31.94	202.17	055.42 28.26				
V	34.04 17.04	20.40 14.48	33.80 11.60	7.06	31.84 10.67	30.03 7 17	20.20 12.25				
r Ge	2 43	1 88	2.03	1 42	1.8/	2.00	1 40				
Mo	37 58	60.87	180.88	14 37	37 94	47.01	13.82				
Cu	21.05	16.04	18.33	14.73	17.93	19.27	16.56				
Pb	19.52	17.13	17.39	60.88	7.77	11.25	9.18				
Zn	52.06	56.04	21.81	48.35	26.41	13.65	27.04				
As	26.48	21.26	20.38	18.44	19.37	23.11	17.18				
Sb	0.10	0.18	0.13	0.11	0.24	0.11	0.16				
Ag	0.29	0.27	0.19	0.20	0.13	0.16	0.14				
In	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02				
Tl	0.41	0.39	0.42	0.22	0.43	0.34	0.37				

Çizelge 4.2 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

			KIRKI	ARELİ (GRUBU		
	HC-1	HC-2	AK-1	AK-2	IS-2	IS-22	EV-1
Nadir Top	orak						
La	24.01	30.19	34.29	26.60	38.57	28.14	40.01
Ce	37.68	59.53	69.93	46.23	74.55	55.58	93.02
Pr	5.78	7.13	8.09	5.07	8.40	6.42	8.84
Nd	21.39	26.0	29.50	18.34	30.27	23.30	31.01
Sm	4.82	5.39	6.42	4.47	5.31	4.77	5.41
Eu	1.57	1.67	2.09	2.12	1.36	1.36	1.35
Gd	3.95	4.56	5.08	2.76	4.51	3.65	4.53
Tb	0.53	0.56	0.55	0.29	0.46	0.37	0.51
Dy	2.93	2.84	2.50	1.40	2.07	1.51	2.42
Но	0.58	0.53	0.42	0.26	0.37	0.26	0.42
Er	1.75	1.54	1.14	0.74	1.07	0.75	1.23
Tm	0.25	0.21	0.14	0.10	0.14	0.10	0.15
Yb	1.58	1.35	0.94	0.63	0.93	0.69	0.93
Lu	0.25	0.22	0.18	0.13	0.16	0.14	0.14
ΣREE	124.12	156.20	172.87	117.10	178.82	134.21	202.22
ΣLREE	88.86	122.86	141.81	96.23	151.79	113.44	172.88
ΣMREE	14.38	15.55	17.05	11.30	14.06	11.92	14.64
ΣHREE	3.83	3.31	2.40	1.61	2.30	1.69	2.45
Eu/Eu*	1.58	1.47	1.60	2.61	1.22	1.42	1.19
Ce/Ce*	0.70	0.88	0.91	0.86	0.90	0.90	1.08
Yb/Yb*	1.00	1.00	0.93	0.85	0.98	0.87	1.00
La _N /Yb _N	1.47	2.17	3.54	4.09	4.02	3.95	4.16
Th/U	19.11	12.46	19.19	16.32	14.42	20.41	31.93

Çizelge 4.2 (devam) : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Istranca Masifi örneklerinin Cox ve diğ. (1979), Middlemost (1994) ve De La Roche ve diğ. (1980) tarafından önerilen kayaç sınıflandırma diyagramlarında granit alanında yoğunlaştıkları görülür (Şekil 4.12a, b ve c). Toleyitik-kalkalkali ayırım diyagramları olan AFM ve SiO₂'ye karşı FeO_t/MgO'in kullanıldığı diyagramlarda kalkalkalin seri içerisinde yer aldıkları ve SiO₂'ye karşılık K₂O'in kullanıldığı diyagramda ise AK-1 kodlu örnek haricinde yüksek K-kalkalkalin karakter gösterdikleri anlaşılır (Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15). Örnekler Shand (1943) tarafından önerilen A/CNK (Al₂O₃/CaO+Na₂O+K₂O)'ya karşılık A/NK (Al₂O₃/Na₂O+K₂O) diyagramında ise peralüminli kayaç kimyası göstermektedirler (Şekil 4.16).



Şekil 4.12 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramlarındaki (a: Cox ve diğ., 1979 ve b: Middlemost, 1994) ve R1-R2 diyagramındaki (c: De La Roche ve diğ., 1980) yerleri.



Şekil 4.13 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin toleyitikkalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (Irvine ve Baragar, 1971; A: Na₂O+K₂O, F: FeO, M: MgO).



Şekil 4.14 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin SiO₂'ye karşılık FeO_t/MgO oranının kullanıldığı toleyitik-kalkalkali ayırım diyagramındaki yerleri (Miyashiro, 1974).



Şekil 4.15 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı Istranca Masifi örneklerinin Peccerillo ve Taylor (1976)'ye göre SiO₂-K₂O diyagramındaki yerleri.



Şekil 4.16 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İstranca Masifi örneklerinin A/CNK-A/NK diyagramındaki yerleri (Shand, 1943).

Örneklerde üst kıtasal kabuğa göre U, Hf ve Ti fakirleşmesi ile Ba, Th, Nb, La, Ce, Nd, P ve Sm zenginleşmesi belirgindir (Şekil 4.17a). Örneklerin REE kondrite göre ise hafif nadir toprak elementlerin (LREE) daha zenginleştiği, ağır nadir toprak elementlerin (HREE) kondrit değerine daha yakın veya daha az zenginleştiği görülmektedir (Şekil 4.17b).



Şekil 4.17 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) tarafından önerilen üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalize edilmiş iz element dağılımları (a) ve Boynton (1984) tarafından önerilen REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları (b).

Masifin örnekleri Pearce ve diğ. (1984) tarafından önerilen tektonik ayırım diyagramlarında çoğunlukla volkanik yay graniti (VAG) ile çarpışma ile eş zamanlı granit (syn-COLG) alanlarında yoğunlaşırlar (Şekil 4.18). Batchelor ve Bowden (1985) diyagramında ise "Çarpışma ile Eş Zamanlı" ve "Geç Orojenez" ile gelişen magmatizma ile ilişkilidirler (Şekil 4.19). Schandl ve Gorton (2002)'un tektonik ayırım diyagramında ise aktif kıta kenarı alanında yoğunlaşırlar (Şekil 4.20).



Şekil 4.18 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Pearce ve diğ. (1984)'e göre tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (WPG: Levha içi Granit, VAG: Volkanik Yay Graniti, syn-COLG: Çarpışma ile Eş Zamanlı Granit, ORG: Okyanusal Ortası Sırtı Graniti).



Şekil 4.19 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Batchelor ve Bowden (1985)'e göre tektonik ortamları.



Şekil 4.20 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen iz elementlerin kullanıldığı tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (ACM: Aktif kıta kenarı, WPVZ: Levha içi Volkanik Zon, WPB: Levha içi Bazaltları, MORB: Okyanus Ortası Sırtı Bazaltları).

Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin CIA ve PIA değerleri sırasıyla 52.82-61.79 ve 54.19-68.34 arasındadır. Aydıntepe Alkali Gnaysı olarak tanımlanmış birime ait örneklerin CIA ve PIA değerleri Yörükbayırı Gözlü Gnaysı olarak tanımlanmış birim örneklerinden daha yüksek olup, en yüksek değerler EV-1 kodlu örnekte mevcuttur. Nesbitt ve Young (1982) tarafından önerilen Al₂O₃-(CaO*+Na₂O)-K₂O üçgen diyagramında örnekler taze granit bileşimi göstermekte ve K-feldspat-plajioklaz çizgisine yakın alanda yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.21a). Al₂O₃-(CaO*+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramında ise felsik kayaç ve bozunmanış feldspat bileşimine yakındırlar (Şekil 4.21b).



Şekil 4.21 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, Istranca Masifi örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: *Chemical Index of Alteration*, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).

4.1.3 Istranca Masifi, Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarının genel sonuçları

Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan 23 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndan 7 olmak üzere Istranca Masifi'ne ait toplam 30 adet örnek bazı önemli diyagramlarda birlikte değerlendirilmiş ve karşılaştırmalı yorumlar yapılabilmiştir. Bu amaçla, örnekler öncelikle Cox ve diğ. (1979) tarafından önerilen kayaç adlama diyagramına yerleştirilmiş ve her iki alana ait örneklerin çoğunlukla granit alanında yoğunlaştıkları (Şekil 4.22), kalkalkalin karakter gösterdikleri ve Lalapaşa Edirne Alanı örneklerinin metaalüminli ve peralüminli, Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinin ise sadece peralüminli kayaç kimyası verdikleri anlaşılmıştır. İz elementler açısından Taylor ve McLennan (1995)'in önerdiği diyagram incelendiğinde her iki alanın örneklerinde Ba, U, Sr, Hf, Zr ve Ti'ca fakirleşme ile Rb, Th, K, Ce, Nd, P, Sm ve Tb'ca zenginleşme belirgindir (Şekil 4.23a).

Örneklerinin REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları (Boynton, 1984) incelendiginde ise hafif nadir toprak elementlerin (LREE) daha zenginleştiği, ağır nadir toprak elementlerin (HREE) kondrit değerine daha yakın veya daha az zenginlestiği görülmektedir (Sekil 4.23b). Örnekler genelinde belirgin bir negatif Eu anomalisi bulunur. Diğer taraftan, Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinin daha özgün ve dar bir aralık gösterdikleri, buna karşın Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinin daha heterojen oldukları görülmektedir. Bu sonuç, İstranca Masifi'nin Edirne-Lalapaşa Alanı'nda daha çok çeşitlilikte kayaç gruplarını içeriyor olmasının muhtemel yansımasıdır. Istranca Masifi örnekleri Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen tektonik ayırım diyagramlarında Edirne-Lalapaşa Alanı örnekleri için çoğunlukla aktif kıta kenarını ve levha içi volkanik zonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı örnekleri için ise ağırlıklı olarak aktif kıta kenarını işaret ederler (Sekil 4.24). Istranca Masifi örnekleri Al₂O₃-(CaO*+Na₂O)-K₂O ücgen diyagramında genelde taze granit bileşimi göstermekte ve plajiyoklaz ile K-feldspat arasındaki hattın üzerinde ve yakınında yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.25a). Al₂O₃-(CaO*+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramında ise felsik kayaç ve feldspat bileşimine yakındırlar (Şekil 4.25b). İki çalışma alanında da İstranca Masifi önemli bir alterasyon göstermemiştir (CIA, PIA verileri).



Şekil 4.22 : Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarına ait Istranca Masifi örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramındaki yerleri (Cox ve diğ., 1979).



Şekil 4.23 : Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarına ait Istranca Masifi örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) tarafından önerilen üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalize edilmiş iz element dağılımları (a) ve Boynton (1984) tarafından önerilen REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları (b).



Şekil 4.24 : Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarına ait Istranca Masifi örneklerinin Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen iz elementlerin kullanıldığı tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (ACM: Aktif kıta kenarı, WPVZ: Levha içi Volkanik Zon, WPB: Levha içi Bazaltları, MORB: Okyanus Ortası Sırtı Bazaltları).



Şekil 4.25 : Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar Alanları'na ait IM örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: *Chemical Index* of Alteration, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).

4.2 İslambeyli Formasyonu

İslambeyli Formasyonu'na ait Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan 27 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndan 18 olmak üzere toplam 45 adet seçilmiş örneğin major oksit, iz ve nadir toprak element analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Edirne-Lalapaşa alanı

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu örnekleri, beş farklı lokasyon ve kesitten toplam 27 örnek olarak derlenmiştir. Bu örnekler ve ait oldukları kesitler şu şekildedir:

Kavak Dere-KVK: (K62-a, K62-b, K62-c, K62-d, K62-e, K62-f, K62-g), Yumru Tepe-YMR: (Y-5, Y-11), Ahmetbey-AHM: (A1-a, A1-b, A2-a, A2-b, A3-a, A3-b), Sinanköy-SNK: (S-31, S-32, S-33, S-37, S-39, S-41, S-42, S-44, S-45), Çömlekakpınar-CML: (C-5, C-6, C-7, C-8).

Örneklerin kimyasal değer ve parametreleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. KVK kesitine ait örnekler İslambeyli Formasyonu'nun alt seviyesini, YMR, AHM, SNK ve CML kesitlerine ait örnekler ise formasyonun orta-üst seviyelerini temsil etmektedirler. Köken itibariyle, formasyonun alt seviyesini oluşturan örnekler başlıca Istranca Masifi'nin metamorfiklerinin depolandığı çökellerle ve orta-üst seviyeleri oluşturan örnekler ise sedimanterlerin yanı sıra volkanik ürünlerle ve kısmen de karbonat çökelimi ile de ilişkilidirler. Bu nedenle, alt seviye ile orta-üst seviye örnek grupları ayrı diyagramlarda incelenip değerlendirilmişlerdir.

İslambeyli Formasyonu'nun alt seviye (KVK) örneklerinde; SiO₂ % 47.21-64.18, Al₂O₃ % 16.48-18.81, TiO₂ % 0.42-1.24, Fe₂O₃ % 3.07-8.74, MgO % 2.44-4.35, CaO % 1.65-2.58 değer aralıklarındadır. Na₂O ve K₂O değer aralıkları ise sırasıyla; % 0.31-2.01 ve % 1.11-3.65'dir. LOI değerleri ise geniş bir aralıkla, % 5.87-25.37 şeklindedir. SiO₂/Al₂O₃ oranı 2.73-3.89, K₂O/Na₂O oranı 1.38-8.79 ve Fe₂O₃+MgO ise % 5.52-13.09 arasındadır. İz elementler açısından formasyonun alt seviye örneklerinde (KVK) çok belirgin farklılıklar bulunmamakla birlikte, bazı iz elementlerde değişim aralıkları (ppm) şu şekildedir: Sc (38.63-138.06), Hf (0.90-3.48), Rb (44.79-18.06), Th (11.23-37.29), U (3.09-11.25), W (20.56-105.09), Y (7.08-76.79), Mo (0.24-2.11) ve Zn (31.07-117.22). KVK kesiti örnekleri genelinde ∑REE (119.31-496.46), ∑LREE (90.27-348.03), ∑MREE (10.82-56.95), ∑HREE (2.59-14.70) şeklindedir ve sadece K-62c kodlu örnek hemen hemen bütün nadir toprak elementlerce daha zengindir. Ayrıca, Eu/Eu* (0.99-1.16), Ce/Ce* (0.64-1.00), Yb/Yb* (0.95-1.05), La_N/Yb_N (3.10-8.79) ve Th/U (3.10-8.79) olarak belirlenmiştir.

				KVK				YMR			AF	IM		
	K-62a	K-62b	K-62c	K-62d	K-62e	K-62f	K-62g	Y-11	A-1a	A-1b	A-2a	A-2b	A-3a	A-3b
Major oksit	·													
SiO ₂	53.01	47.28	47.21	64.18	56.78	56.26	58.17	51.15	59.53	59.79	71.98	68.64	66.62	19.34
Al ₂ O ₃	18.39	16.65	17.28	16.48	18.81	18.78	18.48	18.31	18.20	18.37	13.93	15.74	15.82	5.45
Fe ₂ O ₃	4.18	3.96	8.74	3.07	3.17	4.54	4.18	1.95	1.42	1.56	2.40	2.20	2.72	1.16
MgO	3.07	3.16	4.35	2.44	3.72	3.82	3.70	3.93	5.08	4.81	1.13	2.39	2.41	0.99
CaO	1.90	1.65	2.08	2.58	1.69	1.76	1.75	1.94	2.59	2.39	2.50	2.22	3.04	41.05
Na ₂ O	0.37	0.31	0.42	2.01	0.54	0.54	0.72	0.10	0.64	0.60	2.83	2.04	1.85	0.51
K ₂ O	1.48	1.11	3.65	2.78	2.18	2.43	2.55	0.34	1.13	1.41	2.54	2.30	2.42	0.70
TiO ₂	0.53	0.42	1.24	0.47	0.67	0.76	0.64	0.23	0.25	0.26	0.40	0.34	0.37	0.14
P2O5	0.03	0.05	0.64	0.09	0.07	0.06	0.05	0.02	0.05	0.06	0.13	0.13	0.12	0.04
MnO	0.02	0.04	0.13	0.03	0.03	0.06	0.04	0.12	0.08	0.07	0.06	0.04	0.06	0.04
Cr ₂ O ₃		0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.29		0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
LOI	17.03	25.37	14.24	5.87	12.32	10.98	9.43	21.91	11.02	10.67	2.10	3.97	4.56	30.58
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.88	2.84	2.73	3.89	3.02	3.00	3.15	2.79	3.27	3.26	5.17	4.36	4.21	3.54
K ₂ O/Na ₂ O	4.00	3.65	8.79	1.38	4.01	4.46	3.53	3.42	1.76	2.33	0.90	1.13	1.31	1.38
Fe ₂ O ₃ +MgO	7.25	7.11	13.09	5.52	6.89	8.37	7.88	5.88	6.50	6.37	3.53	4.60	5.13	2.14
CIA	86.75	88.29	76.46	63.18	81.93	80.96	78.27	96.31	84.48	73.20	54.44	63.11	64.49	-
PIA	93.26	93.90	90.70	67.13	90.19	90.03	86.88	98.19	88.91	76.42	55.65	66.37	68.44	-
İz Element														
Ni	22.13	23.87	33.37	14.25	19.18	23.83	20.86	266.44	197.83	199.66	187.35	206.91	115.51	136.03
Sc	138.06	38.63	124.02	105.51	98.66	69.69	56.34	147.19	147.34	177.89	178.76	231.19	178.61	106.24
Ba	0.14	0.08		0.16	0.18	0.17	0.12	205.61	212.15	264.73	351.45	348.75	403.91	198.74
Be	6.79	6.84	8.22	5.29	5.18	6.87	6.27	7.44	9.00	7.57	2.81	3.95	4.41	2.34
Со	15.85	9.32	20.30	11.25	13.80	13.76	11.84	7.98	9.36	8.49	21.52	19.72	18.15	66.25
Cs	2.02	1.67	5.73	2.21	2.21	3.86	2.69	1.35	2.89	3.92	4.19	5.07	3.85	0.83
Ga	46.39	40.14	46.97	36.77	36.87	42.15	39.91	23.25	23.42	24.29	20.44	22.72	24.58	10.20

Çizelge 4.3 : Edirne-Lalapaşa Alanı İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).
				KVK				YMR		AHM					
	K-62a	K-62b	K-62c	K-62d	K-62e	K-62f	K-62g	Y-11	A-1a	A-1b	A-2a	A-2b	A-3a	A-3b	
İz el	ement														
Hf	3.48	2.96	2.03	0.90	1.74	2.29	1.68	6.45	4.65	3.84	0.60	1.37	1.52	0.75	
Nb	16.48	14.61	15.14	6.85	11.12	14.28	10.79	44.23	43.54	37.03	18.09	17.98	16.90	9.80	
Rb	45.62	44.79	118.06	54.88	49.17	70.40	63.67	19.60	38.96	54.50	64.52	72.29	82.20	25.14	
Sn	4.63	4.42	4.65	3.56	4.11	4.26	4.09	7.74	6.88	5.53	3.15	3.45	3.14	1.71	
Sr	91.26	76.65	81.13	111.56	125.17	114.72	106.99	105.23	196.45	186.96	226.88	207.63	212.55	139.32	
Та	1.78	1.15	1.39	0.76	1.15	1.54	1.17	4.26	3.22	2.98	1.66	1.58	4.53	3.18	
Th	36.28	27.12	37.29	11.23	23.04	22.84	18.18	92.84	93.55	85.68	19.60	27.54	30.38	19.13	
U	4.13	3.09	11.25	3.63	3.80	3.61	3.25	6.28	0.75	0.91	1.11	1.13	1.21	0.81	
\mathbf{W}	105.09	20.56	24.61	78.29	75.13	59.49	68.39	21.02	71.97	57.44	223.61	190.55	147.79	60.98	
Zr	43.34	42.03	23.34	21.21	26.84	18.04	26.08	188.91	160.89	139.62	23.44	47.06	55.02	32.33	
Y	20.32	7.08	76.79	16.03	11.68	10.18	9.18	46.92	49.68	56.01	39.54	40.72	26.99	36.78	
Ge	-	-	0.49	-	0.40	0.77	0.36	4.05	3.55	2.67	1.66	1.95	2.36	-	
Mo	0.78	0.85	0.96	0.24	2.11	1.21	0.95	95.22	95.66	90.95	74.78	83.68	41.71	48.34	
Cu	9.41	10.12	22.12	8.14	8.02	9.35	8.71	12.16	17.13	17.01	12.38	23.29	25.35	11.79	
Pb	33.26	22.82	28.44	13.95	22.75	22.71	22.12	91.63	61.93	56.31	17.99	20.38	26.54	24.03	
Zn	57.61	61.28	117.22	31.07	40.47	53.55	46.72	37.90	35.75	63.88	35.16	36.47	30.58	12.67	
As	40.82	43.50	43.18	38.20	43.49	35.47	39.64	25.10	27.16	26.38	19.68	30.33	30.80	100.49	
Sb	0.28	0.29	0.33	0.31	0.28	0.37	0.22	0.45	0.61	0.49	0.28	0.43	3.14	0.23	
Ag	0.22	0.19	0.19	0.26	0.15	0.19	0.30	0.63	0.49	0.44	0.26	0.31	0.35	0.25	
In	0.04	0.03	0.06	0.02	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	
Tl	0.44	0.35	1.03	0.55	0.61	0.88	0.88	0.53	0.96	1.03	1.18	0.94	1.15	0.31	

Çizelge 4.3 (devam) : Edirne-Lalapaşa Alanı İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

				KVK				YMR			AF	IM		
	K-62a	K-62b	K-62c	K-62d	K-62e	K-62f	K-62g	Y-11	A-1a	A-1b	A-2a	A-2b	A-3a	A-3b
Nadir To	prak Ele	ment		/										
La	46.85	23.77	90.74	20.69	45.75	26.18	26.96	70.55	66.60	83.19	51.89	52.56	40.94	43.38
Ce	80.36	44.09	136.38	45.98	66.44	43.54	43.12	227.22	212.94	193.46	121.42	117.96	89.77	71.01
Pr	10.40	5.99	23.60	4.89	7.70	5.65	5.87	14.53	16.59	17.91	13.58	12.00	10.17	9.18
Nd	38.18	23.88	97.31	18.71	30.59	20.58	24.27	47.73	57.07	62.68	50.27	43.98	36.80	33.49
Sm	6.22	4.14	17.16	3.27	4.62	3.80	4.00	7.79	10.80	11.27	9.92	8.42	7.01	6.25
Eu	1.39	0.86	4.00	0.83	1.15	0.90	1.04	0.63	1.42	1.54	1.81	1.55	1.41	1.16
Gd	5.38	3.51	17.41	3.27	4.20	3.43	3.85	8.21	10.21	10.28	8.98	7.92	6.24	5.84
Tb	0.74	0.50	2.47	0.46	0.54	0.47	0.52	1.17	1.47	1.52	1.27	1.16	0.90	0.91
Dy	3.67	2.44	13.29	2.48	2.68	2.43	2.69	7.28	8.52	8.95	7.05	6.57	4.99	5.32
Но	0.68	0.45	2.63	0.53	0.49	0.48	0.51	1.54	1.65	1.77	1.34	1.30	0.96	1.08
Er	1.81	1.20	7.21	1.62	1.38	1.33	1.52	4.99	5.00	5.36	3.84	3.87	2.77	3.39
Tm	0.25	0.17	1.01	0.24	0.19	0.21	0.21	0.79	0.72	0.78	0.53	0.55	0.37	0.51
Yb	1.50	1.06	5.65	1.51	1.18	1.29	1.42	5.70	4.94	5.31	3.35	3.64	2.45	3.48
Lu	0.22	0.16	0.83	0.23	0.18	0.22	0.22	0.90	0.74	0.79	0.48	0.55	0.36	0.55
ΣREE	217.96	119.31	496.46	120.74	178.77	120.70	125.36	445.94	448.34	460.81	315.27	302.75	232.14	222.33
ΣLREE	175.78	97.72	348.03	90.27	150.47	95.95	100.21	360.04	353.20	357.24	237.16	226.51	177.68	157.07
ΣMREE	18.08	11.91	56.95	10.82	13.68	11.52	12.61	26.62	34.07	35.32	30.37	26.91	21.52	20.56
ΣHREE	3.77	2.59	14.70	3.61	2.94	3.04	3.36	12.37	11.40	12.23	8.21	8.61	5.95	7.92
Eu/Eu*	1.06	0.99	1.01	1.11	1.15	1.09	1.16	0.34	0.59	0.63	0.84	0.83	0.94	0.84
Ce/Ce*	0.79	0.80	0.64	1.00	0.76	0.78	0.75	1.54	1.40	1.09	1.00	1.02	0.96	0.77
Yb/Yb*	1.02	1.03	0.97	1.01	1.01	0.95	1.05	1.07	1.07	1.07	1.05	1.05	1.06	1.04
La _N /Yb _N	3.03	2.16	1.56	1.32	3.75	1.97	1.84	1.20	1.31	1.52	1.50	1.40	1.62	1.21
Th/U	8.79	8.79	3.31	3.10	6.06	6.33	5.60	14.79	124.59	93.88	17.64	24.28	25.15	23.53

Çizelge 4.3 (devam) : Edirne-Lalapaşa Alanı İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviyesini oluşturan örnekler genelinde (YMR, AHM, SNK ve CML kesitleri) belirgin kalsit içerikli olan dört örnek (A-3b, S-44, S-45 ve C-8) haricinde major oksitlerin aralıkları şöyledir: SiO₂ % 51.15-71.98, Al₂O₃ % 13.93-19.34, Fe₂O₃ % 1.01-2.82, MgO % 1.13-5.08, CaO % 1.10-4.42, Na₂O % 0.06-2.04 ve K₂O % 0.19-4.89. LOI ise oldukça geniş bir aralık gösterir (% 2.10-21.91). Ayrıca, SiO₂/Al₂O₃ oranı 2.05-5.17, K₂O/Na₂O oranı 0.90-4.73 ve Fe₂O₃+MgO ise % 2.14-7.07 değerleri arasındadır. Bu grup için bazı iz elementlerde dikkat çeken farklılıklar bulunur. Örneğin, Ni (20.88-288.16); Sc (38.42-264.86), Ba (0.23-403.91), Be (2.81-15.10), Co (5.12-21.52), Cs (1.35-18.35), Hf (0.60-9.24), Rb (9.59-310.54), Sr (29.53-226.88), Th (11.93-136.67), U (0.75-8.85), W (21.02-223.61), Zr (23.44-343.80), Mo (2.40-104.18), Pb (17.99-93.47), Sb (0.28-3.14) aralıklarındadır (ppm). Bu farklılıkların ana nedeni olarak İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviyelerinde piroklastik malzeme getirimin bulunması söylenebilir. Dolayısıyla, iz elementler açısından formasyonun klastik alt seviyesinde (KVK) homojenlik vardır, klastik+piroklastik karışımlı orta-üst seviyesinde ise heterojenlik bulunur. Diğer taraftan, mineralojik olarak smektit içeriği yüksek olan örneklerde de kimyasal farklılıklar bulunmaktadır. Örneğin; Ni, Hf, Th, Nb, Zr, Pb ve Ag, piroklastik-zengin ve aynı zamanda smektit-zengin örneklerde (Y-11, A-1a, A-1b, S-31, S-32, S-33, S-38 ve S-39 kodlu örnekler) yüksek bulunmuştur. Formasyonun orta-üst seviye örnekleri genelinde ΣREE (186.22-601.62), $\Sigma LREE$ (146.33-455.97), *SMREE* (17.10-45.03), *SHREE* (4.10-19.90) aralıklıdır (ppm). Ayrıca, Eu/Eu* (0.23-0.94), Ce/Ce* (0.68-1.54), Yb/Yb* (1.01-1.07), La_N/Yb_N (1.20-2.14) ve Th/U (5.16-124.59) olarak belirlenmiştir. Piroklastik katkılı ve smektitce zengin örneklerde, Eu hariç tüm nadir toprak elementlerin daha yüksek değerlerde olması önemli bir farklılıktır.

					SNK						CN	ЛL	
	S-31	S-32	S-33	S-37	S-39	S-41	S-42	S-44	S-45	C-5	C-6	C-7	C-8
Major oksit													
SiO ₂	64 24	65 44	53.08	62 49	65 38	63 94	61 99	32 84	23 74	57 14	58 27	57.07	18 44
Al ₂ O ₃	14.26	14 71	25.83	18 31	15.63	15 27	14.26	5 31	4 60	16.78	19.34	18.84	5 35
Fe ₂ O ₃	1.01	1 18	2 34	1 56	1 30	1.92	1 26	0.61	0.72	2.82	1 98	1.61	0.79
MgO	2.05	2.20	2.12	1.66	1.37	3.01	2.30	0.61	0.51	4.26	4.32	4.93	1.05
CaO	1.14	1.26	1.86	1.30	1.10	1.91	1.73	34.92	42.78	4.42	3.34	2.81	45.29
Na ₂ O	1.21	1.22	0.29	1.04	1.35	1.04	1.11	0.89	0.70	0.98	0.13	0.06	0.48
K ₂ O	4.45	4.61	1.36	3.97	4.89	3.79	3.98	1.34	1.27	1.92	0.33	0.19	0.68
TiO ₂	0.15	0.18	0.35	0.24	0.19	0.28	0.19	0.09	0.11	0.54	0.24	0.23	0.13
P_2O_5	0.01	0.00	0.03	0.03	0.02	0.03	0.00	0.06	0.08	0.07	0.02	0.02	0.05
MnO	0.10	0.12	0.21	0.14	0.14	0.08	0.08	0.03	0.03	0.03	0.01	0.07	0.02
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-	0.01
LOI	11.38	9.08	12.53	9.26	8.63	8.73	13.08	23.30	25.47	11.29	12.01	14.17	27.69
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.50	4.45	2.05	3.41	4.18	4.19	4.35	6.19	5.16	3.40	3.01	3.03	3.45
K ₂ O/Na ₂ O	3.67	3.79	4.73	3.83	3.61	3.64	3.58	1.52	1.82	1.97	2.47	2.95	1.43
Fe ₂ O ₃ +MgO	3.06	3.38	4.46	3.22	2.66	4.94	3.57	1.23	1.23	7.07	6.29	6.53	1.84
CIA	61.83	62.06	91.42	70.37	61.60	67.01	64.16		-	76.04	96.03	97.89	-
PIA	70.31	70.83	96.25	80.43	69.89	76.57	73.13	- /	÷ .	82.08	97.73	98.91	-
Iz Element													
Ni	288.16	285.18	86.08	40.72	41.43	73.74	296.61	302.81	99.59	20.88	201.40	87.11	50.04
Sc	209.11	242.72	234.97	251.28	264.86	218.51	203.90	176.45	157.26	38.42	192.08	138.71	88.06
Ba	33.10	46.02	374.37	103.39	81.07	104.30	65.84	717.36	550.71	0.23	80.19	43.54	167.95
Be	8.53	8.95	15.10	9.70	8.81	7.71	8.04	1.52	1.35	6.31	12.17	11.66	2.42
Co	5.65	5.23	5.12	6.01	5.34	6.64	9.05	63.07	57.22	9.51	5.97	7.25	56.35
Cs	18.20	18.35	17.41	17.26	18.14	16.05	16.84	1.89	1.91	2.25	2.33	1.80	1.38
Ga	14.82	15.17	36.44	19.42	16.87	17.14	16.17	24.60	19.03	35.92	21.16	19.81	8.94
ПI Nb	5.67	5.56	9.24	6.43	5.64	4.58	5.38	0.54	0.56	2.88	6.15	7.36	0.67
Dh	33.13	33.56	64.36	35.66	30.66	29.76	30.72	5.36	4.56	14.77	74.14	69.11	14.40
KU Sn	310.54	317.03	123.44	242.80	291.57	223.40	264.95	38.39	35.62	48.70	18.21	9.59	23.52
Sr	7.04	6.94	10.87	7.86	6.99	5.97	6.52	1.56	1.41	4.82	7.65	9.26	1.79
Та	44.03	46.32	72.81	33.43	29.53	63.80	30.16	230.02	202.17	124.46	87.86	76.79	162.18
Th	3.47	3.42	5.79	3.50	3.11	3.01	3.23	1.38	0.75	1.45	5.44	5.28	0.95
U	/8.33	/6.30	130.07	85.95	0.05	63.82	08.91	8.30	9.67	2 21	100.16	102.49	12.46
W	8.39 52.11	8.48 46.01	3.33 17.91	1.45	8.85 42.04	7.02	8.12 72.02	0.93	0.84	2.31	4.10	3.09	2.40
Zr	33.11	40.91	17.81	40.02	42.04	30.21	141 74	14.02	50.55	54.48	30.77	224 46	114.70
Y	131.45	130.09	272.99	148.50 52.65	155.50	129.52	20.12	14.02	15.41	18 60	51.02	25.01	42.01
Ge	2 92	2.05	4 72	2 62	2 28	45.55	29.15	20.85	21.72	18.09	2 47	2 22	25.90
Мо	2.05	104.18	4.72	11.52	12.30	2.31	100.00	-	-	-	2.47 74.36	2.55	-
Cu	14 51	18 50	17.03	16.56	10.42	23.77	22.48	14.36	11 /0	2.40 5.64	13.83	13.80	0.07
Pb	62.41	50.00	93.47	79.55	61 17	18 34	55 13	14.00	8 87	37.03	15.05	55.41	1/ 92
Zn	34.91	35.45	67.05	40.57	37.89	39.43	35.49	9.52	9.89	62 20	57 19	37.14	11.77
As	26.77	31 13	33.85	26.97	28.04	34 72	36 57	97.60	87 35	43.95	25.06	24.23	71.27
Sb	0.57	0.58	0.52	0.58	0.48	0.51	1.46	0.41	0.99	0.55	0.51	0.39	0.22
Ag	0.56	0.56	1.06	0.74	0.58	0.57	0.60	0.22	0.20	0.21	0.64	0.63	0.27
In	0.04	0.03	0.06	0.04	0.04	0.03	0.03	0.01	0.01	0.04	0.05	0.04	0.01
Tl	2.63	3.01	6.62	4.14	3.08	2.26	2.89	0.48	0.38	0.94	0.54	2.25	0.39

Çizelge 4.3 (devam) : Edirne-Lalapaşa Alanı İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

major oksit (%), iz ve nadir toprak element değe	erleri (ppm).
Çizelge 4.3 (devam) : Edirne-Lalapaşa Alanı İslambeyli Fo	ormasyonu örneklerinin

					SNK						CN	AL	
	S-31	S-32	S-33	S-37	S-39	S-41	S-42	S-44	S-45	C-5	C-6	C-7	C-8
Nadir To	oprak E	lement											
La	60.66	74.42	124.77	80.73	67.15	61.19	55.53	23.58	19.94	36.50	107.42	66.59	31.30
Ce	109.02	137.77	227.92	157.97	119.84	116.65	94.91	35.99	36.10	59.51	154.61	142.92	36.46
Pr	11.89	14.18	24.46	15.50	12.93	11.96	11.03	4.41	4.35	9.98	20.15	14.53	6.10
Nd	38.18	45.20	78.83	49.06	42.06	39.56	35.57	15.67	16.56	40.34	63.16	46.39	21.70
Sm	6.29	7.22	13.58	8.31	7.04	6.58	5.94	3.86	3.78	5.92	10.23	7.63	3.64
Eu	0.32	0.42	1.09	0.55	0.44	0.59	0.39	1.28	1.16	1.11	0.72	0.42	0.72
Gd	6.25	7.45	13.71	8.93	7.43	6.62	5.77	3.12	3.27	5.11	9.88	6.99	3.30
Tb	0.95	1.07	2.01	1.29	1.08	0.98	0.88	0.43	0.44	0.72	1.45	1.06	0.49
Dy	5.86	6.64	12.13	7.69	6.64	6.04	5.36	2.54	2.65	3.54	8.41	6.29	2.90
Но	1.25	1.41	2.52	1.63	1.43	1.29	1.15	0.53	0.53	0.69	1.68	1.22	0.61
Er	4.10	4.60	8.04	5.38	4.65	4.07	3.69	1.68	1.62	1.94	5.18	3.77	1.95
Tm	0.64	0.72	1.25	0.85	0.74	0.65	0.59	0.26	0.25	0.27	0.76	0.58	0.29
Yb	4.61	5.18	9.15	6.11	5.21	4.50	4.16	1.76	1.58	1.65	5.17	4.06	1.97
Lu	0.74	0.82	1.46	0.96	0.84	0.71	0.67	0.32	0.27	0.25	0.77	0.62	0.31
ΣREE	292.49	354.48	601.62	398.59	324.56	304.72	264.76	116.26	114.23	186.22	440.62	338.09	135.63
ΣLREE	219.75	271.57	455.97	303.26	241.98	229.37	197.04	79.66	76.96	146.33	345.33	270.43	95.56
ΣMREE	20.92	24.20	45.03	28.39	24.06	22.10	19.49	11.75	11.83	17.10	32.36	23.61	11.65
ΣHREE	10.09	11.33	19.90	13.29	11.45	9.93	9.10	4.03	3.72	4.10	11.89	9.03	4.52
Eu/Eu*	0.23	0.25	0.35	0.28	0.26	0.39	0.29	1.62	1.44	0.89	0.32	0.25	0.92
Ce/Ce*	0.88	0.92	0.89	0.97	0.88	0.93	0.83	0.76	0.84	0.68	0.72	1.00	0.57
Yb/Yb*	1.05	1.06	1.07	1.07	1.04	1.05	1.04	0.95	0.97	1.01	1.07	1.07	1.04
La _N /Yb _N	1.28	1.39	1.32	1.28	1.25	1.32	1.29	1.30	1.22	2.14	2.01	1.59	1.54
Th/U	9.12	9.00	41.02	11.54	8.24	9.09	8.48	9.01	11.46	5.16	24.05	27.74	5.07

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu'nun alt seviye (KVK) örnekleri Cox ve diğ. (1979) tarafından plütonik kayaçlar için önerilen SiO₂-Na₂O+K₂O kayaç adlama diyagramında çoğunlukla diyorit, kısmen de gabro ve kuvars diyorit kayaç alanlarında, formasyonun orta-üst seviye (YMR, AHM, SNK, CML) örnekleri aynı yazarların volkanik kayaçlar için önerdikleri diyagramda dasit ve kısmen andezit alanlarında görülmektedirler (Şekil 4.26). Middlemost (1994) tarafından plütonik kayaçlar için önerilen kayaç sınıflandırması diyagramında ise alt seviye (KVK) örneklerinin çoğu kayaç alanları dışındadırlar (kuvars diyorit alanına yakın), iki örnek ise tonalit ve gabro alanlarındadır (Şekil 4.27). Ayrıca, diğer bir diyagram olan De La Roche (1980) tarafından önerilen kayaç adlama diyagramında formasyonun alt seviye örnekleri granodiyorit alanında yoğunlaşırlarken, orta-üst seviye örnekleri riyodasit alanında yer almaktadırlar (Şekil 4.28 ve 4.29). İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviye örnekleri Le Bas ve diğ. (1986) tarafından sadece volkanik kayaçlar için önerilen adlama diyagramında ise çoğunlukla dasit ve riyolit olmak üzere andezit ile pikro bazalt kayaç alanlarında yer almaktadırlar (Şekil 4.29). Yine, Winchester ve Floyd (1977) tarafından, volkanik kayaçların sınıflandırılması için önerilen ve iz elementlerle birlikte major oksitlerin birlikte kullanıldığı kayaç adlama diyagramlarında formasyonun orta-üst seviye örnekleri traki-andezit, trakit, andezit, riyodasit/dasit, fonolit, andezit/bazalt kayaç alanlarında yer almaktadırlar (Şekil 4.30a, b).



Şekil. 4.26 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun alt (KVK) ve ortaüst seviye örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramlarındaki yerleri (Cox ve diğ.,



Şekil 4.27 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun alt (KVK) örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramındaki yerleri (Middlemost 1994).



Şekil 4.28 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun alt (KVK) örneklerinin De La Roche (1980) tarafından önerilen kayaç sınıflama diyagramındaki yerleri.



Şekil 4.29 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviye örneklerinin De La Roche (1980) tarafından önerilen kayaç sınıflama diyagramındaki yerleri.



Şekil 4.30 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviye örneklerinin Winchester ve Floyd (1977) tarafından önerilen; Zr/TiO₂'ye karşı Nb/Y (a) ve SiO₂'ye karşı Zr/TiO₂ (b) oranlarının kullanıldığı kayaç sınıflama diyagramındaki yerleri.

Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin tümü AFM (A: Na_2O+K_2O , F: FeO, M: MgO) diyagramında (Irvine ve Baragar, 1971) kalkalkalın seri içerisindedirler (Şekil 4.31). Kalkalkalın-toleyitik ayrımında kullanılan bir başka diyagramda (Miyashiro, 1974) ise alt seviyeye (KVK) ait iki örnek dışında kalkalkalın seri içerisindedirler (Şekil 4.32). Ayrıca, Peccerillo ve Taylor (1976) tarafından önerilen SiO₂-K₂O diyagramında İslambeyli Formasyonu'nun alt seviye örnekleri yüksek K-kalkalkalın ve kalkalkalın karakter gösterirlerken, formasyonun orta-üst seviye örnekleri tüm alanlarda yer almaktadırlar (Şekil 4.33). Edirne Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu örnekleri ayrıca peralüminli kayaç kimyası vermektedirler (Şekil 4.34).



Şekil 4.31 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin toleyitik-kalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (Irvine ve Baragar, 1971; A: Na₂O+K₂O, F: FeO, M: MgO).



Şekil 4.32 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin Miyashiro, 1974 tarafından önerilen toleyitik-kalkalkali ayrımında kullanılan SiO₂-FeO_t+MgO diyagramdaki yerleri.



Şekil 4.33: Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin Peccerillo ve Taylor (1976) tarafından önerilen SiO₂'ye karşı K₂O diyagramındaki yerleri.

Bu bölümün girişinde belirtildiği gibi Şekil 4.26 ile 4.34 arasındaki şekillerde verilen kayaç adlama ve bileşim diyagramlarının İslambeyli Formasyonu örneklerine uygulanması tutarlı olmayabilir ve tartışmalıdır. Buradaki amaç, İslambeyli Formasyonu elemanlarının büyük ölçüde Istranca Masifi kökenli olması nedeniyle, tartışmalı olsa da masif örnekleri için kullanılan bu diyagramların İslambeyli Formasyonu ile karşılaştırılmasını yapabilmektir. Istranca Masifi örnekleri bu tür kayaç adlama diyagramlarında genelde granit-granodiyorit-kuvars diyorit alanlarında

yoğunlaşırken İslambeyli Formasyonu örnekleri genelde kuvars diyorit-diyorit-gabro alanlarına doğru kaymıştırlar ve bazen de herhangi bir alanda görülmemişlerdir. Bu farklılık, büyük ölçüde İslambeyli Formasyonu'nun alterasyonunu işaret etmektedir.



Şekil 4.34 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin A/CNK (Al₂O₃/CaO+Na₂O+K₂O)'ya karşılık A/NK (Al₂O₃/Na₂O+K₂O) diyagramındaki yerleri (Shand, 1943).

Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu örnekleri Floyd ve Leveridge (1987) tarafından önerilen Hf-La/Th köken ayırımı diyagramında asidik yay kaynağına ve olgun sedimanterlere yakın bir alanda yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.35). Yine, aynı yazarlarca asit-bazik bileşim kökeni için önerilen K2O-Rb diyagramında ise örnekler çoğunlukla asit-ortaç bileşim göstermektedirler (Şekil 4.36). Ancak, burada özellikle CML kesiti örneklerinin bazik bileşim verdiği görülmektedir (Şekil 4.36). CML kesitinin SNK kesitinin yanal karşılığı olduğu düşünüldüğünde ve de Edirne-Lalapaşa Alanı'nda CML lokasyonunun (Çömlekakpınar Köyü çevresi) formasyonun diğer kesit lokasyonlarından farklı bir bölgede bulunduğu bilgisinden hareketle, İslambeyli Formasyonu'nu oluşturan kaynak kayaç grubu bileşimlerinde kısmen farklılık olduğu ifade edilebilir. Muhtemelen, İslambeyli Formasyonu'nu en ideal olarak ifade edebilecek bir diyagram, sedimanter kayaçların köken ayrımı için Roser ve Korsch (1988) tarafından önerilen ve F1 ve F2 değişkenlerinin kullanıldığı diyagramdır. Burada, İslambeyli Formasyonu örneklerinin çoğu kuvarsça zengin sedimanter kökeni, bir kısmı ise mafik ile felsik magmatik kökeni işaret etmektedirler (Sekil 4.37).



Şekil 4.35 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin Hf-La/Th köken belirleme diyagramındaki yerleri (Floyd ve Leveridge, 1987).



Şekil 4.36 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin K₂O-Rb diyagramındaki yerleri (Floyd ve Leveridge, 1987).



 $\begin{aligned} & \mbox{Şekil 4.37: Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu'nun tüm örneklerinin Roser ve Korsch (1988) tarafından sedimanter köken ayırımı için önerilen F1-F2 diyagramlarındaki yerleri. a: F1= 30.638TiO_2/Al_2O_3 - 12.541Fe_2O_{3(total)}/Al_2O_3 + 7.329MgO/Al_2O_3 + 12.031Na_2O/Al_2O_3 + 35.402K_2O/Al_2O_3 - 6.382, F2= 56.500TiO_2/Al_2O_3 - 10.879Fe_2O_{3(total)}/Al_2O_3 + 30.875MgO/Al_2O_3 - 5.404 Na_2O/Al_2O_3 + 11.112K_2O/Al_2O_3 - 3.89; b: F1= -1.773TiO_2 + 0.607Al_2O_3 + 0.76 Fe_2O_{3(total)} - 1.5MgO + 0.616CaO + 0.509Na_2O - 1.224K_2O - 9.09, F2= 0.445TiO_2 + 0.07Al_2O_3 - 0.25 Fe_2O_{3(total)} - 1.142MgO + 0.438CaO + 1.475Na_2O + 1.426K_2O - 6.861). \end{aligned}$

Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) tarafından verilen, üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalleştirilmiş iz element dağılımları incelendiğinde Ba, K, Sr, P ve Ti'ca fakirleşme ve Th, La, Ce, Nd, Hf, Sm ve Tb'ca zenginleşme belirgindir (Şekil 4.38a). Örneklerin Boynton (1984) tarafından önerilen REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları incelendiğinde ise hafif nadir toprak elementlerin (LREE) daha zenginleştiği, ağır nadir toprak elementlerin (HREE) kondrit değerine daha yakın veya daha az zenginleştiği (Şekil 4.38b) ve belirgin bir negatif Eu anomalisi görülür. Negatif Eu anomalisi formasyonun piroklastik katkılı orta-üst seviyesi (YMR, AHM, SNK, CML kesit örnekleri) için çok daha belirgindir. Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu örneklerinin örümcek diyagram desenlerinin Istranca Masifi örnekleri için olanlar ile benzerlik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.38 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) tarafından önerilen üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalize edilmiş iz element dağılımları (a) ve Boynton (1984) tarafından önerilen REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları (b).

Tektonik ayırım diyagramlarında (Pearce ve diğ., 1984) formasyonun alt seviye (KVK) örnekleri çoğunlukla volkanik yay graniti (VAG) ve volkanik yay graniti+çarpışma ile eş zamanlı granit (VAG+syn-COLG) alanlarında görülürken, piroklastik katkılı orta-üst seviye örneklerinin çoğunluğu levha içi granit (WPG) ve bir kısmı ise 'VAG+syn-COLG' ile okyanus ortası sırtı graniti (ORG) alanlarında yer almaktadırlar (Şekil 4.39). Bathcelor ve Bowden (1985) tarafından verilen tektonik ortam diyagramında çoğu örnek manto fraksiyonlaşmasını işaret ederlerken,

bir kısım örnekler çarpışma ile eş zamanlı oluşumu göstermektedirler (Şekil 4.40). Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen tektonik ayrım diyagramlarında ise örnekler aktif kıta kenarı (ACM) ve okyanusal yay alanlarında yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.41). Ayrıca, Roser ve Korsch (1986) tarafından tektonik ortamın belirlenmesi amaçlı önerilen SiO₂-log(K₂O/Na₂O) diyagramında da aktif kıtasal kenar alanında yoğunlaşma bulunur (Şekil 4.42a) ve Maynard ve diğ. (1982) tarafından önerilen K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ diyagramında ise örnekler aktif kıta kenarı, olgunlaşmış yay ortamı (A2) ve pasif kenar alanlarında görülmektedirler (Şekil 4.42b). Nihayet, Bhatia (1983) tarafından önerilen, TiO₂'ye karşın Fe₂O₃+MgO kullanıldığı tektonik ayırım diyagramında formasyonun alt seviye (KVK) örnekleri kıtasal ada yayı (CIA) alanında yoğunlaşırlarken, orta-üst seviye örneklerinin bir kısmı aktif kıta kenarı (ACM) alanında görülmektedirler (Şekil 4.43a). Yazarın Al₂O₃/SiO₂'ye karşın Fe₂O₃+MgO diyagramında ise örnekler herhangi bir tektonik ortam alanında yer almazlar (Sekil 4.43b).



Şekil 4.39 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin Pearce ve diğ. (1984)'e göre tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (WPG: Levha içi Granit, VAG: Volkanik Yay Graniti, Syn-COLG: Çarpışma ile Eş Zamanlı Granit, ORG: Okyanus Ortası Sırtı Graniti).



Şekil 4.40 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin Batchelor ve Bowden (1985)'a göre tektonik ortamları.



Şekil 4.41 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen, iz elementlerin kullanıldığı tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (ACM: Aktif kıta kenarı, WPVZ: Levha içi Volkanik Zon, WPB: Levha içi Bazaltları, MORB: Okyanus Ortası Sırtı Bazaltları).

Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki İslambeyli Formasyonu'nun alt seviye (KVK) örneklerinde CIA 63.18-88.29 ve PIA 67.13-93.90, orta-üst seviye (YMR+AHM+SNK+CML) örneklerinde ise CIA 54.44-97.89 ve PIA 55.65-98.91 aralıklarındadır. Örnekler Al₂O₃-(CaO*+Na₂O)-K₂O üçgen diyagramında taze granit bileşiminden uzakta ve feldspat hattının oldukça uzağında, kil minerallerine yakın bir bileşim gösterirler. Al₂O₃-(CaO*+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramında ise taze kayaç ve feldspat bileşiminden uzakta, kil minerallerine yakın bir bölgede

yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.44a ve 4.44b; Nesbitt ve Young, 1982). Ayrıca, Kroonenberg ve Nesbitt (1981) tarafından verilen (Na₂O+K₂O)/(Al₂O₃+Na₂O+K₂O) - (SiO₂+Na₂O+K₂O)/(SiO₂+Al₂O₃+Na₂O+K₂O) diyagramında da İslambeyli Formasyonu'nun örnekleri feldspatlarla kil mineralleri arasında, ancak kil mineralleri bölgesine daha yakın bulunurlar (Şekil 4.45).



Şekil 4.42 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin a: TiO₂-Fe₂O₃+MgO, b: Al₂O₃/SiO₂-Fe₂O₃+MgO (Bhatia, 1983) diyagramlarındaki yerleri (PM: Pasif kenar, ACM: Aktif kıta kenarı, CIA: Kıtasal ada yayı, OIA: Okyanusal ada yayı).



Şekil 4.43 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin a: SiO₂-log(K₂O/Na₂O) (Roser ve Korsch, 1986), b: K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ (Maynard ve diğ., 1982) diyagramlarındaki yerleri (A1: Yay ortamı, bazaltik ve andezitik kırıntılılar, A2: Olgunlaşmış yay ortamı, felsitik-plütonik kırıntılılar).



Şekil 4.44 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: *Chemical Index of Alteration*, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).



Şekil 4.45 : Edirne-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu tüm örneklerinin alterasyon indeksini gösterir diyagram (Kroonenberg ve Nesbitt, 1981).

4.2.2 Kırklareli-Pınarhisar alanı

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli Formasyonu'nun Çayırdere (CY-48, CY-97, CY-98, CY-101, CY-103, CY-104, CY-105, CY-106), İslambeyli (İS-3, İS-4, İS-14, İS-16, İS-41, İS-42, İS-43) ve Poyralı (PY-32, PY-34, PY-38) yüzeylemelerine ait 18 örneğin kimyasal değer ve parametreleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu alandaki İslambeyli Formasyonu Edirne-Lalapaşa Alanı yüzeylemelerinden farklı olarak, karbonatça (kalsit) zengin seviyeleri sıkça içerir. Dolayısıyla, petrografik olarak kumlu, killi kireçtaşı gibi tanımlanan seviyelerin örneklerinde major oksitler de belirgin farklılık gösterir. Çizelge 4.4'de de verilen örneklerden dokuzu bu tür karbonatça zengin olanlardır ve bunların CaO değerleri yaklaşık % 28-51 aralığındadır. İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı örnekleri genelindeki major oksit değer aralıkları - kalsit içeriği yüksek olanlar haricinde -SiO₂ % 65.81-74.90, Al₂O₃ % 11.29-18.18, TiO₂ % 0.17-0.66, Fe₂O₃ % 0.80-3.61, MgO % 0.50-1.64, CaO % 0.42-1.98, Na₂O % 1.88-4.12 ve K₂O % 2.36-3.82 şeklindedir. LOI ise % 2.37-8.11 arasındadır. SiO₂/Al₂O₃ oranı 3.77-5.83, K₂O/Na₂O oranı 0.76-1.48 ve Fe₂O₃+MgO ise % 1.41-5.24 arasındadır.

				ÇAY	IRDERE			
	CY-48	CY-97	CY-98	CY-101	CY-103	CY-104	CY-105	CY-106
Major oksit								
SiO ₂	74.90	6.98	69.58	10.94	66.59	23.37	11.45	68.50
Al ₂ O ₃	14.51	2.02	15.35	3.46	16.64	4.86	3.09	18.18
Fe ₂ O ₃	0.80	0.24	1.06	0.92	3.61	0.73	0.57	2.84
MgO	0.63	0.46	0.78	0.53	1.64	0.98	0.66	0.95
CaO	0.60	51.04	0.72	47.33	1.98	41.48	48.35	0.53
Na ₂ O	3.11	0.11	3.54	0.24	2.29	1.24	0.32	2.28
K ₂ O	2.83	0.18	3.82	0.61	3.01	0.98	0.51	3.01
TiO ₂	0.22	0.06	0.23	0.11	0.33	0.10	0.08	0.29
P2O5	0.03	0.03	0.02	0.05	0.27	0.06	0.03	0.04
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01
Cr_2O_3	-	-	-	-	0.01	-	-	0.01
LOI	2.37	38.87	4.90	35.78	3.60	26.18	34.90	3.37
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.16	3.45	4.53	3.16	4.00	4.81	3.70	3.77
K ₂ O/Na ₂ O	0.91	1.60	1.08	2.50	1.32	0.78	1.61	1.32
Fe ₂ O ₃ +MgO	1.43	0.70	1.83	1.46	5.24	1.70	1.24	3.78
CIA	61.19		57.81		62.53		-	69.79
PIA	65.09		61.33		66.59	-	-	76.39
İz Element								
Ni	269.87	119.96	99.57	286.62	161.59	155.21	279.70	145.92
Sc	228.45	86.97	284.02	112.50	296.64	154.31	80.94	187.09
Ba	495.64	112.91	651.73	154.42	456.80	246.60	260.81	453.37
Be	2.08	0.62	1.82	1.18	3.80	1.47	1.28	3.06
Со	2.03	79.70	9.42	68.38	9.54	54.01	66.60	8.33
Cs	0.44	0.25	0.95	0.81	1.16	0.31	0.21	1.25
Ga	20.71	4.40	28.71	7.31	24.23	10.57	9.22	23.76
Hf	0.33	0.24	0.73	0.40	0.66	0.36	0.24	0.75
Nb	2.10	1.73	3.41	2.32	3.64	1.41	1.59	3.48
Rb	29.35	5.64	53.91	18.25	49.21	17.39	10.74	45.50
Sn	1.12	0.57	1.38	0.64	1.60	0.86	0.50	1.56
Sr	151.75	193.07	168.33	179.14	188.45	1,227.12	573.66	125.76
Та	0.24	0.74	0.44	0.61	0.40	0.20	0.33	0.36
Th	2.92	5.70	4.84	5.71	12.16	4.17	4.00	8.58
U	0.50	1.24	1.38	0.80	1.75	1.66	1.22	1.00
W	0.57	41.81	87.62	12.80	45.82	36.97	24.95	56.41
Zr	8.42	7.15	17.40	14.88	15.45	8.69	6.33	17.53
Y	6.95	10.35	7.77	15.74	24.99	8.13	10.42	14.60
Ge	0.87	-	0.91	-	1.05	-	-	0.94
Мо	64.33	23.83	21.48	55.82	30.68	31.57	51.86	29.78
Cu	21.31	9.54	16.25	10.03	20.62	8.84	8.12	16.61
Pb	13.61	5.22	10.83	5.96	12.44	4.53	5.87	11.62
Zn	15.32	10.37	15.49	23.91	40.39	17.68	21.68	36.90
As	17.09	107.30	22.04	73.66	40.42	53.72	72.59	19.64
Sb	0.21	0.25	0.29	0.41	0.65	0.24	0.32	0.33
Ag	0.11	0.19	0.16	0.19	0.19	0.89	0.37	0.14
In	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
Tl	0.18	0.08	0.30	0.14	0.46	0.17	0.11	0.28

Çizelge 4.4 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element (ppm) değerleri.

				ÇAY	IRDERE			
	CY-48	CY-97	CY-98	CY-101	CY-103	CY-104	CY-105	CY-106
Nadir top	orak							
La	15.22	15.49	22.38	21.14	51.01	16.87	20.08	35.56
Ce	30.16	27.04	45.28	37.23	103.23	32.14	35.20	74.95
Pr	3.47	2.90	5.03	4.41	11.00	3.44	3.74	8.07
Nd	13.22	10.68	18.68	16.63	41.28	12.68	13.80	30.41
Sm	2.63	2.00	4.05	3.09	7.95	2.38	2.53	5.25
Eu	0.91	0.52	1.40	0.81	2.10	0.67	0.71	1.33
Gd	2.21	2.01	2.87	3.11	7.54	2.11	2.25	4.32
Tb	0.24	0.26	0.32	0.38	0.83	0.23	0.25	0.48
Dy	1.22	1.29	1.44	1.99	4.15	1.14	1.33	2.47
Но	0.23	0.26	0.26	0.38	0.74	0.21	0.25	0.44
Er	0.63	0.73	0.71	1.12	2.05	0.60	0.68	1.22
Tm	0.08	0.12	0.10	0.15	0.25	0.07	0.09	0.16
Yb	0.52	0.62	0.67	0.98	1.60	0.46	0.56	1.02
Lu	0.09	0.12	0.13	0.16	0.26	0.08	0.09	0.16
ΣREE	77.79	74.40	111.08	107.33	258.97	81.20	91.97	180.45
ΣLREE	62.07	56.11	91.37	79.41	206.51	65.13	72.82	148.98
ΣMREE	7.45	6.34	10.34	9.77	23.31	6.74	7.31	14.30
ΣHREE	1.33	1.59	1.61	2.41	4.16	1.21	1.43	2.57
Eu/Eu*	1.65	1.14	1.79	1.14	1.19	1.32	1.30	1.23
Ce/Ce*	0.90	0.87	0.93	0.84	0.95	0.91	0.88	0.96
Yb/Yb*	0.94	0.82	0.91	1.00	0.99	0.95	0.96	0.98
La _N /Yb _N	2.82	2.42	3.25	2.10	3.10	3.56	3.47	3.38
Th/U	5.84	4.58	3.51	7.11	6.94	2.51	3.28	8.57

Çizelge 4.4 (devam) : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element (ppm) değerleri.

		Р	OYRAI	J						
	İS-3	İS-4	İS-14	İS-16	İS-41	İS-42	İS-43	PY-32	PY-34	PY-38
Major Oksit										
SiO ₂	37.59	65.81	73.40	19.18	71.05	68.91	66.95	21.31	9.74	4.48
Al ₂ O ₃	9.19	11.29	14.11	6.63	14.70	17.32	16.41	5.33	2.38	1.84
Fe ₂ O ₃	1.39	1.86	2.60	2.09	0.91	1.95	3.33	1.36	0.64	0.83
MgO	1.39	0.76	0.87	1.46	0.50	1.20	0.89	0.84	0.64	0.51
CaO	28.46	7.06	0.49	37.54	1.75	0.50	0.42	39.78	49.40	51.13
Na ₂ O	0.75	1.92	2.18	0.39	4.12	2.47	1.88	0.45	0.25	0.03
K ₂ O	1.33	2.36	2.90	1.20	3.15	3.40	2.78	0.97	0.50	0.35
TiO ₂	0.30	0.65	0.46	0.28	0.17	0.66	0.44	0.24	0.10	0.06
P ₂ O ₅	0.68	0.17	0.12	0.08	0.02	0.05	0.07	0.05	0.02	0.04
MnO	0.08	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Cr ₂ O ₃	-	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01	-	-	-
LOI	18.84	8.11	2.84	31.12	3.62	3.54	6.81	29.65	36.30	40.71
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.09	5.83	5.20	2.89	4.83	3.98	4.08	4.00	4.09	2.44
K ₂ O/Na ₂ O	1.77	1.23	1.33	3.11	0.76	1.38	1.48	2.17	1.98	10.29
Fe ₂ O ₃ +MgO	2.78	2.62	3.47	3.55	1.41	3.15	4.22	2.20	1.28	1.35
CIA		55.97	65.86	-	52.47	67.04	70.98	-	-	-
PIA	/	57.99	72.42		53.26	73.82	78.35	-	-	-
İz Element										
Ni	117.99	107.82	44.01	158.26	85.87	92.13	148.55	384.39	118.04	51.39
Sc	137.02	117.82	97.45	53.41	152.15	135.86	226.35	16.38	11.27	12.09
Ba	311.56	233.56	382.45	135.37	487.05	373.22	411.16	118.46	67.83	87.77
Be	5.31	2.99	2.88	1.83	2.55	3.14	2.84	3.03	2.70	3.00
Со	37.64	14.24	34.17	42.30	16.53	18.37	16.45	14.78	15.31	7.12
Cs	0.89	1.60	1.30	1.55	0.51	2.59	2.13	1.54	0.76	0.91
Ga	15.46	14.25	18.15	8.95	23.61	23.17	22.65	20.46	12.29	16.66
Hf	1.09	0.85	0.96	0.80	0.42	1.52	1.05	1.44	0.85	0.53
Nb	4.68	5.44	3.35	3.37	2.48	7.39	5.40	4.61	2.30	1.71
Rb	33.81	57.04	38.97	31.56	42.75	71.44	57.51	26.81	14.23	13.56
Sn	1.60	1.50	1.46	0.90	1.58	2.04	1.78	1.81	1.13	1.57
Sr T-	82.98	99.52	101.84	457.67	168.78	0.91	128.18	0.73	0.70	144.83
	0.58	0.60	0.48	0.41	0.37	0.81	0.54	0.47	0.25	0.47
	10.94	J.64	0.74 0.72	0.40	0.18	9.33	9.77	4.40	2.94	1.62
U	1.54	0.55	0.72	1.92	0.00	3.88 150.20	1.22 91.52	1.70	2.55	1.11
vv Zr	37.00 21.46	02.01	234.80	0.95	0.25	22 52	01.35 25.17	109.05	01.33	0.45
Zr	21.40 11.72	17.10	17.09	10.09	9.23 דר ד	52.52 16.45	23.17	19.94 8.00	10.06	9.07
	11.75	0.75	0.81	10.95	0.72	10.45	14.90	8.00	10.00	4.31
Ge	20.06	17.03	5.08	-	16.82	17.50	30.16	-	- 28.25	-
	20.90	17.93	1616	21.50 8 3/	10.82	16.57	38.73	6 27	3 11	5.01
Cu Ph	9.83	6.87	18 37	7 81	977	9 33	12.05	6.27	2.87	3.80
n Zn	22.05	0.02 24 46	21 44	33 57	14.93	50.95	36.13	<u>4</u> 7 40	2.07	90.30
As	50 52	24.40	32.95	46 79	17.69	15 59	22 40	-77) 84 96	138.01	151 78
Sh	0.30	0 39	0 49	0.53	0.21	0 17	0.45	0.80	0 44	0.60
Ag	0.17	0.55	0.19	0.35	0.13	0.17	0.19	0.00	0.25	0.00
In	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01
TI	0.26	0.34	0.23	0.24	0.20	0.38	0.32	0.20	0.10	0.08

Çizelge 4.4 (devam) : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element (ppm) değerleri.

			İSI	F	OYRAL	I				
	İS-3	İS-4	İS-14	İS-16	İS-41	İS-42	İS-43	PY-32	PY-34	PY-38
Nadir Toj	prak									
La	25.31	16.95	26.67	17.93	22.04	33.45	29.31	13.73	11.56	5.83
Ce	44.88	35.16	50.27	34.01	39.37	67.21	56.79	26.33	19.68	10.65
Pr	4.83	3.79	6.76	3.76	4.66	7.58	6.93	3.25	2.29	1.29
Nd	17.11	14.02	27.06	13.86	17.18	28.50	26.87	12.71	8.72	4.67
Sm	3.13	2.72	5.61	2.57	3.32	5.51	5.25	2.22	1.59	0.93
Eu	0.74	0.64	1.24	0.57	0.95	1.28	1.27	0.46	0.34	0.22
Gd	2.87	2.51	4.97	2.54	2.74	5.05	5.07	2.04	1.72	0.92
Tb	0.35	0.31	0.65	0.31	0.31	0.59	0.56	0.28	0.24	0.13
Dy	1.84	1.77	3.49	1.66	1.54	3.09	2.79	1.41	1.26	0.70
Но	0.34	0.34	0.68	0.31	0.27	0.55	0.52	0.27	0.26	0.13
Er	0.98	0.97	1.97	0.91	0.74	1.58	1.54	0.75	0.72	0.39
Tm	0.14	0.13	0.27	0.13	0.10	0.21	0.21	0.10	0.10	0.06
Yb	0.85	0.87	1.71	0.83	0.63	1.37	1.35	0.66	0.59	0.33
Lu	0.14	0.13	0.23	0.13	0.11	0.21	0.20	0.10	0.09	0.05
ΣREE	115.24	90.42	148.77	90.45	101.74	172.63	153.55	72.30	59.24	30.60
ΣLREE	92.13	69.92	110.76	69.56	83.26	136.74	119.89	56.02	42.25	22.44
ΣMREE	9.27	8.30	16.64	7.96	9.13	16.08	15.46	6.67	5.42	3.02
ΣHREE	2.11	2.10	4.18	2.00	1.58	3.37	3.30	1.62	1.50	0.83
Eu/Eu*	1.08	1.08	1.03	0.98	1.38	1.07	1.08	0.95	0.91	1.04
Ce/Ce*	0.88	0.95	0.82	0.90	0.84	0.92	0.87	0.86	0.83	0.85
Yb/Yb*	0.98	1.03	1.08	1.03	0.97	1.04	1.05	1.01	0.98	0.95
La _N /Yb _N	2.88	1.89	1.51	2.08	3.40	2.36	2.10	2.02	1.89	1.71
Th/U	8.18	10.64	12.16	3.36	9.40	2.46	7.99	2.54	1.15	1.64

Çizelge 4.4 (devam) : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element (ppm) değerleri.

Birçok iz element için belirgin farklılıklar olmamasına karşın nispeten geniş aralıklar (ppm) sunan bazı iz elementler Ni (44.01-269.87), Co (2.03-34.17), Cs (0.44-2.59), Hf (0.33-1.52), Th (2.92-12.16); U (0.50-3.88), W (0.57-254.80), Zr (8.42-32.52), Mo (5.08-64.33) ve Cu (6.27-38.73)'dır. Nadir toprak elementler (REE) açısından örnekleri genelindeki değer aralıkları (ppm) şu şekilde özetlenebilir: $\sum REE$ (77.79-258.97), $\sum LREE$ (62.07-206.51); $\sum MREE$ (7.45-23.31); $\sum HREE$ (1.33-4.18). Ayrıca, Eu/Eu* (1.03-1.79), Ce/Ce* (0.82-0.96), Yb/Yb* (0.91-1.08), La_N/Yb_N (1.51-3.40) ve Th/U (2.46-12.16) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.46 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramlarındaki (a: Cox ve diğ., 1979 ve b: Middlemost, 1994) ve R1-R2 diyagramındaki (c: De La Roche ve diğ., 1980) yerleri.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda İslambeyli Formasyonu örneklerine ait analiz değerleri Cox ve diğ. (1979), Middlemost (1994) ve De La Roche ve diğ. (1980) tarafından önerilen kayaç sınıflandırma diyagramlarına yerleştirildiğinde, örneklerin granit ve granodiyorit alanlarında yoğunlaştıkları (Şekil 4.46a, b ve c), AFM ve SiO₂'ye karşı FeO_t/MgO ve SiO₂'ye karşılık K₂O'in kullanıldığı diyagramlarda ise kalkalkalin ve yüksek K-kalkalkalin karakter gösterdikleri anlaşılır (Şekil 4.47, 4.48 ve 4.49). Örnekler, ayrıca peralüminli kayaç kimyası vermektedirler (Şekil 4.50).



Şekil 4.47 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin toleyitik-kalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (Irvine ve Baragar, 1971; A: Na₂O+K₂O, F: FeO, M: MgO).



Şekil 4.48 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin SiO₂'ye karşılık FeO_t/MgO oranının kullanıldığı toleyitik-kalkalkali ayırım diyagramındaki yerleri (Miyashiro, 1974).



Şekil 4.49 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin Peccerillo ve Taylor (1976)'ye göre SiO₂-K₂O diyagramındaki yerleri.



Şekil 4.50 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin A/CNK-A/NK diyagramındaki yerleri (Shand, 1943).

Örnekler Floyd ve Leveridge (1987) tarafından önerilen Hf-La/Th köken ayırımı diyagramında asidik yay kaynağından felsik/bazik karışıma doğru bir gidiş gösterir (Şekil 4.51) ve aynı yazarlar tarafından önerilen K₂O-Rb diyagramında ise örneklerin büyük kısmı asit-ortaç bileşim göstermektedirler (Şekil 4.52). Ayrıca, yine köken ayrımı için Roser ve Korsch (1988) tarafından önerilen F1 ve F2 değişkenlerinin kullanıldığı diyagramda ise örneklerinin çoğu kuvarsça zengin sedimanter kökeni ve felsik magmatik kökeni işaret etmektedirler (Şekil 4.53).



Şekil 4.51 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin Hf-La/Th löken belirleme diyagramındaki yerleri (Floyd ve Leveridge, 1987).



Şekil 4.52 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin K₂O-Rb diyagramındaki yerleri (Floyd ve Leveridge, 1987).



 $\begin{aligned} & \mbox{Şekil 4.53: Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin Roser ve Korsch (1988) tarafından sedimanter köken ayırımı için önerilen F1-F2 diyagramlarındaki yerleri. a: F1= 30.638TiO_2/Al_2O_3 - 12.541Fe_2O_{3(total)}/Al_2O_3 + 7.329MgO/Al_2O_3 + 12.031 Na_2O/Al_2O_3 + 35.402K_2O/Al_2O_3 - 6.382, F2= 56.500TiO_2/Al_2O_3 - 10.879 Fe_2O_{3(total)}/Al_2O_3 + 30.875MgO/Al_2O_3 - 5.404Na_2O/Al_2O_3 + 11.112K_2O/Al_2O_3 - 3.89; b: F1= -1.773TiO_2 + 0.607Al_2O_3 + 0.76Fe_2O_{3(total)} - 1.5MgO + 0.616CaO + 0.509Na_2O - 1.224K_2O - 9.09, F2= 0.445TiO_2 + 0.07Al_2O_3 - 0.25Fe_2O_{3(total)} - 1.142MgO + 0.438CaO + 1.475Na_2O + 1.426K_2O - 6.861). \end{aligned}$

Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin iz element dağılım diyagramları incelendiğinde Cs, Rb, K, Nb, Ta, Hf, Zr ve Tm'ca fakirleşme belirgindir (Şekil 4.54a). Örneklerin nadir toprak element dağılımlarına göre ise hafif nadir toprak elementlerin (LREE) daha zenginleştiği, ağır nadir toprak elementlerin (HREE) kondrit değerine daha yakın veya daha az zenginleştiği görülmektedir. Örnekler genelinde belirgin bir negatif Eu anomalisi vardır (Şekil 4.54b). Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin bu desenleri, Istranca Masifi'nin bu çalışma alanına ait örneklerinin desenlerinden farklılık gösterir. İz ve nadir toprak elementler genelinde İslambeyli Formasyonu örneklerine göre UCC ve REE kondrit bazında daha fakirleşmiştir.

Kırklareli-Lalapaşa Alanı, İslambeyli Formasyonu örnekleri tektonik ortam açısından, Pearce ve diğ. (1984) tarafından önerilen diyagramda çoğunlukla volkanik yay graniti (VAG), kısmen de volkanik yay graniti+çarpışma ile eş zamanlı granit (VAG+syn-COLG) alanındadırlar (Şekil 4.55). Bathcelor ve Bowden (1985) tarafından verilen diyagramda ise büyük çoğunlukla çarpışma ile eş zamanlı oluşum bölgesinde (Şekil 4.56), ayrıca Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen, Th/Ta

oranına karşı Ta/Yb oranı ve Yb'nin kullanıldığı tektonik ayrım diyagramlarında ise aktif kıta kenarı (ACM) alanında yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.57).



Şekil 4.54 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı İslambeyli Formasyonu örneklerinin Taylor ve McLennan (1995) tarafından önerilen üst kıtasal kabuğa (UCC) göre normalize edilmiş iz element dağılımları (a) ve Boynton (1984) tarafından önerilen REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları (b).

Tektonik ortamın belirlenmesinde kullanılan SiO₂-log(K₂O/Na₂O) diyagramında ise (Roser ve Korsch, 1986) örnekler aktif kıtasal kenar alanında (Şekil 4.58a) ve de Maynard (1982) tarafından önerilen K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ diyagramında aktif kıta kenarı (ACM) ile olgunlaşmış yay ortamı (A2) alanlarındadırlar (Şekil 4.58b). Nihayet, Bhatia (1983) tarafından önerilen TiO₂'ye karşın Fe₂O₃+MgO kullanıldığı diyagramda örneklerin bir kısmı aktif kıta kenarı (ACM) alanında bulunmasına karşın çoğu örnek her hangi bir alanda yer almamıştır. (Şekil 4.59a). Aynı yazarın Al₂O₃/SiO₂'ye karşın Fe₂O₃+MgO diyagramında ise örnekler herhangi bir tektonik ortam alanında yer almamaktadırlar (Şekil 4.59b).

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndaki İslambeyli Formasyonu örnekleri için CIA: 52.47-70.98 ve PIA: 53.26-78.35 aralıklarındadır. Örnekler Nesbitt ve Young (1982) tarafından önerilen Al₂O₃-(CaO*+Na₂O)-K₂O üçgen diyagramında taze granit ile kil mineralleri (illit-smektit) arasında ve K-feldspat-plajiyoklaz hattından uzak bir yoğunlaşma gösterirler (Şekil 4.60a). Al₂O₃-(CaO*+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramında ise felsik kayaç ve bozunmamış feldspat ile kil mineralleri arasında yoğunlaşırlar (Şekil 4.60b). Ayrıca, Kroonenberg ve Nesbitt (1981) tarafından verilen (Na₂O+K₂O) / (Al₂O₃+Na₂O+K₂O) - (SiO₂+Na₂O+K₂O) / (SiO₂+Al₂O₃+Na₂O+K₂O) diyagramında da örnekler feldspatlarla kil mineralleri arasında geçiş olarak ancak, kil mineralleri bölgesine daha yakındırlar (Şekil 4.61).



Şekil 4.55 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin Pearce ve diğ. (1984)'ne göre tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (WPG: Levha içi Granit, VAG: Volkanik Yay Graniti, Syn-COLG: Çarpışma ile Eş Zamanlı Granit, ORG: Okyanus Ortası Sırtı Graniti).



R1 = 4Si - 11(Na + K) - 2 (Fe + Ti)

Şekil 4.56 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin Batchelor ve Bowden (1985)'a göre tektonik ortamları.



Şekil 4.57 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin Schandl ve Gorton (2002) tarafından önerilen iz elementlerin kullanıldığı tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (ACM: Aktif kıta kenarı, WPVZ: Levha içi Volkanik Zon, WPB: Levha içi Bazaltları, MORB: Okyanus Ortası Sırtı Bazaltları).



Şekil 4.58 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin a: SiO₂log(K₂O/Na₂O) (Roser ve Korsch, 1986), b: K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ (Maynard ve diğ., 1982) diyagramlarındaki yerleri (PM: Pasif kenar, ACM: Aktif kıta kenarı, A1: Yay ortamı, bazaltik ve andezitik kırıntılılar, A2: Olgunlaşmış yay ortamı, felsitikplütonik kırıntılılar).



Şekil 4.59: Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin a: TiO₂-Fe₂O₃+MgO, b: Al₂O₃/SiO₂-Fe₂O₃+MgO (Bhatia, 1983) diyagramlarındaki yerleri (PM: Pasif kenar, ACM: Aktif kıta kenarı, CIA: Kıtasal ada yayı, OIA: Okyanusal ada yayı).



Şekil 4.60 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: *Chemical Index of Alteration*, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).



Şekil 4.61 : Kırklareli-Pınarhisar Alanı, İslambeyli Formasyonu örneklerinin alterasyon indeksini gösterir diyagram (Kroonenberg ve Nesbitt, 1981).

4.2.3 İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar alanlarının genel sonuçları

Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan 27 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndan 18 olmak üzere İslambeyli Formasyonu'na ait toplam 45 örnek bazı diyagramlarda birlikte değerlendirilmiş ve karşılaştırmalı yorumlar yapılabilmiştir.

Köken ayrımı için Roser ve Korsch (1988) tarafından önerilen F1 ve F2 değişkenlerinin kullanıldığı diyagramlara göre formasyonun Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinin genelde kuvarsça zengin sedimanter kökeni, formasyonun Pınarhisar-Kırklareli Alanı örneklerinin ise kuvarsça zengin sedimanter köken ile felsik magmatik kökeni işaret ettikleri anlaşılmıştır (Şekil 4.62).

İslambeyli Formasyonu'nun da Lalapaşa-Edirne Alanı için CIA değerleri 54.44-97.89 ve PIA değerleri 55.65-98.91, Pınarhisar-Kırklareli Alanı için ise CIA değerleri 52.47-70.98 ve PIA değerleri 53.26-78.35 aralıklarındadır. Nesbitt ve Young (1982) tarafından önerilen kimyasal alterasyon derecesinin yorumlanabildiği üçgen diyagramlardan görüldüğü gibi (Şekil 4.63a ve b) İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı örnekleri Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerine göre daha yüksek alterasyon işaret ederler. Al₂O₃-(CaO*+Na₂O)-K₂O üçgen diyagramında taze granit bileşiminden daha uzakta ve plajiyoklaz ile K-feldspat çizgisinin oldukça üzerinde, kil minerallerine yakın bir bileşim gösterirler (Şekil 4.63a).

Edirne-Lalapaşa örnekleri Al₂O₃-(CaO*+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramında da yine taze kayaç ve bozunmamış feldspat bileşiminden çok daha uzaktadırlar ve kil minerallerine yakın bir bölgede yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.63b). Pınarhisar-Kırklareli Alanı örnekleri her iki diyagramda da taze kayaç ve feldspat bileşimine daha yakındırlar, ancak kil minerallerine doğru olan alterasyon yine de belirgindir.

İslambeyli Formasyonu UCC ve REE kondrit bazında; iz elementler ve nadir toprak elementleri açısından Kırklareli-Pınarhisar Alanı için Istranca Masifi'ne nispeten benzer ve hatta kısmen fakirleşmiş ise de Edirne-Lalapaşa Alanı için masife göre daha zenginleşmiştir ve bu zenginleşme muhtemelen bu alandaki volkanik katkı ile ilişkilidir. İki çalışma alanı genelinde, İslambeyli Formasyonu UCC' ye göre Cs, Rb, Ba, K, Nb, Ta, Sr, P, Hf, Zr, Ti fakirleşmesi ve Th, La, Ce, Nd, Sm, Tb zenginleşmesi gösterir. Formasyon, kondrite göre; LREE açısından daha çok, HREE açısından daha az zenginleşmiştir ve negatif Eu anomalisi göstermiştir.



 $\begin{array}{l} \textbf{Sekil 4.62:} Edirne-Lalapaşa ve Pınarhisar-Kırklareli alanlarına ait İslambeyli Formasyonu örneklerinin Roser ve Korsch (1988) tarafından sedimanter köken ayırımı için önerilen F1-F2 diyagramlarındaki yerleri. a: F1= 30.638TiO_2/Al_2O_3 - 12.541Fe_2O_{3(total)}/Al_2O_3 + 7.329MgO/Al_2O_3 + 12.031Na_2O/Al_2O_3 + 35.402K_2O/Al_2O_3 - 6.382, F2= 56.500TiO_2/Al_2O_3 - 10.879Fe_2O_{3(total)}/Al_2O_3 + 30.875MgO/Al_2O_3 - 5.404 Na_2O/Al_2O_3 + 11.112K_2O/Al_2O_3 - 3.89; b: F1= -1.773TiO_2 + 0.607Al_2O_3 + 0.76 Fe_2O_{3(total)} - 1.5MgO + 0.616CaO + 0.509Na_2O - 1.224K_2O - 9.09, F2= 0.445TiO_2 + 0.07Al_2O_3 - 0.25 Fe_2O_{3(total)} - 1.142MgO + 0.438CaO + 1.475Na_2O + 1.426K_2O - 6.861). \end{array}$



Şekil 4.63 : Edirne-Lalapaşa ve Pınarhisar-Kırklareli alanlarına ait İslambeyli Formasyonu örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: *Chemical Index of Alteration*, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).

İslambeyli Formasyonu örnekleri, tektonik ortam açısından Roser ve Korsch (1986) ve Maynard (1982) tarafından önerilen sırasıyla; SiO₂-log(K₂O/Na₂O) ve K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ diyagramlarında belirgin olarak aktif kıtasal kenar alanında yoğunlaşmaktadırlar ve olgunlaşmış yay ortamı/felsitik plütonik kırıntılıları işaret etmektedirler (Şekil 4.64a, b).



Şekil 4.64 : Edirne-Lalapaşa ve Pınarhisar-Kırklareli alanlarına ait İslambeyli Formasyonu örneklerinin a: SiO₂-log(K₂O/Na₂O) (Roser ve Korsch, 1986), b: K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ (Maynard ve diğ., 1982) diyagramlarındaki yerleri (A1: Yay ortamı, bazaltik ve andezitik kırıntılılar, A2: Olgunlaşmış yay ortamı, felsitikplütonik kırıntılılar).

4.3 Pinarhisar Formasyonu

Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait jeokimya çalışmaları sadece Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerini kapsamaktadır. 17 örnek jeokimya çalışmaları için değerlendirilmiştir.

4.3.1 Edirne-Lalapaşa alanı

Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'ndan jeokimyasal incelemeler için derlenen örneklerin dağılımı ve kodları şu şekildedir. Domurcalı Bölgesi-DML (D56a-g kodlu örnekler), Taşlımüsellim Bölgesi-TSM (M-71 kodlu örnek), Taşlısekban Batı Bölgesi-TSK batı (T-6 ve T-12 kodlu örnekler) ve Taşlısekban Güney Bölgesi-TSK güney (T58a-g kodlu örnekler). Tüm bu örneklerin kimyasal değer ve parametreleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Domurcalı kesitine ait örneklerde SiO₂ % 57.11-70.48 ve Al₂O₃ % 14.75-20.88 aralığındadır. Fe₂O₃ % 1.41-6.78 arasında olup, MgO ve CaO, sırasıyla % 0.59-3.20 ve % 1.52-2.71 aralıklarında, Na₂O ve K₂O, sırasıyla % 0.92-3.34 ve % 2.23-5.33 aralıklarındadır. Piroklastikçe zengin örneklerde (tüf örnekleri: D-56b, e ve f) SiO₂ belirgin düşük, Al₂O₃ yüksek, Na₂O+K₂O düşüktür. Na₂O+K₂O tüf örneklerinde % 3.15-3.91 aralığında iken klastik örneklerde % 5.50-8.68 aralığındadır. MgO+CaO içeriklerinde belirgin farklılık bulunmaz. LOI değerleri de tüf örneklerinde (% 10.14-13.12) klastik örneklere göre (% 1.24-7.13) oldukça yüksektir. İz elementler açısından Cs, Hf, Nb, Ta, Th, U ve Zr değerleri piroklastikçe zengin örneklerde belirgin yüksektir (yaklaşık değerler olarak Cs, Nb, Ta, Th, U için 2-4 kat, Hf için 4-6 kat, Zr için 6-8 kat daha yüksek değerler saptanmıştır. Nadir toprak elementler açısından çok belirgin farklılık yoktur. Piroklastikçe zengin örneklerdeki yüksek değerler bu örneklerin smektit içerikleri ile de ilişkilendirilebilir. Üç tüf örneğinde (D-56b, e ve f) smektit oranının yükselmesi ile yukarıda verilen major oksit ve iz element değerlerindeki farklılıklar daha da belirginleşmektedir; özellikle D-56e ve f kodlu örneklerde çok daha belirgin olmaktadır. Dolayısıyla, kimyasal farklılıkların kökeni başlıca volkanik etkiyi ve smektit oranındaki yükselmeyi düşündürür. Domurcalı kesiti örneklerinde ΣREE (115.17-214.59), $\Sigma LREE$ (89.86-169.01), ΣMREE (12.48-28.12), ΣHREE (2.53-7.31) şeklindedir (ppm). Ayrıca, Eu/Eu* (0.41-1.06), Ce/Ce* (0.00-0.90), Yb/Yb* (0.96-1.06); La_N/Yb_N (1.55-3.05) ve Th/U (3.82-6.73) olarak belirlenmiştir.
Taşlımüsellim yöresinden derlenen M-71 kodlu tüf örneği Domurcalı ve Taşlısekban yörelerinin tüf ve tüfit örnekleri kimyasından kısmen farklıdır. Düşük MgO+CaO değerlidir (% 2.76) ve yüksek feldspat içeriğine uyumlu kimya gösterir (Na₂O+K₂O: % 5.05).

Taşlısekban kesiti örnekleri arasında da Domurcalı kesiti örneklerine benzer kimyasal farklılıklar bulunur. Taşlısekban kesit örneklerinde üç adet örnek yüksek kalsit içeriklidir ve petrografik açıdan tüfik kireçtaşı, killi-karbonatlı kumtaşı ve killi kireçtaşı olarak değerlendirilmişlerdir (Çizelge 8.2; T-58e, f ve g kodlu örnekler). SiO₂ ve Al₂O₃ değerleri karbonatlı olmayan klastiklerde, sırasıyla % 68.37-74.83 ve % 12.64-15.26, piroklastik örneklerde ise % 50.89-58.48 ve % 15.63-16.45 aralıklarındadır. Na₂O+K₂O toplamı klastiklerde % 6.19-8.54, piroklastiklerde % 0.19-0.78 aralıklarındadır. Piroklastik örneklerde MgO+CaO içeriği (% 8.43-9.61) klastiklere göre (% 1.17-3.84) oldukça yüksektir. Dolayısıyla, Taşlısekban kesit örneklerinin klastik olanları (T-58a, b, c) ile piroklastik olanları (T-58d, T-6, T-12) arasında volkanik etkiyi ve de smektit zenginleşmesini işaret eden farklılıklar bulunur. Taşlısekban piroklastik örneklerinin iz element değerleri özellikle Hf, Nb, Ta, Th, Zr, Y değerleri açısından yüksektir. Yine, nadir toprak elementler de piroklastiklerde belirgin yüksektir.

Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'nun tüm kesit ve noktasal örnekleri genelinde (Domurcalı, Taşlımüsellim, Taşlısekban); \sum REE (30.86-397.48), \sum LREE (24.66-336.35), \sum MREE (2.63-39.25), \sum HREE (0.65-12.05) şeklindedir (ppm). Ayrıca, Eu/Eu* (0.33-1.76), Ce/Ce* (0.00-1.21), Yb/Yb* (0.72-1.06), La_N/Yb_N (1.06-7.64) ve Th/U (2.88-103.93) olarak belirlenmiştir. Formasyonun piroklastik seviyelerine ait örneklerde nadir toprak elementler belirgin olarak yüksek bulunmuştur.

			DO	MURCA	LI			TAŞLIMÜSELLİM
	D-56a	D-56b	D-56c	D-56d	D-56e	D-56f	D-56g	M-71
Major Oksit								
SiO ₂	61.21	58.35	70.48	65.34	58.37	59.79	57.11	64.28
Al ₂ O ₃	16.74	20.88	14.75	16.85	17.93	18.67	17.68	14.70
Fe ₂ O ₃	3.92	2.68	1.97	2.63	2.94	1.41	6.78	1.60
MgO	2.32	1.98	0.59	1.71	2.59	1.71	3.20	1.68
CaO	2.71	1.54	1.52	2.02	1.63	1.56	2.14	1.08
Na ₂ O	1.96	1.44	3.34	3.02	0.92	1.13	1.68	1.22
K ₂ O	3.31	2.47	5.33	3.75	2.23	2.26	3.82	3.83
TiO ₂	0.62	0.41	0.22	0.51	0.41	0.22	1.16	0.22
P_2O_5	0.03	0.03	0.06	0.05	0.03	0.02	0.10	0.00
MnO	0.04	0.08	0.03	0.02	0.04	0.11	0.05	0.10
Cr ₂ O ₃	0.01	-	0.46	-	0.15	-	0.01	-
LOI	7.13	10.14	1.24	4.10	12.76	13.12	6.26	11.29
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.66	2.79	4.78	3.88	3.26	3.20	3.23	4.37
K ₂ O/Na ₂ O	1.69	1.72	1.59	1.24	2.43	2.01	2.27	3.13
Fe ₂ O ₃ +MgO	6.24	4.66	2.57	4.34	5.53	3.12	9.99	3.29
CIA	62.53	73.83	51.48	72.43	76.70	75.21	64.65	64.42
PIA	67.11	79.39	52.48	77.88	83.66	81.40	71.00	72.66
İz element								
Ni	33.33	21.44	18.17	35.19	22.32	175.83	32.80	31.54
Sc	36.43	36.33	35.04	38.07	39.36	37.49	38.30	40.64
Ba	0.03	0.13	0.38	0.07	0.17	0.03	0.01	88.81
Be	7.13	9.55	6.07	8.91	9.51	10.27	6.01	13.59
Со	25.33	18.27	19.57	36.58	9.11	11.57	12.16	8.65
Cs	6.12	6.84	3.62	7.95	8.21	10.55	3.28	15.29
Ga	48.86	53.69	61.05	49.90	35.04	38.38	47.51	24.81
Hf	2.92	6.24	0.86	2.56	8.06	9.73	1.08	8.88
Nb	15.69	23.94	5.80	13.57	25.81	30.62	13.26	31.57
Rb	82.39	88.09	103.90	109.57	103.98	120.06	76.51	150.87
Sn	5.06	5.47	3.71	5.40	7.35	8.00	4.09	11.82
Sr	136.46	128.16	141.21	130.85	81.76	52.67	0.61	34.95
Та	1.78	2.62	0.65	1.69	2.85	3.48	1.26	2.71
Th	17.67	31.86	5.87	15.10	28.92	45.61	10.41	33.15
U	2.63	5.56	1.42	3.65	6.47	9.97	2.72	11.51
W	239.90	123.39	196.33	299.96	47.32	51.39	47.63	58.77
Zr	19.70	121.03	22.96	16.31	133.04	173.18	28.33	101.81
Y	12.73	20.04	10.29	24.18	23.70	19.78	19.25	34.49
Ge	0.10	0.70	-	0.16	0.09	-	0.01	0.68
Мо	6.30	2.79	2.35	6.30	3.31	45.25	6.07	10.18
Cu	8.77	9.74	6.01	7.85	13.16	10.46	9.20	5.01
Pb	27.13	68.01	25.97	28.58	47.12	79.57	17.74	50.62
Zn	89.84	70.28	45.52	92.63	73.62	86.85	109.98	77.77
As	32.66	33.26	32.88	33.04	35.51	57.88	35.69	37.00
Sb	0.27	0.28	0.22	0.33	0.36	0.51	0.27	0.58
Ag	0.19	0.38	0.15	0.17	0.35	0.68	0.14	0.54
In	0.04	0.05	0.03	0.06	0.05	0.06	0.05	0.09
Tl	1.05	2.03	1.19	1.44	2.01	5.79	0.63	2.16

Çizelge 4.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Pınarhisar Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

			DO	MURCA	ALI			TAŞLIMÜSELLİM
	D-56a	D-56b	D-56c	D-56d	D-56e	D-56f	D-56g	M-71
Nadir To	prak Ele	ment						
La	37.58	48.26	22.60	40.52	52.04	41.87	42.86	49.92
Ce	0.30	0.29	36.83	64.56	0.33	79.35	65.33	75.69
Pr	10.93	14.26	6.15	10.70	14.30	8.82	12.26	12.56
Nd	69.95	92.71	24.28	43.37	87.00	33.46	48.56	49.94
Sm	8.49	9.67	4.43	7.42	8.06	4.47	8.34	6.80
Eu	1.67	1.77	0.98	1.23	1.08	0.41	1.77	0.50
Gd	7.09	8.40	3.69	6.72	7.06	4.29	7.03	6.47
Tb	0.95	1.18	0.51	0.91	0.99	0.66	0.92	0.97
Dy	4.40	5.91	2.40	4.49	4.90	3.69	4.03	5.38
Но	0.79	1.17	0.46	0.83	0.98	0.77	0.69	1.18
Er	2.13	3.32	1.22	2.23	2.79	2.35	1.76	3.63
Tm	0.29	0.50	0.17	0.33	0.39	0.37	0.23	0.57
Yb	1.78	3.02	0.99	1.90	2.40	2.58	1.36	3.65
Lu	0.29	0.48	0.15	0.28	0.36	0.40	0.20	0.59
ΣREE	159.37	210.98	115.17	209.67	206.38	203.28	214.59	252.33
ΣLREE	118.76	155.51	89.86	159.16	153.67	163.51	169.01	188.12
ΣMREE	23.39	28.12	12.48	21.60	23.07	14.29	22.78	21.29
ΣHREE	4.49	7.31	2.53	4.74	5.94	5.70	3.55	8.44
Eu/Eu*	0.94	0.86	1.06	0.77	0.63	0.41	1.02	0.33
Ce/Ce*	0.00	0.00	0.68	0.67	0.00	0.90	0.62	0.66
Yb/Yb*	0.96	0.98	0.98	0.99	1.00	1.06	1.01	0.99
La _N /Yb _N	2.05	1.55	2.21	2.07	2.10	1.57	3.05	1.33
Th/U	6.73	5.73	4.13	4.14	4.47	4.57	3.82	2.88

Çizelge 4.5 (devam) : Edirne-Lalapaşa Alanı, Pınarhisar Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

	TAŞLISEK	BAN BATI			TAŞLIS	EKBAN	GÜNEY		
	T-6	T-12	T-58a	T-58b	T-58c	T-58d	T-58e	T-58f	T-58g
Major Oksit									
SiO ₂	58.48	58.32	74.83	74.51	68.37	50.89	16.98	41.31	17.43
Al ₂ O ₃	16.45	16.33	12.80	12.64	15.26	15.63	3.99	7.30	3.76
Fe ₂ O ₃	1.94	2.55	0.42	0.63	1.50	2.01	1.50	0.80	0.70
MgO	5.78	6.09	0.40	0.48	1.93	5.11	1.53	0.85	0.98
CaO	3.25	3.52	0.77	1.52	1.91	3.32	39.58	29.85	44.58
Na ₂ O	0.05	0.04	2.25	2.57	2.00	0.12	0.13	1.29	0.34
K ₂ O	0.14	0.22	6.29	5.33	4.19	0.66	0.44	2.13	0.80
TiO ₂	0.21	0.20	0.07	0.12	0.32	0.27	0.11	0.14	0.11
P_2O_5	0.02	0.00	0.02	0.03	0.03	0.24	0.05	0.03	0.04
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.08	0.02
Cr_2O_3	-	-	-	-	-	-	0.37	-	-
LOI	13.67	12.73	2.16	2.16	4.47	21.75	35.30	16.22	31.23
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.55	3.57	5.85	5.90	4.48	3.26	4.26	5.66	4.63
K ₂ O/Na ₂ O	2.57	4.81	2.80	2.07	2.09	5.54	3.50	1.65	2.32
Fe ₂ O ₃ +MgO	7.72	8.64	0.81	1.12	3.43	7.12	3.03	1.65	1.68
CIA	98.02	97.72	51.95	73.83	57.82	93.43	81.71	52.76	65.30
PIA	98.91	99.09	54.36	79.39	61.91	97.45	89.43	54.14	71.88
İz Element									
Ni	113.19	96.74	6.47	7.45	9.02	128.41	150.29	198.13	129.37
Sc	234.17	220.20	152.82	148.44	144.71	33.62	20.33	27.80	18.45
Ba	27.22	24.44	0.21	0.23	0.20	69.05	106.06	0.34	115.26
Be	7.19	5.92	6.33	6.28	7.93	8.45	5.44	6.33	3.61
Со	5.29	5.60	35.64	54.94	22.15	4.63	14.29	21.36	10.69
Cs	0.57	0.86	1.36	1.89	2.80	2.08	1.54	1.48	1.22
Ga	17.49	16.79	60.87	52.27	47.59	21.67	19.62	45.35	19.75
Hf	6.76	5.99	0.49	0.92	1.86	7.25	2.12	1.17	1.00
Nb	16.23	15.91	3.29	5.52	8.16	18.89	5.94	3.85	2.70
KD	6.93 5.20	8.51	95.24	87.58	79.09	29.78	24.21	60.20 2.06	23.12
Sn Su	5.20	5.02	2.20	3.24	3.94	0.22 50.20	2.45	2.90	2.01
Sr Ta	40.72	2.17	0.54	109.05	1.02	1.06	0.56	0.44	0.20
1а Ть	2.10	2.17	0.34	0.62	1.02	1.90	12 57	0.44 4 70	4.52
	2 28	06.57	0.87	9.02	2.12	2 21	2.02	4.79	4.52
w	6.81	6.56	316.88	545.12	2.15	2.21	2.05	100 /0	51.54
 Zr	150.08	121.17	9.13	16.09	15 27	124.95	35.17	23 21	20.13
V	36.11	16.76	4 92	6.82	10.24	53 49	11 78	12 56	2 92
Ge	1.65	2.08	-	0.02	0.12	0.51	-	-	-
Мо	28.28	23.00	0.24	0.53	0.69	44.10	40.57	42.06	35.49
Cu	16.59	15.77	5.45	5.80	5.24	4.75	4.82	6.78	4.34
Pb	20.23	14.69	28.53	25.28	25.70	11.75	9.47	18.34	6.81
Zn	32.18	38.38	17.78	18.84	28.36	63.05	56.55	63.77	49.99
As	32.80	33.08	40.01	54.52	47.60	59.86	98.24	85.89	95.74
Sb	0.83	0.96	0.27	0.68	0.61	1.45	1.53	1.07	1.02
Ag	0.69	0.56	0.06	0.07	0.12	0.29	0.15	0.16	0.13
In	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01
Tl	0.09	0.08	1.10	1.19	0.99	0.28	0.33	1.14	0.33

Çizelge 4.5 (devamı) : Edirne-Lalapaşa Alanı, Pınarhisar Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

	TAŞLISEK	BAN BATI			FAŞLISI	EKBAN	GÜNEY	r	
	T-6	T-12	T-58a	T-58b	T-58c	T-58d	T-58e	T-58f	T-58g
Nadir topra	ak element								
La	97.35	98.26	16.53	16.61	27.82	60.31	19.53	12.50	5.02
Ce	154.96	162.61	31.03	32.44	53.06	77.73	31.59	19.93	13.88
Pr	17.67	18.17	3.52	3.64	6.56	15.32	4.24	2.65	1.24
Nd	57.33	57.32	12.40	13.10	24.15	58.41	15.05	9.78	4.53
Sm	9.16	8.64	2.35	2.49	4.20	10.95	2.78	1.83	0.87
Eu	1.04	0.94	0.80	0.76	0.94	1.89	0.47	0.45	0.21
Gd	9.12	8.08	1.70	2.01	3.29	11.94	2.91	1.93	0.78
Tb	1.10	0.85	0.20	0.25	0.42	1.84	0.44	0.29	0.11
Dy	5.87	3.92	0.88	1.16	2.01	10.51	2.35	1.71	0.56
Но	1.07	0.60	0.15	0.21	0.35	2.12	0.45	0.39	0.10
Er	3.13	1.57	0.44	0.58	0.93	5.82	1.18	1.20	0.29
Tm	0.43	0.19	0.06	0.08	0.13	0.82	0.17	0.19	0.04
Yb	2.75	1.25	0.32	0.44	0.75	4.72	0.93	1.15	0.27
Lu	0.39	0.19	0.08	0.09	0.12	0.69	0.14	0.18	0.04
ΣREE	397.48	379.35	75.39	80.68	134.98	316.56	94.00	66.74	30.86
ΣLREE	327.31	336.35	63.49	65.79	111.59	211.77	70.41	44.86	24.66
ΣMREE	27.35	23.03	6.08	6.87	11.22	39.25	9.39	6.61	2.63
ΣHREE	6.71	3.20	0.90	1.19	1.93	12.05	2.42	2.71	0.65
Eu/Eu*	0.50	0.49	1.76	1.48	1.11	0.72	0.73	1.06	1.12
Ce/Ce*	0.80	0.83	0.88	0.91	0.86	0.56	0.75	0.75	1.21
Yb/Yb*	1.06	1.04	0.72	0.83	0.93	0.99	0.95	0.98	1.01
LaN/YbN	3.42	7.64	5.00	3.62	3.61	1.24	2.04	1.06	1.78
Th/U	15.16	103.93	8.88	7.07	8.40	15.97	6.20	3.53	4.13

Çizelge 4.5 (devam) : Edirne-Lalapaşa Alanı, Pınarhisar Formasyonu örneklerinin major oksit (%), iz ve nadir toprak element değerleri (ppm).

Pınarhisar Formasyonu örnekleri Cox ve diğ. (1979) diyagramında çoğunlukla andezit ve kısmen dasit, Middlemost (1994) diyagramında dasit ile riyolit alanlarında (Şekil 4.65a, b) ve Le Bas ve diğ. (1986) tarafından önerilen diyagramda da yine dasit ve riyolit kayaç alanlarında yer almaktadırlar (Şekil 4.65c). Winchester ve Floyd (1977) tarafından volkanik kayaçların sınıflandırılması için önerilen ve iz elementlerle birlikte major oksitlerin birlikte kullanıldığı kayaç adlama diyagramlarında ise örnekler traki-andezit, riyodasit/dasit ve andezit alanlarında yer alırlar (Şekil 4.66a, b). Örneklerin tümü AFM diyagramında (Irvine ve Baragar, 1971) kalkalkalin seri içerisindedir (Şekil 4.67).



Şekil 4.65 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin SiO₂-Na₂O+K₂O diyagramlarındaki (a: Cox ve diğ., 1979; b: Middlemost, 1994 ve c: Le Bas ve diğ., 1986) yerleri.

Edirne-Lalapaşa Alanı, Pınarhisar Formasyonu örnekleri Floyd ve Leveridge (1987) tarafından önerilen Hf-La/Th köken ayırımı diyagramında asidik yay kaynağına ve olgun sedimentlere yakın alanı işaret ederler (Şekil 4.68). Ayrıca, köken ayrımı için Roser ve Korsch (1988) tarafından önerilen, F1 ve F2 değişkenlerinin kullanıldığı diyagramda ise kuvarsça zengin sedimanter, felsik (kısmen ortaç) magmatik kökeni işaret etmektedirler (Şekil 4.69).



Şekil 4.66 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin Winchester ve Floyd (1977)'un önerdiği Zr/TiO₂'ye karşı Nb/Y (a) ve SiO₂'ye karşı Zr/TiO₂ (b) oranlarının kullanıldığı kayaç sınıflama diyaframındaki yerleri.



Şekil 4.67 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin toleyitik-kalkalkali ayrımında kullanılan AFM diyagramındaki yerleri (Irvine ve Baragar, 1971; A: Toplam alkali (Na₂O+K₂O), F: FeO, M: MgO).



Şekil 4.68 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin köken belirleme diyagramındaki yerleri (Floyd ve Leveridge, 1987).



 $\begin{aligned} & \textbf{Şekil 4.69:} Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin Roser ve Korsch (1988) tarafından sedimanter köken ayırımı için önerilen F1-F2 diyagramlarındaki yerleri. a: F1= 30.638 TiO_/Al_2O_3 - 12.541 Fe_2O_3(total)/Al_2O_3 + 7.329 MgO/Al_2O_3 + 12.031 Na_2O/Al_2O_3 + 35.402 K_2O/Al_2O_3 - 6.382, F2= 56.500 TiO_2/Al_2O_3 - 10.879 Fe_2O_3(total)/Al_2O_3 + 30.875 MgO/Al_2O_3 - 5.404 Na_2O/Al_2O_3 + 11.112 K_2O/Al_2O_3 - 3.89; b: F1= -1.773TiO_2 + 0.607Al_2O_3 + 0.76 Fe_2O_3(total) - 1.5MgO + 0.616CaO + 0.509Na_2O - 1.224K_2O - 9.09, F2= 0.445TiO_2 + 0.07Al_2O_3 - 0.25 Fe_2O_3(total) - 1.142MgO + 0.438CaO + 1.475Na_2O + 1.426K_2O - 6.861). \end{aligned}$

Örneklerin üst kıtasal kabuğa göre normalize iz element dağılım diyagramları incelendiğinde Ba, Sr ve Zr'ca fakirleşme ve Th, U, La, Ce, Nd, Hf, Sm ve Tb'ca zenginleşme belirgindir (Şekil 4.70a). Örneklerin REE kondrite göre normalleştirilmiş nadir toprak element dağılımları ise hafif nadir toprak elementlerin (LREE) daha zenginleştiğini, ağır nadir toprak elementlerin (HREE) kondrit

değerine daha yakın veya daha az zenginleştiğini gösterir (Şekil 4.70b). Ayrıca örnekler genelinde belirgin bir negatif Eu anomalisi gözlenmektedir.





Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örnekleri çoğunlukla volkanik yay graniti (VAG) ve volkanik yay graniti+çarpışma ile eş zamanlı granit (VAG+syn-COLG) alanlarında görülürken, kısmen de levha içi granit (WPG) alanında izlenmektedirler (Pearce ve diğ., 1984; Şekil 4.71). Örnekler Roser ve Korsch (1986)'un tektonik

ortamın belirlenmesinde kullanılan SiO₂-log(K₂O/Na₂O) diyagramında çoğunlukla aktif kıtasal kenar alanında (Şekil 4.71a) ve Maynard (1982) tarafından önerilen K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ diyagramında ise aktif kıta kenarı, olgunlaşmış yay ortamı (A2) ve pasif kenar alanlarında görülmektedirler (Şekil 4.72b). Bu açıdan, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örnekleri Eosen İslambeyli Formasyonu örneklerine göre pasif kenar alanına daha yakın bir grup oluşturmuşlardır.



Şekil 4.71 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin Pearce ve diğ. (1984)'e göre tektonik ayırım diyagramlarındaki yerleri (WPG: Levha içi Granit, VAG: Volkanik Yay Graniti, Syn-COLG: Çarpışma ile Eş Zamanlı Granit, ORG: Okyanus Ortası Sırtı Graniti).



Şekil 4.72 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin a: SiO₂-logK₂O/Na₂O (Roser ve Korsch, 1986), b: K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ (Maynard ve diğ., 1982) diyagramlarındaki yerleri (A1: Yay ortamı, bazaltik ve andezitik kırıntılılar, A2: Olgunlaşmış yay ortamı, felsitik-plütonik kırıntılılar).

Kimyasal alterasyon açısından, Domurcalı kesitine ait örneklerde CIA değerleri 51.48-76.70 ve PIA değerleri 52.48-83.66, Taşlımüsellim bölgesinden derlenen örneğin CIA değeri 64.42 ve PIA değeri 72.66'dır. Taşlısekban kesitindeki örneklerin CIA değerleri ise 51.95-98.02 ile PIA değerleri 54.14-99.09 aralıklarındadır. Örnekler Al₂O₃-(CaO*+Na₂O)-K₂O üçgen diyagramında taze granit uzakta kil mineralleri bölgelerine bileşiminden ve doğru bir bileşim göstermektedirler (Şekil 4.73a). Al₂O₃-(CaO*+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramında da taze kayaç ve bozunmamış feldspat bileşiminden uzakta ve kil minerallerine kısmen yakın bir bölgede yoğunlaşmaktadırlar (Şekil 4.73b). Alterasyon açısından, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örnekleri Eosen-İslambeyli Formasyonu örneklerine göre daha geniş bir alanda yer almışlardır ve daha geniş değer aralığı gösterdikleri söylenebilir.



Şekil 4.73 : Edirne-Lalapaşa Alanı, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örneklerinin kimyasal alterasyon indeksinin (CIA) kullanıldığı, Nesbitt ve Young (1982, 1984, 1989) tarafından önerilen üçgen diyagramlardaki yerleri (a, b; CIA: *Chemical Index of Alteration*, FeO*: Fe₂O₃, CaO*: sadece silikat fazı için CaO moleküler oranı).

5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM + EDS) ANALİZLERİ

Çalışma alanlarından (Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar Alanları) derlenen örneklerden 14 adedi SEM (*Scanning Electron Microscope*) çalışmaları için seçilmiştir. Seçilen örneklerin onbir adedi Eosen-İslambeyli Formasyonu'na ve üç adedi ise Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na aittir. SEM çalışmaları kapsamında, örneklerdeki bileşenlerin tanımlanmasına, morfolojik özelliklerine, mineral ilişkilerine ve oluşum tür ile kökenlerine yönelik yorumlar için gözlemler yapılmıştır. Ayrıca, gerekli alanlardan veya noktalardan yarı kantitatif EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) kimyasal analizler alınmıştır.

5.1 İslambeyli Formasyonu (Eosen) Örnekleri

İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait yedi örnekten alınan SEM görünümleri Şekil 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7'de ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait dört örnekten alınan SEM görünümleri ise Şekil 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11'de verilmiştir. SEM çalışmalarında, formasyon genelinde kil mineralleri olarak başlıca smektit, düşük oranlarda veya aksesuar olarak illit, klorit, kaolinit ve kil dışı mineraller olarak başlıca kuvars, feldspat ve mika mineralleri ve bazı örneklerde ise bu minerallerin yanısıra kalsit, jips ve demir oksit mineralleri ile fosil taneleri ve bakteri gözlenmiştir.

İslambeyli Formasyonu genelinde birçok örnek için ana mineral konumunda bulunan smektitler genelde kenar uçları 0.5-4 µm boyutları arasında değişen yaprakların (*flake*) tabakaları şeklinde, bal peteği (*honeycomb*), mısır gevreği (*cornflake*), sünger (*spongy*), gül buketi benzeri (*rose-like*) morfolojilerde gözlenmiştir. Düşük orandaki illitler muhtemelen hem fibrik-ipliksi hem de kıvrımlı-yaprağımsı morfolojilerde, yine düşük orandaki kloritler (muhtemelen) genelde kıvrımlı ve smektit benzeri morfolojilerde ve aksesuar kaolinitler ise muhtemelen kenarları yenmiş veya psödomorfik görünümde düzgün olmayan levhaların birleşimi şeklindedirler. Örnekler genelinde, özellikle feldspatlarda smektit dönüşümü, mikalarda yine smektit ve ayrıca klorit, illit dönüşümleri çözünme-çökelme şeklinde saptanmıştır.

Yine, bu mineral tanelerinin ve hatta kuvars tanelerinin ve fosil tanelerinin çeşitli zeminleri üzerinde ve de boşluk-fissürler içerisinde de doğrudan çözeltiden çökelmeyi işaret eden başlıca smektit ve aksesuar illit oluşumları ile kil dışı mineraller olarak kalsit ve jips belirlenmiştir. Diğer taraftan, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait piroklastik malzemece zengin örneklerde ve tüf olarak tanımlanan örneklerde ise yaygın smektit oluşumunun büyük ölçüde volkanik camın dönüşümü ile meydana geldiği belirlenmiştir. Edirne-Lalapaşa Alanı için smektit, formasyonun hem silisiklastiklerinde hem de piroklastikçe zengin örneklerinde mevcuttur. Dolayısıyla, hem minerallerden hem de volkanik camdan itibaren smektit dönüşümü söz konusudur. Smektitlerin bulunuş biçimleri, morfolojik özellikleri ve birincil materyal-smektit ilişkileri göstermektedir ki İslambeyli Formasyonu'ndaki smektitler hem birincil maddeden kristalleşme ile çözünme-çökelme, hem de çözeltiden doğrudan çökelme ile gelişmiş olmalıdır.

5.1.1 Edirne-Lalapaşa alanı

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyesini oluşturan KVK kesitine ait örneklerin smektitlerinde feldspat ve mika tanelerinden smektit dönüşümü söz konusudur (Şekil 5.1). Formasyonun orta-üst seviye kesitlerinin (YMR, AHM, SNK, CML) smektitlerinde ise bu mineral tanelerinden smektite dönüşümün yanı sıra volkanik camdan smektite olan dönüşüm de yaygın olarak görülür (Şekil 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7). Smektitler genelde mısır gevreği, bal peteği, nadiren de sünger ve gül morfolojileri gösterirler. Smektite olan dönüşümlerde birincil bileşenin türüne göre farklı görünümler vardır. Feldspatsmektit dönüşümlerinde feldspatın çözünmesini ve psödomorfizmasını işaret eden sünger benzeri (spongy) morfoloji yaygındır (Şekil 5.1). Feldspat-smektit dönüşümlerinde (Şekil 5.1) genelde tanelerin zeminleri üzerinde meydana gelmiş olan 1-20 µm arası boyutlu hollerde (boşluklarda) smektit oluşumları gelişmiş ve tüm kütleye yayılmıştır. Ayrıca levhasal mika kenarlarında oluşmuş smektitler de yaprak büklümü benzeri şekillerde uç verir görünümdedirler (Şekil 5.2, 5.5 ve 5.6). Bu tür smektitlerin çözünme-çökelme (dissolution-precipitation) mekanizması ile gelişmiş oldukları bildirilmiştir (Chamley, 1989; Vitali ve diğ., 1999; Kadir ve diğ., 2014).

Mısır gevreği morfoloji en yaygın olandır ve özellikle volkanik cam dönüşümlü smektitlerde izlenirler (Şekil 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.7). Bazı örneklerde (örneğin Y-11 kodlu örnek) hem volkanik camdan ve boşluklardan itibaren gelişmiş mısır gevreği morfolojisinde otijenik smektitler hem de mineral taneleri (örneğin mika tanesi) üzerinde büyümüş gül benzeri morfolojide smektitler gözlenmiştir (Şekil 5.2). Taneler üzerindeki bu oluşumlar çözünme-çökelme süreçleri sonucu meydana gelmiştir.



Şekil 5.1 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyesini oluşturan KVK kesitine ait K-62b kodlu örnekte SEM görünümleri. Feldspat zemin üzerinde smektit oluşumunun başlangıcı, boşlukların oluşumu ve kenar kıvrımların gelişimi (a); feldspat zemin üzerinde psödomorfik smektit dönüşümleri (b); smektite dönüşmüş feldspat/feldspatlar ve smektit oluşumu sonucu meydana gelmiş sünger doku (c, d).



Şekil 5.2 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, YMR kesitine ait Y-11 kodlu örnekte SEM görünümleri. Muhtemelen volkanik camdan itibaren gelişmiş yaygın smektit oluşumu (a, b), muhtemelen mika zemin üzerinde gül buketi şeklinde smektit oluşumu (c, d), smektit oluşumu ile birlikte bakteri varlığı (e, f).

AHM kesitine ait piroklastik tüf örneği olan A-1a kodlu örnekte volkanik cam parçaları hemen tümüyle smektite dönüşmüştür (Şekil 5.3). Formasyonun orta-üst seviyelerine ait tüf ve tüfit örneklerindeki smektitler, ayrıca kalıntı volkanik camda örtü (*blanket*) şeklinde de yaygındır ve bazen de kalıp şeklindedir (*cast morphology*) (Şekil 5.2, 5.4 ve 5.7).



Şekil 5.3 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, AHM kesitine ait Ala kodlu piroklastik seviye/tüf örneğinde SEM görünümleri. Volkanik camdan itibaren gelişmiş ve hemen tüm kayacı kaplamış durumda smektit oluşumu (a, b).



Şekil 5.4 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan SNK kesitine ait S-31 kodlu örnekte SEM görünümleri. Volkanik camın devitrifikasyonu sonucu smektit oluşumu, zemin üzerinde örtü şeklinde smektit tabakası (a, b, c, d), fosil tanesi üzerinde çözeltiden çökelme şeklinde smektit oluşumu (e, f, g), volkanik camsı zeminde dairesel (küresel) oluşum ve smektit oluşum başlangıcı (e, f, h, i).

Kalıp ve bal peteği şeklindeki laminalı yapılarda izlenen smektit yataklanmaları C-6 kodlu örnekte tipiktir (Şekil 5.7). Laminaların kalınlıkları 2-10 µm arasındadır. Smektit oluşumu oldukça geniş hacimli olarak birincil volkanik cam, fissür ve boşlukları tümüyle kaplamış-doldurmuştur. S-41 kodlu örnek XRD verilerinde çok zayıf bazal (d_{001}) yansıma göstermiş olup bu örneğin SEM görünümlerinde düzensiz morfoloji bulunur. Bunlar, muhtemel allofan faz olarak değerlendirilebilir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan SNK kesitine ait S-41 kodlu örnekte SEM görünümleri. Feldspat tanesinde dilinim düzlemlerinin ayrılma boşluklarında smektit oluşumu (a, b), muhtemelen feldspat zemin üzerinden fibrik illit gelişimi (c) ve bakteri varlığı (d).

Özellikle mısır gevreği morfolojilerdeki smektit yapraklarının (*flake*) uzun boyları 0.3-4 µm arasında değişir ve genellikle 0.5-2 µm arası boyutludurlar. Diğer taraftan, volkanik camsı malzemeden dönüşen smektitlerin yaprak boyutları, feldspat ve mika tanelerinden dönüşümlü smektitlerinkinden daha uzun bulunmuştur. Ayrıca, İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerine ait bazı örneklerde smektit yapraklarının en uç kenarlarında ikincil mikro kalsit çökelimi gözlenmiştir. Bazı smektit yapraklarının kenarlarında ve feldspatlarda büyük olasılıkla illit olduğu düşünülen otijenik fibrik oluşumlar da bulunur (Şekil 5.5). Bazı smektit oluşumlarının görünümleri doğrudan çökelmeyi de işaret eder (Şekil 5.2). Ayrıca, bazı örneklerde smektit tabakaları üzerinde 0.3-6 µm uzunlukta bakteri varlığı da saptanmıştır (Şekil 5.2) ve 5-50 µm boyutlu mikroorganizma (fosil) üzerinde de smektit tabakalarının gelişimi gözlenmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.6 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan SNK kesitine ait S-44 kodlu örnekte SEM görünümleri. Volkanik camda smektit oluşumunun başlangıç aşaması (a), muhtemel mika tanelerinin kenar kıvrımlanması ve smektit oluşumu (b, c, d), hem tanelerden (mika ve/veya feldspat) itibaren hem de doğrudan çökelme şeklinde smektit oluşumu (e, f).



Şekil 5.7 : İslambeyli Formasyonu; Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan CML kesitine ait C-6 kodlu örnekte SEM görünümleri. Volkanik camın devitrifikasyonu sonucu örtü (*blanket morphology*) ve kalıp (*cast morphology*) şekillerinde smektit oluşumu (a-d). Yine örtü benzeri olarak bal peteği şeklindeki laminalı yapılarda izlenen smektit yataklanmaları (a, e, f).

İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinde smektitlerden alınan EDS analizlerine ait yaklaşık değerler (%); SiO₂: 60.2-74.6, Al₂O₃: 14.7-20.9, Fe₂O₃: 1.1-5.7, MgO: 2.5-5.9 ve CaO: 2.2-3.6 aralıklarındadır (Çizelge 5.1). Kalıntı feldspat üzerinden alınan EDS analizi (%); SiO₂: 76.3, Al₂O₃: 11.1 ve K₂O: 7.0 ve mika tabakalarından alınan EDS analizi (%) ise SiO₂: 51.2 Al₂O₃: 14.9, Fe₂O₃: 19.0 ve K₂O: 7.2 şeklindedir (Çizelge 5.1).

			U	,				
Örnek	Analiz	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
C-6	Smektit	68.68	21.07	2.32	4.87	2.91	-	0.15
C-6	Smektit	69.39	20.78	2.15	4.39	3.04	0.09	0.17
S-44	Smektit	75.65	15.56	-	4.60	3.63	-	0.55
S-44	Smektit	71.48	19.26	2.76	2.54	2.18	0.17	1.60
S-44	İllit-Mika	62.13	13.54	14.38	2.00	7.69	0.18	0.09
S-41	Allofan	52.18	15.35	26.75	2.58	2.96	0.17	-
S-31	Smektit	72.01	20.48	-	4.36	3.15	-	-
S-31	Feldspat	76.31	11.45	4.75		1.11	1.39	4.99
A-1a	Smektit	74.59	17.11		5.86	2.44	-	-
A-1a	Smektit	69.94	20.85	1.09	5.45	1.45	0.01	1.22
Y-11	Smektit	67.50	16.80	5.66	5.34	4.40	-	0.31
Y-11	Smektit	69.32	17.87	3.01	3.64	6.09	-	0.07
Y-11	İllit-Mika	51.21	14.90	18.99	3.21	4.08	0.38	7.23
K-62b	Smektit	60.20	14.73	14.24	4.55	5.78	0.47	0.04
K-62b	Smektit	67.03	17.01	6.52	4.70	3.92	0.33	0.49
K-62b	Feldspat	79.69	11.07	-	0.73	0.12	1.36	7.03

Çizelge 5.1 : İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerinde yarı kantitatif SEM-EDS analiz sonuçları. Örnekler stratigrafik olarak alttan üste doğru sıralanmıştır.

K-62b kodlu örnek (Şekil 5.1) için feldspat ve smektit analizlerinin karşılaştırılmasından feldspat-smektit dönüşümü sonucunda SiO₂, Na₂O ve K₂O kaybedildiği ve Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO ve CaO kazanıldığı söylenebilir. Bu dönüşümde Na₂O+K₂O kaybı % 80 düzeyindedir. Formasyonun alt seviye (KVK kesiti) örneğinin (K-62b kodlu örnek) smektitleri orta-üst seviye (YMR, AHM, SNK, CML kesitlerine ait örnekler) smektitlerine göre Fe açısından daha zengin, Si açısından daha fakirdirler. Ayrıca, illit-mika analizleri için de formasyonun alttan üst seviyelerine doğru Fe azalmasından ve Si çoğalmasından bahsedilebilir. S-41 kodlu örnekte smektit benzeri yapılardan alınan analiz çok yüksek Fe vermiştir. Bu örneğin ve SNK kesitindeki bazı diğer örneklerin XRD paternleri çok düşük şiddetli smektit bazal pikleri ve yüksek amorf madde varlığını işaret etmişlerdir. Halbuki paternlerde smektit dışında önemli bir mineral varlığı da bulunmaz. Bu nedenle, bu örneklerin ana bileşenleri muhtemel allofan olarak nitelendirilmişlerdir.

5.1.2 Kırklareli-Pınarhisar alanı

İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinde smektit % 50'nin altındaki oranlardadır. Klorit ve illit varlığı da mevcuttur. Feldspatlarda smektit dönüşümü birçok örnekte gözlenmiştir. Hem doğrudan çözeltiden çökelme şeklinde smektit oluşumu hem de psödomorfizma türü bir kristalizasyon sonucu feldspatlardan ve mikalardan itibaren smektit gelişimi mevcuttur (Şekil 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11).



Şekil 5.8 : İslambeyli Formasyonu; Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli-Akören; İS-3 kodlu örnekte SEM görünümleri. Mika ve feldspatlardan itibaren smektit dönüşümü (a, b, c), smektit yapraklarının kenarlarında çok küçük iğne-iplik biçimli muhtemelen illit oluşumları (b), smektit oluşumunun yanısıra muhtemel kaolinit birlikteliği (c).



Şekil 5.9 : İslambeyli Formasyonu; Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli-Akören; İS-16 kodlu örnekte SEM görünümleri. Muhtemel mika ve/veya feldspat tanelerinde smektit ve/veya klorit oluşumu (a, b).

Smektitler, yoğun oluştukları alanlarda genellikle mısır gevreği ve gül görünümü yapılar sunar. Bazı örneklerde geç oluşum türü benzeri ince iğne-iplik şeklinde muhtemel illit oluşumu bulunur (Şekil 5.8). Smektitler veya muhtemel kloritler henüz oluşum başlangıcı aşamalarında ise az belirgin kıvrımlı uçlar halinde feldspat ve mika dönüşüm ürünleri şeklindedirler (Şekil 5.9). Şekil 5.10'da, CY-105 no'lu

örnekte plajioklaz tanesinde smektit dönüşümü tipik olarak görülmektedir. Feldspat zeminde pertitik dokuyu andıran dönüşümler smektit oluşumuna başlangıç olmuştur.



Şekil 5.10 : İslambeyli Formasyonu; Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Hacıfakılı; CY-105 kodlu örnekte SEM görünümleri. Muhtemel mikadan smektit dönüşümü (a), feldspat üzerinde smektit oluşumu (b), Na-feldspatın (albit-oligoklaz) smektite dönüşümü; feldspat taneleri üzerinde ve içerisinde, pertitik zonlarda ve dilimler boyunca smektit oluşumları; doğrudan çökelme ve psödomorfik dönüşümler (c, d, e), deniz organizma kabuğu (*shell*) (f, g, h).

Formasyonun üst seviye örneklerinde kalsit ile birlikte düşük oranda da olsa jips minerali de yer alır. Kalsit genellikle psödomorfik kürecikler şeklindedir ve Şekil 5.11'de görülen tabakalı levhacıklar şeklindeki yapılar ise jips oluşumu olarak değerlendirilmiştir. Yine, formasyonun üst seviye örneklerinde sığ denizel ortamı işaret eden midye kabukları bulunmaktadır (Şekil 5.10).



Şekil 5.11 : İslambeyli Formasyonu; Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Poyralı; PY-11d kodlu örnekte SEM görünümleri. Feldspat ve/ veya mika zeminde smektit dönüşümleri (a), Muhtemel mikadan smektit dönüşümü (a), 0.5 µm boyutlu kürecikler halinde kalsit çökelimi ve 1µm genişlikte levha tabakalı yapıda muhtemel jips oluşumu (b), smektit yaprakları üzerinde ikincil kalsit çökelimi (c).

İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinde smektitlerden alınan EDS analizlerine ait yaklaşık değerler (%); SiO₂: 61.1-66.9, Al₂O₃: 12.717.9, Fe₂O₃: 5.8-10.4, MgO: 2.8-4.6 ve CaO: 2.9-21.4 aralıklarını vermiştir (Çizelge 5.2). Ancak, İS-3 kodlu örnekten alınan iki adet smektit analizinin yüksek Ca içeriği kalsit kaynaklı etkilenme olabileceğini düşündürür ve bu iki analiz göz ardı edilirse CaO içeriği % 2.9-8.8 olur (Çizelge 5.2).

CY-105 kodlu örnekte (Şekil 5.10) feldspat (plajioklaz) üzerinden alınan EDS analizi (%); SiO₂: 72.3, Al₂O₃: 16.8 ve Na₂O: 9.2 şeklindedir. EDS analiz değerlerine göre (Çizelge 5.2), plajioklaz türü büyük olasılıkla albit-oligoklaz türüdür ve optik mikroskop verileri de bunu doğrulamaktadır. Bu örneğe ait iki adet smektit analizlerinin yaklaşık ortalama değerleri (%) ise; SiO₂: 65.5, Al₂O₃: 16.8, Fe₂O₃: 8.1, MgO: 4.5, CaO: 3.6, Na₂O: 0.2 ve K₂O: 0.2 şeklindedir. Dolayısıyla, plajioklaz-smektit dönüşümü sonucunda belirgin Fe, Mg ve Ca kazancı ve belirgin Na kaybı söz konusudur, Si ise bir miktar kaybedilmiştir. Bu işlem, smektitin Na-feldspatın yerini alması türü bir psödomorfizmadır. Bu dönüşümün özeti "Na-feldspat + Fe/Mg/Ca-solüsyon = Fe/Mg/Ca-smektit + Na-solüsyon" şeklindedir.

Mika tabakalarından (illit-mika) alınan EDS analizi ise (%) olarak; SiO₂: 55.7, Al₂O₃: 23.8, Fe₂O₃: 7.9 ve K₂O: 8.7 ve bir adet klorit analizi ise (%) olarak; SiO₂:

52.9, Al₂O₃: 23.8, Fe₂O₃: 17.2 ve K₂O: 3.5 şeklindedir (Çizelge 5.2). Smektit analizlerine göre, formasyonun alt seviyelerinden üste doğru Si açısında düşük de olsa zenginleşme vardır.

Örnek	Analiz	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
PY-11d	Kalsit	4.76	-	-	0.67	47.89	0.33	0.79
CY-105	Smektit	61.13	16.07	8.15	3.18	8.77	0.40	0.76
CY-105	Smektit	66.88	17.88	5.77	4.39	4.23	0.40	0.43
CY-105	Feldspat	72.33	16.82	-	0.02	1.53	9.18	0.11
CY-105	Smektit	64.20	15.78	10.42	4.58	2.89	-	-
İS-43	İllit-Mika	55.73	23.79	7.88	3.59	0.31		8.69
İS-43	Klorit	52.94	23.82	17.21	1.29	0.82	0.44	3.48
İS-3	Smektit	61.81	17.18	9.04	4.47	6.93	-	0.57
İS-3	Smektit	65.52	12.66		3.68	18.14	-	-
İS-3	Smektit	54.65	14.15	6.20	2.83	21.43	-	0.74
CY-105 iS-43 iS-43 iS-3 iS-3 iS-3	Smektit İllit-Mika Klorit Smektit Smektit Smektit	64.20 55.73 52.94 61.81 65.52 54.65	15.78 23.79 23.82 17.18 12.66 14.15	10.42 7.88 17.21 9.04 - 6.20	4.58 3.59 1.29 4.47 3.68 2.83	2.89 0.31 0.82 6.93 18.14 21.43	- 0.44 - -	- 8.69 3.48 0.57 - 0.74

Çizelge 5.2 : İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait örneklerinde yarı kantitatif SEM-EDS analiz sonuçları. Örnekler stratigrafik olarak alttan üste doğru sıralanmıştır.

5.2 Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) Örnekleri

5.2.1 Edirne-Lalapaşa alanı

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Pınarhisar Formasyonu (Oligosen)'na ait litolojilerden derlenen örneklerin SEM incelemeleri de yaygın smektit oluşumunu işaret etmiştir. Özellikle tüf seviyelerinde en yüksek smektit oranları mevcuttur ve birincil kaya büyük ölçüde bentonit karakterindedir.

Domurcalı kesitine ait D-56e kodlu örnekte XRD verilerine göre yüksek smektit oranı (% 75-80) saptanmıştır. Ancak bu örnekte SEM incelemelerine göre düzensiz bir smektit oluşumu vardır. Genelde volkanik camın kısmen dönüşümlerini işaret eden başlangıç oluşum aşamaları bulunur (Şekil 5.12). Smektit yaprak kenarları belirgindir, ancak tipik örtü şeklinde yataklanma bulunmaz. Smektit oluşumu muhtemelen kesikli süreçlerin sonucunda gelişmiştir.



Şekil 5.12 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen); Domurcalı kesitine ait D-56e kodlu örnekte hem volkanik camdan hem de feldspat ve mikalardan itibaren smektit oluşumu (a, b) ve muhtemelen silis jel oluşumu (b).

Taşlısekban kesitine ait T-6 kodlu örnek, formasyonun tüf düzeylerindeki volkanik cam-smektit oluşumunu açıkça gösterir. Yaygın smektit oluşumu hemen tüm volkanik camın dönüşümünü işaret eder (Şekil 5.13 ve 5.14). Smektitlerde tipik bal peteği, mısır gevreği yapıları gözlenmiştir. Diğer taraftan, Oligosen-Pınarhisar Formasyonu smektitlerinde yaprak genişlikleri ve boşlukların çapları İslambeyli Formasyonu smektitlerine göre daha büyüktür. 2-3 µm arası yaprak kenar uzunlukları yaygındır (Şekil 5.13). Smektit oluşumu genelde çözünme ve çökelme türü bir oluşumdur ve aynı zamanda volkanik camın psödomorfizması şeklindedir. Ana kayaçta volkanik camın dışında muhtemelen opal-CT yumruları olabilecek birçok küre veya elipsoidal yumrular da smektit dönüşümü gösterirler (Şekil 5.14). Dolayısıyla, volkanik camın ilk dönüşümlerinde mevcut olan bu tür silis yumruları daha sonra smektite dönüşmüş olmalıdır.



Şekil 5.13 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen); Taşlısekban kesitine ait T-6 kodlu örnekte yaygın smektit oluşumu. Birincil tüf düzeyleri bentonit karakterindedir. Yaygın volkanik cam-smektit dönüşümü bulunur. Düzenli smektit oluşumu çözülmeçökelme şeklinde gelişmiştir (a, b, c, d). Smektitlerin yaprak boyları, boşluk açıklıkları göreli büyüktür (d).

Taşlısekban mevkiinden tüf düzeyine ait M-71 kodlu örnekte yüksek smektit oranı saptanmıştır. Ancak, bu örneğin SEM incelemelerinde volkanik cam-smektit dönüşümünden daha çok feldspat-smektit dönüşümünü işaret eden görünümler bulunur (Şekil 5.15). Feldspat tanelerinin psödomorfizması sonucu meydana gelen smektit oluşumu tane bütününde gelişmiştir, ancak feldspat tanelerinin dış yapısı korunmuştur. Diğer taraftan, volkanik cam-smektit dönüşümü düzensizdir. Belirgin petek yapısı ve düzenli örtü morfolojisi saptanmamıştır. Muhtemel mika tanelerinde smektite dönüşüm belirlenmemiştir. Bazı birincil tanelerin üzerindeki çok ince, iğneiplik yapılı oluşumlar illit olarak düşünülmüştür (Şekil 5.15). Yine bu örnekte birçok birincil tane üzerinde ikincil kalsit oluşumları da gelişmiştir (Şekil 5.15).



Şekil 5.14 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen); Taşlısekban kesitine ait T-6 kodlu örnekte yaygın smektit oluşumu. Birincil tüf düzeylerinde volkanik camın yanısıra silis (muhtemelen opal-CT) yumruları da smektite dönüşmüştür (a, b, c, d).

Edirne-Lalapaşa Alanı, Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) örneklerinde bazı noktalardan EDS kimyasal analiz değerleri alınmıştır (Çizelge 5.3). Özellikle T-6 kodlu örnekten belirgin olarak smektit analizleri alınabilmiştir. D-56e ve M-71 kodlu örneklerde ise muhtemelen illit veya klorit olabilecek morfolojilerden ve feldspatlardan analiz alınmıştır. M-71 kodlu örnekte feldspat analizleri yüksek Ca ve düşük Na ile K vermiştir.



Şekil 5.15 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen); Taşlısekban mevkisi M-71 kodlu örnekte feldspatlarda itibaren smektit oluşumu (a, b, c), muhtemelen ince iğne-iplik şeklinde illit oluşumu (a), hem volkanik camdan hem de feldspattan itibaren smektit dönüşümü (b) ve ikincil kalsit gelişimi (d).

Çizelge 5.3 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen), Edirne-Lalapaşa Alanı ö	örneklerinde
yarı kantitatif SEM-EDS analiz değerleri.	

Örnek	Analiz	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
T6-4	Smektit	69.38	19.27	2.62	5.34	3.26	0.03	0.09
T6-4	Smektit	68.00	20.23	2.89	5.40	3.22	0.25	0.01
T6-5	Smektit	69.03	17.48	1.81	7.36	3.87	0.04	0.42
T6-5	Smektit	69.01	17.87	2.18	7.77	2.95	-	0.22
M-71-1	Feldspat	76.75	13.76	-	1.74	7.09	0.62	0.04
M-71-12	Feldspat	76.50	12.94	1.34	1.81	6.45	0.24	0.72
M-71-11	Kalsit	2.38	-	-	1.46	96.16	-	-
D-56e-1	İllit veya Klorit	59.19	24.55	3.90	1.91	3.79	1.44	5.22
D-56e-2	İllit veya Klorit	59.46	23.29	7.94	1.58	1.71	1.09	4.94
D-56e-3	İllit veya Klorit	65.10	17.29	9.80	1.94	1.65	0.68	3.54



6. SMEKTİT KİMYASI

Smektit grup için teorik "Si₈Al₄O₂₀(OH)₄.nH₂O" formülü verilebilir ve teorik kompozisyonda SiO₂: % 66.7, Al₂O₃: % 28.3 ve H₂O: % 5 seklindedir (Murray, 2007). Ancak, smektitlerin hem oktahedral hem de tetrahedral tabakalarında yer değişimler olabilmektedir. Genelde oktahedral tabakalardaki Al⁺³, Mg⁺² ve Fe⁺² ile tetrahedral tabakalardaki Si⁺⁴ ise Al⁺³ ile ver değistirebilir ve Si-Al ver değisimi Grim, (1968) tarafından en fazla % 15 olarak verilmiştir. Eğer oktahedral alan Al ile dolarsa baydellit, Mg ile dolarsa saponit ve Fe ile dolarsa nantronit ortaya çıkar. Böylece smektit grup mineraller bir anlamda montmorillonitin farklı katyonlu olan türleri gibi de düşünülebilmektedir. Buna göre, başlıca smektit grup mineralleri Namontmorillonit, Ca-montmorillonit, saponit (Mg-montmorillonit), nantronit (Femontmorillonit), hektorit (Li-montmorillonit) ve baydellit (Al-montmorillonit) şeklinde de ifade edilebilir (Murray, 2007). Ca-montmorillonitte yük farkı tabakalar arası Ca ve su molekülleri ile dengelenmiştir ve bazal mesafe 14.2 Å'dur. Yük farkının tabakalar arası Na ve su molekülleri ile dengelendiği Na-montmorillonit için ise bazal mesafe 12.2 Å'dur (Murray, 2007). Ca-montmorillonitin tabakalar arası (interlayer) pozisyonunda iki su katmanı, Na-montmorillonitte ise bir su katmanı bulunur.

6.1 İslambeyli Formasyonu (Eosen) Smektitleri

İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerinin birçoğu mineralojik çalışmalardan anlaşıldığı üzere yüksek smektit içeriklidir. Tüm kaya olarak zaten yüksek smektitli olan bu örneklerin kil fraksiyonu-HK (Havada Kurutulmuş) paternlerinde de kil dışı mineraller ya saptanmamış ya da çok düşük oranda saptanmıştır. Bu örneklerin kil fraksiyonu-EG (Etilen Glikol) ve YS (Yüksek Sıcaklık) paternlerinden de yüksek oranda smektit varlığı doğrulanmıştır.

Çizelge 6.1'de İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait beş adet örneğinden elde edilen kil fraksiyonlarının (HK) kimyasal analizleri görülmektedir. Kil fraksiyonu major oksit analiz değerlerinden katyonik değerlere geçirilerek smektit yapısal formülleri oluşturulmuştur. Smektit yapısal formüllerinin verildiği Çizelge 6.2'de bu analiz türleri KF (Kil Fraksiyonu) kodlu olarak işaretlenmiştir. Ancak, S-31 kodlu örneğin kil fraksiyonu analizinden smektit yapısal formülü, tetrahedral alanın yüksek değeri (yüksek hata payı) nedeniyle oluşturulmamıştır. Smektit yapısal formülleri hesaplanırken, kil fraksiyonu kimya analizlerinde TiO₂ ve MnO değerleri bulunmasına rağmen bu oksit değerleri safsızlıklardan kaynaklanacağı düşünülerek hesaplamalara katılmamıştır. Ancak, en azından Ti ve Mn kaynaklı farklılığı görebilmek için ise kil fraksiyonu kimyasal analizlerinden elde dilen smektit yapısal formülleri Çizelge 6.3'de, bu kez Ti ve Mn değerleri de dahil edilerek ayrıca gösterilmiştir. Yapısal formüllerde ve tabaka yüklerinde önemli farklılık olmadığı görülmüştür.

Çizelge 6.1 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı' na ait bazı örneklerin kil fraksiyonlarının (HK: Havada Kurutulmuş) major oksit kimyasal analiz değerleri (LOI: *Loss on ignition*; Ateşte kayıp).

Örnek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P2O5	MnO	LOI
C-6	59.16	20.11	0.26	2.25	4.34	3.55	0.09	0.23	0.02	0.01	9.98
S-31	65.16	15.16	0.18	1.18	2.50	1.36	1.00	4.30	0.01	0.12	8.92
A-1a	57.20	17.82	0.23	1.79	5.21	2.51	0.12	0.23	0.00	0.06	14.82
Y-11	55.32	19.66	0.26	2.46	4.04	2.36	0.07	0.27	0.02	0.11	15.44
K-62b	54.71	18.65	0.56	6.03	3.43	2.12	0.33	1.44	0.06	0.06	12.59

İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait örneklerin smektit içerikleri ise düşüktür. Bu örneklerin kil fraksiyonu (HK) paternlerinde kil dışı minerallerin ve smektit türünün dışındaki bazı kil-mika minerallerinin (illit, klorit) bulunuyor olması smektit kimyası açısından hatalı yoruma neden olacaktır. Bu nedenle Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait örneklerin kil fraksiyonlarından doğrudan bir smektit yapısal formülü oluşturulmamıştır.

Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait bazı yüksek smektit içerikli örneklerinde ise tüm kaya kimyasal analizlerinden (Jeokimya bahsinde verilmiş olan ilgili çizelgeler) diğer mineral oranlarının düşülmesi ile yapılan hesaplama yöntemiyle smektit yapısal formüllerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu yolla hesaplanan smektit yapısal formülleri ise Çizelge 6.2'de TK (Tüm Kaya) kodlu olarak işaretlenmiştir. Bu tür, tüm kaya kimyasal analizinden yapısal formül hesaplamada bazı adımlar izlenmiştir. Öncelikle XRD-Modal Analiz yöntemiyle belirlenmiş mineral oranları dikkate alınmıştır ve % 5 aralıklı olarak verilen oran sonuçları tek bir değere indirgenmiştir (örneğin, % 5-10 ise % 7.5 alınmış, % <5 ise

% 2.5 alınmıştır). Daha sonra, smektit dışındaki minerallerin tüm kayadaki oranlarına karşılık gelecek şekilde bu minerallerin major oksit değerleri toplam değerlerden düşülmüştür. Örneğin, numunede % 10 kuvars var ise ve bu numunenin toplam SiO₂ analiz değeri % 60 ise kuvars kaynaklı % 6 oranında SiO₂ geldiği düşünülerek toplam SiO₂ değeri % 54'e indirgenmiştir. Feldspat varlığında, feldspatlar için [(Na-K)AlSiO₃] formülü kabul edilmiş ve Na ile K eş oranlarda düşünülmemiş ve Fe₂O₃ tümüyle smektite dahil edilmiştir. Kalsit varlığında, kalsit oranı kadar CaO yine toplamdan düşülmüştür. Nihayet, son olarak major oksit değerleri toplamda % 100 olacak şekilde normalize edilerek buradan katyonik değerlere geçilmiştir. Tüm kaya analizlerinde de var olan TiO₂ ve MnO değerleri yine safsızlıklardan kaynaklanacağı düşünülerek hesaplamalara katılmamıştır.

İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait ve düşük smektit içerikli örnekleri için ise tüm kayadan diğer mineral oranlarını düşerek yapılacak bir hesaplama yönteminde önemli hata payı olacağı düşünülmüş ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait örnekler için bu hesaplama yöntemiyle de katyonik değerler elde edilme yoluna gidilmemiştir.

Ayrıca, yarı kantitatif SEM-EDS analizleri de smektit formülasyonu için en azından karşılaştırmalar açısından elde edilmiş ancak, bunların bazılarında yüksek hata paylı sonuçlar ortaya çıkmış bazılarında tetrahedral alanlarda yüksek değerler oluşmuştur. Bu nedenle bu tür elde edilen smektit yapısal formüllerinin birçoğu değerlendirmeye alınmamış ve Çizelge 6.2'de verilmemiştir. Karşılaştırma amacıyla, Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan sadece KVK kesitine ait K-62b kodlu örnek smektitinden bir analiz için smektit yapısal formülü verilmiştir. Kırklareli-Pınarhisar Alanı'ndan ise kil fraksiyonu ve tüm kaya analizlerinden yapısal formül elde edilemediği için iki örneğin (HC-105 ve İS-3 kodlu örnekler) smektitlerinden alınan ikişer analize ait smektit yapısal formülleri verilmiştir. Bu tür yolla hesaplanan smektit yapısal formülleri ise Çizelge 6.2'de SE (SEM-EDS) kodlu olarak işaretlenmiştir. Ancak smektit kimyasının değerlendirildiği Mg-AI-Fe diyagramında (Güven, 1988; Şekil 6.1) SEM-EDS bazlı bu yapısal formüller kullanılmamıştır.

Çizelge 6.2 : İslambeyli Formasyonu'na ait bazı örneklerin (Edirne-Lalapaşa Alanı: K-62a, K-62b, Y-11, A-1a, A-1b, C-6 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı: İS-3, H-105 kodlu örnekler) kil fraksiyonu (havada kurutulmuş) analizlerinden hesaplanmış (KF), tüm kaya analizlerinden hesaplanmış (TK) ve SEM-EDX analizlerinden hesaplanmış (SE) smektit yapısal formülleri. Smektit yapısal formülleri 22 (O) bazında elde edilmiştir. Oktahedral Al toplam tetrahedral katyon değerinden (8.00) kalan Al'dur ve değişebilir Mg ise toplam oktahedral katyon değerinden (4.10) kalan Mg'dur (Grim ve Güven, 1978) (T: Tetrahedral yük; O: Oktahedral yük; T+O: Toplam yük;

Örnek	Analiz	Yapısal Formül	Т	0	T+O	TA	X _T /
	Türü						Xo
C-6	KF	$(Si_{7.80} Al_{0.20}) (Al_{2.92} Fe_{0.22} Mg_{0.85})$	0.20	0.88	1.08	1.06	0.23
		$(K_{0.04} Na_{0.02} Ca_{0.50})$					
C-6	TK	(Si _{7.77} Al _{0.23}) (Al _{2.88} Fe _{0.22} Mg _{0.94})	0.23	0.82	1.05	1.04	0.28
		$(Ca_{0.52})$					
A-1a	KF	$(Si_{7.93} Al_{0.07}) (Al_{2.84} Fe_{0.19} Mg_{1.07})$	0.07	0.77	0.84	0.83	0.09
		$(K_{0.04} Na_{0.03} Ca_{0.37})$					
A-1a	TK	$(Si_{8,00})$ (Al _{2,78} Fe _{0,15} Mg _{1,13})	0.00	0.95	0.95	0.94	0.00
		$(K_{0.08} Na_{0.08} Ca_{0.39})$					
A-1b	TK	$(Si_{7,96} Al_{0,04}) (Al_{2,78} Fe_{0,17} Mg_{1,14})$	0.04	0.87	0.91	0.92	0.05
		$(K_{0.00} Na_{0.07} Ca_{0.28})$					
Y-11	KF	$(Si_{7.75} Al_{0.25})$ (Al _{2.00} Fe _{0.26} Mg _{0.84})	0.25	0.54	0.79	0.77	0.46
		$(K_{0.05} N_{20.02} C_{20.25})$					
Y-11	ТК	$(Si_{7.54} Al_{0.42}) (Al_{2.00} Fe_{0.27} Mg_{0.02})$	0.46	0.63	1.07	1.10	0.73
		$(Ca_{0.25} Mg_{0.20})$	0110	0.02	1107		0170
K-62h	KF	$(Si_{2,2}, \Delta l_{0,27})$ ($\Delta l_{2,27}$ Ee (2 Mg 21)	0.37	0.62	0.99	0 99	0.60
11 020	111	$(K_{0.05}, N_{0.05})$ $(M_{2.69}, C_{0.05}, M_{0.71})$	0.57	0.02	0.77	0.77	0.00
K-62h	тк	$(\mathbf{K}_{0.26}, \mathbf{M}_{0.09}, \mathbf{M}_{0.032})$	0.11	0.73	0.84	0.84	0.15
K-02 0	IN	$(S_{1,89} - M_{0,01})$ $(M_{2,41} - C_{0,66} - M_{2,03})$	0.11	0.75	0.04	0.04	0.15
K 69h	SE	$(Ca_{0.37} \text{ Wig}_{0.05})$	0.47	1 18	1.65	1.66	0.40
K-02 0	SL	$(S_{1,53} - M_{0,47})$ $(M_{1,70} - C_{1,34} - M_{20,85})$	0.47	1.10	1.05	1.00	0.40
K 620	тĸ	$(\mathbf{K}_{0.01} \mathbf{N}_{0.01} \mathbf{C}_{0.77})$	0.21	0.77	0.08	0.80	0.27
K-02a	IK	$(S_{17.79} \text{ Al}_{0.21})$ $(A_{12.75} \text{ Fe}_{0.52} \text{ Mig}_{0.79})$	0.21	0.77	0.98	0.80	0.27
HC 105	СЕ	$(\mathbf{K}_{0.05} \mathbf{N}a_{0.07} \subset \mathbf{a}_{0.34})$	0.21	2 20	2 50	2 50	0.14
HC-105	SE	$(S17.69 A10.31)$ (A12.07 Fe $_{0.77}$ WIg $_{0.60}$)	0.51	2.20	2.39	2.38	0.14
UC 105	СЕ	$(K_{0.12} Na_{0.10} Ca_{1.18})$	0.06	0.72	0.78	0.76	0.08
пс-105	SE	$(S_{17.94} \text{ Al}_{0.06}) (A_{12.23} \text{ Fe}_{0.97} \text{ WIg}_{0.84})$	0.00	0.72	0.78	0.70	0.08
TC 2	CD.	$(Ca_{0.38})$	0.20	1 5 1	1.00	1.01	0.26
12-3	2E	$(S_{17.61} A_{10.39}) (A_{12.11} Fe_{0.84} W_{120.82})$	0.39	1.51	1.90	1.91	0.20
10.2	0 F	$(\mathbf{N}_{0.09} \cup \mathbf{a}_{0.91})$	0.00	5.00	6.00	C 10	0.17
18-3	SE	$(S_{17.12} \text{ Al}_{0.88})$ $(Al_{1.29} \text{ Fe}_{0.61} \text{Mg}_{0.55})$	0.88	5.20	6.08	6.10	0.17
		$(K_{0.12}Ca_{2.99})$					

TA: Tabakalar arası yük; X_T/X₀: Tetrahedral yük/Oktahedral yük).

Smektitlerin yapısal formüllerini, tetrahedral, oktahedral ve tabakalar arası özelliklerini, yük durumlarını ortaya koymak için izlenen yol şu olmuştur: Major oksit analizlerinden 22(O) bazında hesaplama ile katyonik değerlere geçilmiştir. Oktahedral Al değeri toplam tetrahedral katyon değerinden (8.00) kalan Al olarak ve değişebilir Mg değeri ise toplam oktahedral katyon değerinden (4.10) kalan Mg olarak hesaplanmıştır (Grim ve Güven, 1978). Daha sonra tabaka yükleri hesaplanmıştır. Örneğin, İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda KVK kesitine ait K-62b kodlu örneğin smektitlerinden alınan SEM-EDS analiz değerlerinden hareketle bulunan smektit yapısal formülü:

"[(Si7.53 Al0.47) (Al1.70 Fe1.34 Mg0.85) (K0.01 Na0.11 Ca0.77) O20(OH)4]"dir. Burada:

Tetrahedral Yük: (7.53x4)+(0.47x3) = 31.53 ve buradan yük farkı 32-31.53 = 0.47 olarak bulunur.

Oktahedral Yük: (1.70x3)+(1.34x3)+(0.85x2) = 10.82 ve buradan yük farkı 12-10.82 = **1.18** olarak bulunur.

Birim Hücre Toplam Yük Eksikliği: 0.47+1.18 = **1.65** olur.

Bu negatif yük, mineraldeki tabakalar arası yük ile dengelenecektir.

Tabakalar Arası Yük: (0.01x1)+(0.11x1)+(0.77x2) = 1.66'dır. 1.66-1.65 = 0.01 olur (bu değer, ihmal edilebilir ve önemli bir farklılık olarak kabul edilmez).

Çizelge 6.3 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait bazı örneklerin sadece kil fraksiyonlarının (havada kurutulmuş) kimyasal analizlerden oluşturulmuş, MnO ve TiO₂ değerlerinin de hesaba katıldığı smektit yapısal formülleri. Smektit

yapısal formülleri 22 (O) bazında elde edilmiştir. Oktahedral Al toplam tetrahedral katyon değerinden (8.00) kalan Al'dur ve değişebilir Mg ise toplam oktahedral katyon değerinden (4.10) kalan Mg'dur (Grim ve Güven, 1978) (T: Tetrahedral yük;
O: Oktahedral yük; T+O: Toplam yük; TA: Tabakalar arası yük; X_T/X_O: Tetrahedral yük;

Örnek	Yapısal Formül	Т	0	T+O	ТА	X _T /X ₀
C-6	$(Si_{7.78} Al_{0.22}) (Al_{289} Fe_{0.22} Ti_{0.03} Mg_{0.85})$	0.22	0.85	1.07	1.06	0.26
	$(K_{0.04} Na_{0.02} Ca_{0.50})$					
A-1a	$(Si_{7.91} Al_{0.09}) (Al_{2.82} Fe_{0.19} Ti_{0.02} Mg_{1.06} Mn_{0.01})$	0.09	0.80	0.89	0.83	0.11
	$(K_{0.04} Na_{0.03} Ca_{0.37} Mg_{0.01})$					o 1 -
Y-11	$(S_{17.73} Al_{0.27}) (Al_{2.97} Fe_{0.26} T_{10.03} Mg_{0.83} Mn_{0.01})$	0.27	0.58	0.85	0.79	0.47
IZ (AL	$(K_{0.05} Na_{0.02} Ca_{0.35} Mg_{0.01})$	0.42	0.54	0.00	0.00	0.79
K-620	$(S_{17.58} Al_{0.42}) (Al_{2.63} Fe_{0.63} I_{10.06} Mg_{0.71} Mn_{0.01})$	0.42	0.54	0.96	0.99	0.78
	$(K_{0.26} Na_{0.09} Ca_{0.32})$					

İslambeyli Formasyonu'nun (Edirne-Lalapaşa Alanı) smektitlerinde tetrahedral alan başlıca Si ile ve düşük oranda da Si'un yerine geçmiş Al ile doludur. Oktahedral alanda ise Al ana katyondur ve kısmen Fe ve Mg bulunur. Ca, K ve Na ise değişebilir tabaka katyonlarıdır (*exchangeable interlayer cations*).

En doğru yaklaşımı vereceği düşünülerek; sadece kil fraksiyonu ile saflaştırılmış smektitlerin analizleri dikkate alındığında (Çizelge 6.2; KF simgeli analizler), İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait bentonit örneklerindeki smektitlerin tetrahedral yükleri 0.07-0.37, oktahedral yükleri ise 0.54-0.88

arasındadır ve toplam yük (T+O) ise 0.79-1.08 arasındadır (Çizelge 6.4). Buna karşın tabaka arası (*interlayer*) yük 0.77-1.06 arasında bulunmuştur. Nihayet, tetrahedral yük/oktahedral yük oranı (X_T/X_O) ise 0.09-0.60 arasındadır. Tüm kaya analizlerinden elde edilen sonuçlar da bu aralıklara yakın ve benzerdir (Çizelge 6.4). SEM-EDS analizinden alınan bir analiz sonucu ise oldukça farklı bulunmuştur. (Çizelge 6.2; K62-b kodlu örnek için SE simgeli analiz).

İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinin smektitlerinde sadece SEM-EDS analizinden hareketle hesaplanan smektit bileşimlerinden (Çizelge 6.2; HC-105 ve İS-3 kodlu örnekler) ise çok geniş ve farklılık gösteren yük aralıkları bulunmuştur.

Sonuç olarak, İslambeyli Formasyonu smektitlerinin yapısal bileşimlerinin, kil fraksiyonu (KF) ve ayrıca tüm kaya (TK) kimyasal analizlerinden hesaplanarak bulunan değerlerle temsil edilebileceğinin doğru olabileceği anlaşılmıştır (Çizelge 6.4).

Çizelge 6.4 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinin smektitlerinde tabaka yükü değer aralıkları: KF: Kil fraksiyonu kimyasal analizinden ve TK: Tüm kaya kimyasal analizinden hesaplanan yapısal formüllerden bulunan değerlerdir (T: Tetrahedral yük; O: Oktahedral yük; T+O: Toplam yük; TA:

Analiz Türü	Т	0	T+O	ТА	X _T /X ₀
KF	0.07-0.37	0.54-0.88	0.79-1.08	0.77-1.06	0.09-0.60
ТК	0.00-0.46	0.63-0.95	0.74-1.07	0.74-1.10	0.00-0.73
Genel (KF+TK)	0.00-0.46	0.54-0.95	0.74-1.08	0.74-1.10	0.00-0.73

Tabakalar arası yük; X_T/X₀: Tetrahedral yük/Oktahedral yük).

İslambeyli Formasyonu smektitleri Güven (1988) tarafından smektitler için verilen Mg-Al-Fe üçgen diyagramında gösterilmişlerdir (Şekil 6.1). Burada, hem kil fraksiyonu analiz değerleri hem de tüm kayadan hesaplama ile elde edilmiş smektit analiz değerlerine ait noktalar gösterilmiştir (Çizelge 6.2; KF ve TK simgeli analizler). Bu sınıflamaya göre, İslambeyli Formasyonu smektitlerinin yapısal bileşim sonuçları çoğunlukla montmorilloniti işaret eder. Üç analiz Tatatilla montmorilloniti (Ta) alanında, formasyonun alt seviyesi olan KVK kesitine ait bir analiz Wyoming montmorilloniti (Wy) alanında, dört analiz Tatatilla montmorilloniti (Ta) ile baydellit (Bl) alanları geçişinde ve iki analiz baydellit (Bl) alanındadır (Şekil 6.1).
Güven (1988)'in Mg-Al-Fe üçgen diyagramında montmorillonit-baydellit ayırımının tartışmalı olduğu düşünülebilir. Genel kabul olarak, montmorillonitin oktahedral Al'dan alanındaki Mg tetrahedral alanındaki daha coktur. Dolayısıyla, montmorillonitte 'oktahedral yük > tetrahedral yük' şeklindedir. Baydellitte ise bu ilişki tersinedir (oktahedral yük < tetrahedral yük). İslambeyli Formasyonu smektitlerinde oktahedral Mg 0.71-1.14 arasındadır (Çizelge 6.2; KF ve TK simgeli analizler). Mg, değişebilir tabaka katyonu olarak sadece bir analizde (Çizelge 6.2; K-62b kodlu örnek, TK simgeli analiz; Mg: 0.05) ortaya çıkmaktadır. Formasyonun smektitlerinde tetrahedral Al ise 0-0.46 arasındadır. Sonuç olarak, İslambeyli Formasyonu smektitleri için montmorillonit tanımlamasının doğru olacağı düşünülmüştür.



Şekil 6.1 : Smektitlerin oktahedral alanlarındaki Mg, Al, Fe katyonları için oluşturulmuş üçgen diyagramda (Güven, 1988) İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı) smektitlerinin gösterimi. Ot: Otay montmorilloniti, Ch: Cheto montmorilloniti, Ta: Tatatilla montmorilloniti, Wy: Wyoming montmorilloniti, Bl: Baydellit, Fe-Bl: Fe'ce zengin baydellit, Fe-M: Fe'ce zengin montmorillonit.

Belirgin bir farklılık olarak İslambeyli Formasyonu'nun alt seviyelerini temsil eden (KVK kesiti; K-62a ve K-62b kodlu örnekler) smektitlerinde formasyonun orta-üst seviyelerinin (YMR, AHM, CML kesitleri; Y-11, A-1a, A-1b ve C-6 kodlu örnekler) smektitlerine göre, tetrahedral alanda yüksek Al, oktahedral alanda düşük Al, düşük Mg, yüksek Fe ve ara katmanlarda (*interlayer*) yüksek K+Na ve düşük Ca vardır (Çizelge 6.5). KVK kesitinin smektitlerinde ortalama tetrahedral Al 0.23 iken YMR, AHM, CML kesitleri smektitlerinde ortalama 0.18'dir. (Çizelge 6.5). Oktahedral Al

ise formasyonun alt parçasında (KVK kesiti) 2.62 ve orta-üst parçada ortalama 2.87 ve oktahedral Mg alt parçada (KVK kesiti) 0.84, orta-üst parçada ortalama 0.99'dur (Çizelge 6.5). Yine, bir farklılık olarak Fe ise formasyonun alt parçasında (KVK kesiti) 0.60 ve orta-üst parça kesitlerinde ise ortalama 0.21 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.5 : İslambeyli Formasyonu'nun (Edirne-Lalapaşa Alanı) alt seviyelerini temsil eden (KVK kesiti; K-62a ve K-62b kodlu örnekler) smektitler ile formasyonun orta-üst seviyelerini temsil eden (YMR, AHM, CML kesitleri; Y-11, A-1a, A-1b ve C-6 kodlu örnekler) smektitlerinin katyonlar açısından karşılaştırılması.

Smektit	Tetrahedral Al	Oktahedral Al	Oktahedral Mg	Oktahedral Fe	Tabakalar Arası K+Na	Tabakalar Arası Ca
Orta-Üst Seviyeler Smektitleri	0.18	2.87	0.99	0.21	0.08	0.41
Alt Seviye Smektitleri	0.23	2.62	0.84	0.60	0.15	0.34

İslambeyli Formasyonu'nun alt (KVK kesiti) ve orta-üst parçalarındaki smektit kimyası farklılığı bir bakıma klastik elemanlardan dönüşümlü smektitler ile piroklastik eleman dönüşümlü smektitler açısından yorum yapılmasına olanak verebilir. Bilindiği gibi İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyesi olan KVK kesitinde feldspattan smektite önemli oranda dönüşüm söz konusudur ve muhtemelen bir kısım smektit ise mika ve diğer elemanlardan dönüşümlüdür. Ayrıca, muhtemelen çözeltiden doğrudan smektit oluşumu da vardır. Sonuç olarak, gerek çözeltiden doğrudan gerekse birincil minerallerin psödomorfik dönüşümleri sonucu olsun, smektit varlığı piroklast bir bileşen ile ilişkili değildir. Oysaki İslambeyli Formasyonu'nun orta-üst seviyelerinin kesitlerine ait örneklerde (YMR, AHM, SNK, CML kesitlerine ait örnekler) piroklastik getirim belirgindir. Örneklerin birçoğu tüf veya tüfik kayaç olarak tanımlanmıştır ve SEM çalışmalarında da volkanik camsmektit dönüşümleri yaygın olarak saptanmıştır. Bu nedenlerle, İslambeyli Formasyonu'nun alt parçası (KVK) ve orta-üst parçası (YMR, AHM, SNK, CML) icin smektit kimyasındaki farklılık birincil malzeme türlerinin bir sonucunu yansıtıyor olabilir. Ancak, bu farklılık çökellerin taşınması-depolanması sürecindeki jeolojik çevre farklılıklarının ve çözelti kimyasının farklılıklarından da kaynaklanmış olabilir.

Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun alt ve orta-üst parçalarına ait smektitler için birincil bileşen farklılığının smektitlerin morfolojilerine yansıyıp yansımadığı da araştırılmıştır. SEM çalışmalarını konu eden 5. bölümde verildiği üzere, genelde feldspatlardan psödomorfik dönüşüm şeklinde oluşan smektitlerde sünger doku gözlenmiştir. Volkanik cam dönüşümlü smektitlerde ise smektitler hem yataklanma (battaniye) biçimli tekrarlanmalar (tabakalar) halinde hem de daha iri yapraklanmalı olarak gözlenmiştir. Ancak, smektit yapraklarının boyut farklılıkları için bu tür bir standart önermek muhtemelen doğru olmayacaktır.

6.2 Pinarhisar Formasyonu (Oligosen) Smektitleri

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) litolojilerden Taşlısekban kesitine (TSK-batı kesiti) ait T-6 kodlu örnekte tüm kaya kimyasal ve SEM-EDS analizleri ile smektit kimyası belirlenmiştir. SEM-EDS analizlerine göre dört adet smektit analiz değerleri; SiO₂: % 68.00-69.36, Al₂O₃: % 17.48-20.23, Fe₂O₃: % 1.81-2.89, MgO: % 5.34-7.77, CaO: % 2.95-3.87, Na₂O: % 0-0.25 ve K₂O: % 0.01-0.25 aralıklarındadır (Çizelge 6.6).

Çizelge 6.6 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen)'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait T-6 kodlu örnekte smektitler üzerinden alınan dört adet yarı kantitatif SEM-EDX analizi ve ortalama değerleri.

Örnek (Analiz)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
T-6 (smektit)	69.38	19.27	2.62	5.34	3.26	0.03	0.09
T-6 (smektit)	68.00	20.23	2.89	5.40	3.22	0.25	0.01
T-6 (smektit)	69.03	17.48	1.81	7.36	3.87	0.04	0.42
T-6 (smektit)	69.01	17.87	2.18	7.77	2.95	-	0.22
T-6 (smektit) (ortalama)	68.86	18.71	2.38	6.47	3.33	0.08	0.19

Diğer taraftan, T-6 kodlu tüm kaya örneği % 90-95 aralığında smektit içeriklidir. Dolayısıyla bu tüm kaya analizi büyük ölçüde smektiti temsil edecektir. Bu analizde (%) olarak; SiO₂: 58.48, Al₂O₃: 16.45, Fe₂O₃: 1.94, MgO: 5.78, CaO: 3.25, Na₂O: 0.05, K₂O: 0.14, TiO₂: 0.21, P₂O₅: 0.02, MnO: 0.01 ve LOI: 13.67'dir. Bu analiz, LOI (ateşte kayıp) düşüldüğünde, SEM-EDX smektit analizlerine de yakın değerlerdir. T-6 kodlu örneğin XRD verileri % < 5 kuvars ve % < 5 feldspat işaret eder. Bu iki mineral için düzeltme yapıldığında ve katyonik değerlere geçildiğinde Çizelge 6.7'deki yapısal formül oluşturulmuştur. Bu analiz Güven (1988) tarafından verilen Mg-Al-Fe üçgen diyagramında İslambeyli Formasyonu örneklerinin smektitleri ile birlikte gösterilmiştir (Kodu: TSK-batı) ve Tatatilla montmorilloniti (Ta) alanında yer alır (Şekil 6.1). Dolayısıyla T-6 smektiti de montmorilloniti işaret eder, ancak iki formasyonun smektitleri arasında bazı farklılık vardır. T-6 kodlu örnek Eosen-İslambeyli Formasyonu örneklerinin smektitlerine göre (Çizelge 6.2 ve 6.5) göre daha düşük tetrahedral Al⁺³ ve belirgin olarak daha yüksek oktahedral Mg⁺² içeriklidir.

Çizelge 6.7 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen)'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait T-6 kodlu örnek için tüm kaya kimyasından hesaplanan smektit yapısal formülü. Smektit yapısal formülleri 22 (O) bazında elde edilmiştir. Oktahedral Al toplam tetrahedral katyon değerinden (8.00) kalan Al'dur ve değişebilir Mg ise toplam oktahedral katyon değerinden (4.10) kalan Mg'dur (Grim ve Güven, 1978) (T: Tetrahedral yük; O: Oktahedral yük; T+O: Toplam yük; TA: Tabakalar arası yük;

Örnek	Yapısal Formül	Т	0	T+O	TA	X _T /X ₀
T-6	$\begin{array}{c} (Si_{7.91}Al_{0.09})(Al_{2.65}Fe_{0.21}Mg_{1.24}) \\ (K_{0.02}Na_{0.02}Ca_{0.47}Mg_{0.02}) \end{array}$	0.09	0.94	1.03	1.02	0.10

X_T/X_O: Tetrahedral yük/Oktahedral yük oranı).

7. KİL FRAKSİYONU XRD ANALİZLERİ

Kil fraksiyonu çalışmaları toplam 15 örnekte gerçekleştirilmiştir. Bunlar İslambeyli Formasyonu'na (Eosen) ait 10, Pınarhisar Formasyonu'na (Oligosen) ait 5 örnek şeklindedir.

İslambeyli Formasyonu'na ait 5 örnek (K-62b, A-1a, Y-11, S-31 ve C-6) Edirne-Lalapaşa Alanı'na ve 5 örnek (İS-43, İS-16, CY-105, PY-11b ve PY-11d) ise Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na aittir. Pınarhisar Formasyonu'na ait örneklerin tümü (D-56d, D-56e, D-56f, M-71 ve T-6) Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan derlenmiştir.

Bu bölümde, öncelikle "yöntem açıklamaları" başlığında, yöntem açıklamaları ve de bu yöntemlerin uygulanması sırasında örneklerden kaynaklanan bazı farklılıkların da gerekçeleri verilmiştir. Daha sonra, formasyon ve örnekler bazında sonuçlar verilmiştir. Burada, örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonlarından elde edilmiş olan HK (Havada Kurutulmuş), EG (Etilen Glikol doyurulmuş) ve YS (Yüksek Sıcaklık) XRD paternleri üzerinden yorumlamalar yapılmış, bu yorumlar örnek kodu başlıklarının altında detaylandırılmış ve her bir örnek için ilgili XRD desenlerine yer verilmiştir. Bölümün son kısmı olan "kil fraksiyonu çalışmalarının genel değerlendirilmesi" başlığı altında ise ele alınan sonuçlar, formasyon ve coğrafi alanlar bazında tablolar halinde özetlenmiştir.

7.1 Yöntem Açıklamaları

XRD çekimleri sonuçlarına göre, kil fraksiyonu-HK (Havada Kurutulmuş/Air Dried) örneklerinin büyük bölümünde sadece kil minerallerinden oluşan fraksiyonların elde edildiği anlaşılmıştır. Bazı örneklerde kil minerallerine ilaveten feldspat ve kuvars minerallerinin, iki örnekte ise kalsit mineralinin bulundukları gözlenmiştir. HK çekimleri genelinde bazal mesafe (d₀₀₁) 14-15 Å civarında gözlenmiştir.

Kil fraksiyonu-EG çalışmalarında bazı örneklerin bazal mesafeleri (d_{001}) için hem 14-15 Å civarında hem de 16-17 Å civarındaki mesafelerde iki ayrı pik meydana gelmiştir. Bu tür örnekler için etilen glikol banyosunun tam ve etkin gerçekleşmediği düşünülerek tekrarlama yapılmış ve sonuçta tüm örnekler için tek bir pik olarak ve 16-17 Å arasındaki değerlerde bazal mesafeler bulunmuştur. EG doyurulmuş örneklerde uzun süreli beklemeden sonra (1 hafta) yapılan XRD çekimlerinde bazal mesafenin değişmediği ve 16-17 Å mesafesinde kaldığı gözlenmiştir.

Kil fraksiyonu-YS (350 °C) difraktogramlarında 9-10 Å civarındaki değerlerde bazal mesafeler (d₀₀₁) gözlenmiştir. Ancak, üç örnek (Y-11, C-6, T-6) için 350 °C'de bazal mesafede azalma olmamış, halen 14-15 Å değerinin korunduğu anlaşılmış ve daha sonra bu örneklerin 400 °C çekimlerinde 9-10 Å arasında bazal mesafeler bulunmustur. Dolayısıyla bazal mesafelerdeki azalmanın mutlaka 350 °C'de değil ama 400 °C'de gerçekleşebileceği belirlenmiştir. Diğer taraftan, farklı bir gözlem için bazı örnekler üzerinde; 350 ve 400 °C'de fırınlama sonucu, örneklerin 2 saat, 4 saat, 24 ve 48 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonraki XRD çekimleri de yapılmıştır. Fırından çıkardıktan sonra 2 ve 4 saat süreli bekletme sonucu yapılan çekimlerde bazı örnekler için bazal pikin mesafe değerinde değişim olabileceği (14 Å mesafesine geri dönüş gibi) ve bu pikin son derece düzensiz duruma gelebileceği, çoğu kez düşük 20 tarafında pikin yüksek asimetrili bir yokuş gösterdiği görülmüştür. Bazı örneklerde ise bu yokuş üzerinde 14 Å civarında az belirgin bir pikin daha oluştuğu belirlenmiştir. 24 saat beklemede düzensiz görünüm daha da fazlalaşmış olup, 48 saat bekleme sonucunda ise 24 saat bekleme neticesindeki görünümün değişmediği saptanmıştır. Dolayısıyla, fırınlanmış numuneler için beklenilen ideal sonuçların 10 dk desikatörde bekleme ve hemen ardından XRD çekimi ile alındığı anlaşılmıştır. Nihayet, özellikle, yaklaşık 7 Å mesafeli piklere sahip bazı örnekler için klorit tanımına (Fe/Mg-klorit ayrımı) yardımcı olması amacıyla 800 °C'de 1 saat süreli fırınlama sonucunda da XRD çekimleri gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin kil fraksiyonu XRD paternlerinden hareketle kil minerallerinin karışık katman (*mixed layer*) karakterleri de çalışılmıştır. Bu amaçla, örneklerin HK, EG ve YS XRD paternlerinden faydalanılmıştır, ancak hedef sonuçlar EG paternlerinden elde edilmiştir. Öncelikle, smektit, illit-mika, klorit-kaolinit grupları için ayırımlar yapıldıktan sonra çeşitli karışık katmanlar için [İllit/Smektit (I/S); Klorit/Smektit (C/S)] yorumlar yapılmıştır. Bu yorumlarda; bazal pikin simetrik-asimetrik yapısının HK ve EG durum karşılaştırması ve bazal serinin durumu (düzeni) değerlendirilmiştir. Ayrıca, ikili minerallerin örtüşen bazal piklerinin pozisyonları,

mesafe değerleri ile karışık katman oranına yaklaşım getiren diyagramlar ve de bu tür pikler arasındaki 20 farkları ($\Delta 20^{\circ}$) kullanılmıştır (I_{002}/S_{003} ve I_{001}/S_{002} - % illit ve C_{002}/S_{002} ve C_{004}/S_{005} - % klorit diyagramları; Mering, 1949; Reynolds, 1980; Moore and Reynolds, 1997).

7.2 İslambeyli Formasyonu (Eosen) Örnekleri

7.2.1 Edirne-Lalapaşa alanı örnekleri

K-62b

K-62b kodlu örnek (Şekil 7.1), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 75-80) + İllit-Mika (% 5-10) + Klorit-Kaolinit (% <5) + Feldspat (% 5-10) + Kuvars (% <5)" içeriklidir. İki tür feldspat olabilir, ancak plajioklaz ağırlıklı olduğu düşünülmüştür. Feldspat pikleri; 4.01, 3.75, 3.68, 3.22, 3.20, 3.17 Å şeklindedir. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 14.72 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. 9.78 Å'da hem keskin-ince, orta şiddetli hem de yayvan düşük şiddetli örtüşen pikler bulunur. Bu pik alanı düşük 20 tarafında belirgin asimetriktir. Bu desen, muhtemelen hem illit hem de mika varlığını göstermektedir. Paternde ayrıca, 7.14 Å mesafeli, çok düşük şiddetli, belirsize yakın bir çizgi bulunur. Kaolinit(002)/klorit(004) yansımasına ait pikin 3.59 Å mesafe değeri kaoliniti düşündüren bir veridir.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 15.17 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin, simetrik görünümdedir. Paternde 10.38 Å değerli, düşük 20 tarafında asimetrik, yayvan ve çok düşük şiddetli pik bulunur. Bu pik muhtemel illit göstergesidir ve deseni itibariyle muhtemelen smektit tür karışık katman içermektedir. Bu pik bölgesinde, tüm kaya paterninde gözlenen keskin-ince, düşük şiddetli pik ise HK paterninde bulunmaz. Paternde ayrıca, 7.24 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli yayvan bir pik bulunur. Bu pik muhtemelen klorit-kaolinit göstergesidir. Tüm kaya paterninde bulunan 3.59 Å piki HK paterninde belirsizdir. Numunenin HK paterninde kil dışı mineral olarak belirgin bir varlık yoktur. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d_{060} mesafe değeri 1.494 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.4). Tek bir pik görünümündedir. Bu değer dioktaedral smektit ile uyumludur.

Kil fraksiyonu-EG paterninde smektit bazal piki 16.67 Å değerli, yüksek şiddetli, simetrik ve HK paternine göre daha keskindir. Bazal mesafeler (Å) şu şekildedir: (001): 16.67, (002): 8.34, (003): 5.53, (004): 4.20 (belirsizlik vardır), (005): 3.33, (006): 2.79. Buradan hareketle. bazal seri: N: [1/2/3...] için: [16.67/16.68/16.59/16.80(?)/16.65/16.74] şeklinde hesaplanmıştır. Bazal serinin nispeten homojen durumu dikkate alındığında smektit yapısının önemli bir oranda karışık katman içermediği anlaşılmaktadır. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.53 Å'dur ve % 30 illit varlığını gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.34 Å'dur ve illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.34 Å ve 5.53 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (16.00°-10.59°) 5.41° olup, illit varlığı göstermez. EG paterninde 9.83 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli pik çok düşük oranda ve muhtemel smektit karışık katmanlı illit varlığı gösterir. 7 Å bölgesinde pik bulunmaz.

350 °C'deki kil fraksiyonu-YS paterninde smektit bazal piki 9.82 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, geniş ve düşük 20° tarafında asimetriktir. Paternde 7.06 Å mesafeli, ancak belirsize yakın çok düşük şiddetli bir yükselti vardır. HK paterninde çok düşük şiddetli olarak bulunan ve klorit-kaolinit grup için düşünülen pikin 550 °C'deki YS paterninde bulunmaması kaoliniti düşündürür.

Sonuç olarak, K-62b kodlu örnek tüm kayada % 75-80 oranında dioktahedral smektit içeriklidir. Ayrıca çok düşük oranda (% < 5) illit ve yine çok düşük (eser) oranda (% < 5) kaolinit içerir. Kil dışı mineral olarak feldspat (% 5-10), mika (% 5-10) ve kuvars (% < 5) vardır. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi keskin ve yüksek şiddetlidir. Bazal seri düzenli sayılabilir. Bazal pik (EG-S₀₀₁) glikollu çekimde genişleme göstermemiş olup, oldukça keskin, simetrik ve yüksek şiddetlidir. S₀₀₂ ve S₀₀₃ mesafelerinin durumu % 30 illit varlığı gösterse de S₀₀₂ ve S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{o}$ değerine göre illit varlığı saptanmamıştır. Dolayısıyla, K-62b kodlu örnekteki dioktahedral smektitin karışık katman içermediği veya çok düşük illit oranlı bir I/S karışık katmanlı olabileceği sonucuna varılmıştır. Diğer bir kil minerali olarak çok düşük oranda ve muhtemelen karışık katman (I/S) karakterli illit vardır. Nihayet, hem tüm kaya paterni verilerinin hem de YS paterni verilerinin sonucuna göre eser oranda kaolinit bulunur.

Y-11

Y-11 kodlu örnek (Şekil 7.2), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 80-85) + Feldspat (% 10-15) + Kuvars (% <5) + İllit-Mika (% <5)" içeriklidir. Feldspatın muhtemelen iki türü de mevcuttur (3.23, 3.19 ve 3.16 Å). Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d_{001}) 14.56 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. Paternde düşük şiddetli ve keskin-ince görünümlü 9.71 Å piki illitmika varlığını işaret eder.

Kil Fraksiyonu HK paterninde smektit bazal piki 14.72 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz. Tüm kaya paternindeki düşük şiddetli, keskin-ince 9.71 Å ve orta şiddetli, keskin-ince, 3.31 Å mesafe değerli piklerin HK paterninde bulunmaması muhtemelen sadece mika varlığını gösterir. HK paterninde kil dışı minerallere ait çizgi görülmez. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.494 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.4). Yakın bölgesinde diğer bir pik bulunmaz. Bu değer dioktaedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 16.23 Å değerli, yüksek şiddetli, simetrik ve HK paternine göre daha keskindir. Bazal mesafeler (Å); (001): 16.23, (002): 8.26, (003): 5.53, (004): 4.16 (belirsizlik vardır), (005): 3.33, (006): 2.78 şeklindedir. N: [1/2/3...] için bazal seri; [16.23/16.52/16.59/16.64/16.65/16.68] şeklinde hesaplanmıştır ve homojen değildir. Bazal serinin bu durumu dikkate alındığında, smektit yapısının muhtemelen düşük illit oranlı düzensiz karışık katman (I/S) içerebileceği düşünülebilir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.53 Å'dur ve bu değer yaklaşık % 30 illit varlığı gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.26 Å'dur ve bu değer illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.26Å ve 5.53Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (16.00°-10.70°) ise 5.30° olup, illit varlığı göstermez.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.71 Å mesafe değerlidir, yüksek şiddetli, geniş bir pik olup düşük 2θ tarafında belirgin asimetriktir.

Sonuç olarak, Y-11 kodlu örnek tüm kayada % 80-85 oranında dioktahedral smektit içeriklidir. Kil dışı mineraller olarak feldspat (% 10-15), kuvars (% < 5) ve mika (% < 5) varlıklarından söz edilebilir. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi keskin ve yüksek şiddetlidir. Numunede smektit mineral yapısı için muhtemel bir I/S karışık katman fazından bahsedilebilir. Bazal seride düzensizlik vardır ve S₀₀₂ ile S₀₀₃ mesafelerinin durumu bir miktar illit varlığı göstermektedir ("İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değerine göre yaklaşık % 30 illit varlığı). Ancak, EG-S₀₀₁'in yüksek şiddetli ve keskin oluşu (genişleme göstermemesi), asimetrinin bulunmaması ve S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri Y-11 kodlu örnekteki dioktaedral smektitin karışık katman içermediğini veya ancak çok düşük illit oranlı bir I/S karışık katman içerebileceğini göstermektedir.

A-1a

A-1a kodlu örnek (Şekil 7.2), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 85-90) + İllit-Mika (% <5) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% 5-10)" içeriklidir. Ancak, kuvars muhtemelen bulunmayabilir. Kuvarsın en yüksek şiddetli pikinin bölgesinde çok düşük şiddetli ve illitle de örtüşmesi muhtemel yayvan bir yükseklik vardır. Feldspat türü, piklerin durumu (3.21, 3.17, 3.24, 6.40, 3.74, 3.63, 3.27, 4.02 Å ve bazı diğer çizgiler) ve şiddetler oranlarından hareketle muhtemelen hem plajioklaz (daha yüksek oranda) hem de K-feldspat şeklindedir. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 14.39 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. Ayrıca, yaklaşık 10.21 Å mesafeli ve düşük 20 tarafında asimetrik, yayvan ve çok düşük şiddetli bir pik bulunur ve illit-mika varlığını işaret eder.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.56 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, keskin, genel bir simetrik görünüme karşın, yüksek 20 tarafında az belirgin şekilde asimetriktir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d_{060} mesafe değeri 1.493 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.4). Tek bir pik görünümündedir. Bu değer dioktaedral smektit ile uyumludur.

Kil fraksiyonu-EG paterninde smektit bazal piki 16.23 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. Bazal mesafeler (Å) şu şekildedir: (001): 16.23, (002): 8.25, (003): 5.49, (004): 4.14, (005): 3.31, (006): 2.78. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için seri; [16.23/16.50/16.47/16.56/16.55/16.68] şeklinde elde edilmektedir ve homojen değildir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.49 Å'dur ve % 38 illit varlığı gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.25 Å'dur ve illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.25 Å ve 5.49 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (16.12°-10.71°) ise 5.41° olup, illit varlığı göstermez. 350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.56 Å mesafe değerli, yayvan ve düşük şiddetlidir.

Sonuç olarak, A-1a kodlu örnek tüm kayada % 85-90 oranında dioktahedral smektit içeriklidir. Ayrıca çok düşük ve düşük oranda mika (% <5) ve kil dışı mineral olarak başlıca feldspat (% 5-10) ve muhtemelen kuvars (% <5) bulunur. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi keskin ve yüksek şiddetlidir. Numunede smektit mineral yapısı için I/S karışık katmandan bahsedilebilir. Bazal seride düzensizlik vardır; bazal pik (EG-S₀₀₁) az belirgin bir asimetri gösterir ve S₀₀₂ ile S₀₀₃ mesafelerinin durumu bir miktar illit varlığı ("İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değerine göre % 38 illit varlığı) verir. Ancak, EG-S₀₀₁'in yüksek şiddetli ve keskin oluşu (genişleme göstermemesi), S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri A-1a kodlu örnekteki dioktahedral smektitin, muhtemelen karışık katman içermediğini veya çok düşük illit oranlı I/S karışık katman içerebileceğini göstermektedir.

S-31

S-31 kodlu örnek (Şekil 7.3), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 75-80) + Feldspat (% 15-20) + Kuvars (% <5) + İllit-Mika (% <5)" içeriklidir. Feldspat muhtemelen iki türdür (3.24 ve 3.18 Å). Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 14.99 Å değerli, orta şiddetli, kısmen geniş ve simetrik görünümdedir. İllitmika göstergesi olarak çok düşük şiddetli (keskin-ince) ve 9.90 Å mesafe değerli pik mevcuttur.

Kil Fraksiyonu HK paterninde smektit bazal piki 14.99 Å mesafe değerli olup, orta şiddetli, geniş ve simetrik görünümdedir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz. HK paterninde kil dışı minerallere ait çizgi görülmez. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.493 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.4). Yakın bölgesinde diğer bir pik bulunmaz. Bu değer dioktahedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 16.34 Å değerli, düşük-orta şiddetli, yayvan ve simetriktir. Bazal mesafeler (Å) şu şekildedir: (001): 16.34, (002): 8.26, (003): 5.53, (004): belirsiz, (005): 3.33, (006): 2.77 (belirsizlik vardır). Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri; [16.34/16.52/16.59/?/16.65/16.62] şeklinde hesaplanmıştır ve homojen değildir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.53 Å'dur ve yaklaşık % 30 illit varlığı gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri

ise 8.26 Å'dur ve illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.26 Å ve 5.53 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (16.00°-10.70°) ise 5.30° olup, illit varlığı göstermez.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 9.46 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, yayvan ve düşük $2\theta^{\circ}$ tarafında belirgin asimetriktir.

Sonuç olarak, S-31 kodlu örnek tüm kayada % 75-80 oranında dioktahedral smektit içeriklidir. Kil dışı mineraller olarak feldspat (% 15-20), kuvars (% <5) ve muhtemel mika (% <5) varlıkları bulunur. Ancak, kuvars ve illit-mika çok düşük orandadır. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi kısmen geniş ve orta şiddetlidir. S₀₀₂ ve S₀₀₃ mesafelerinin durumu bir miktar illit varlığı ("İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değerine göre yaklaşık % 30 illit varlığı) verir. Ancak, EG-S₀₀₁'in genişleme göstermemesi, belirgin bir asimetrinin bulunmaması, en önemli olarak S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{0}$ değeri S-31 kodlu örnekteki dioktaedral smektitin, karışık katman içermediğini veya ancak çok düşük illit oranlı karışık katman (I/S) içerebileceğini göstermektedir.

C-6

C-6 kodlu örnek (Şekil 7.3), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 90-95) + Feldspat (% <5) + Kuvars (% 5-10) + İllit-Mika (% <5) + Kalsit (% <5)" içeriklidir. Feldspat muhtemelen iki türdür (3.24 ve 3.18 Å). Tüm kaya paterninde smektit bazal piki 15.08 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. 9.86 Å mesafe değerli, çok düşük şiddetli, ince-keskin pik illit-mika varlığını işaret eder.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.64 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, keskin, simetrik görünümdedir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz. Dolayısıyla tüm kaya paternindeki 9.86 Å mesafe değerli pikin mika mineralinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. HK paterninde kil dışı minerallere ait çizgi görülmez. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.491 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.4). Yakın bölgesinde diğer bir pik bulunmaz. Bu değer dioktaedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 16.03 Å değerli, HK paternine göre daha yüksek şiddetli, keskin ve simetriktir. Bazal mesafeler şu şekildedir: (001): 16.03Å, (002): 8.20Å, (003): 5.49Å, (004): 4.15Å (belirsizlik vardır), (005): 3.32Å, (006): 2.77Å. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri; [16.03/16.40/16.47/16.60/16.60/16.62] şeklinde hesaplanmıştır ve homojen değildir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.49 Å'dur ve bu değer yaklaşık % 40 illit varlığı gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.20Å'dur ve bu değer illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.20 Å ve 5.49 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (16.12°-10.77°) ise 5.35° olup, illit varlığı göstermez.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 14.64 Å mesafe değerlidir. Dolayısıyla, 350 °C'de, HK paternine göre bir değişim olmadığı anlaşılmıştır. 400 °C'deki YS paterninde ise bazal pik 9.71 Å mesafe değerlidir, düşük şiddetli ve düşük 20 tarafında kısmen asimetriktir. Smektitin bazal boyutundaki çökme 350-400 °C aralığında gerçekleşmiştir.

Sonuç olarak, C-6 kodlu örnek tüm kayada % 90-95 oranında dioktahedral smektit içeriklidir. Ayrıca, çok düşük oranlarda feldspat (% <5), kuvars (% <5), kalsit (% <5) ve muhtemel mika (% <5) varlıkları söz konusudur. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi keskin ve yüksek şiddetlidir. Bazal seride düzensizlik vardır ve S₀₀₂ ile S₀₀₃ mesafelerinin durumu bir miktar illit varlığı verir ("İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değerine göre yaklaşık % 40 illit varlığı). Ancak, EG-S₀₀₁'in yüksek şiddetli ve keskin oluşu, genişleme göstermemesi, asimetrinin bulunmaması ve de S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 20^{\circ}$ değeri C-6 kodlu örnekteki dioktahedral smektitin, karışık katman içermediğini veya ancak çok düşük illit oranlı bir I/S karışık katman içerebileceğini göstermektedir.



Şekil 7.1 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait K-62b kodlu örneğin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350 °C ve 550 °C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat).



Şekil 7.2 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait Y-11 kodlu örnek (solda) ve A-1a kodlu örnek (sağda) kodlu örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, ku: kuvars, fd: feldspat).



Şekil 7.3 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait S-31 kodlu örnek (solda) ve C-6 kodlu örnek (sağda) kodlu örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit).



Şekil 7.4 : İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait K-62b, Y-11, A-1a, S-31 ve C-6 kodlu örneklerin yönlenmemiş kil fraksiyonu (2⊖= 50-70°) XRD difraktogramları.

7.2.2 Kırklareli-Pınarhisar alanı örnekleri

İS-43

İS-43 kodlu örnek (Şekil 7.5), tüm kaya XRD paterninde "Smektit-Klorit-Kaolinit (% 15-20) + İllit-Mika (% 15-20) + Kuvars (% 45-50) + Feldspat (% 15-20)" içeriklidir. İki tür feldspat olabilir, ancak plajioklaz ağırlıklı olduğu düşünülmüştür. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) çok düşük şiddetli, keskin olmayan, simetriğe yakın görünümde ve 14.46 Å mesafe değerlidir. Bu bölgede, farklı bir desende ayrıca bir çizgi bulunmaz. Tüm kaya paterninde 9.93 Å değerli, orta şiddetli, keskin-ince pik (ve 3.31 Å değerli düşük şiddetli keskin-ince pik) illit-mika göstergesidir. Tüm kaya paterninde 7.06 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli bir pik bulunur ve klorit-kaoliniti düşündürür. 3.5 Å bölgesinde belirgin pik yoktur.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.81 Å mesafe değerli olup, düşük şiddetli, keskin olmayan, nispeten simetrik görünümdedir. HK paterninde, muhtemelen illit göstergesi olan 10.09 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, keskin olmayan ve düşük 2θ tarafında kısmen asimetrik bir pik bulunur. Bu faza ait 3.3 Å piki belirgin değildir, muhtemelen kuvars ana piki ile örtüşür durumdadır. HK paterninde, ayrıca, klorit-kaolinit göstergesi olan 7.20 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli pik vardır. HK paterninde de 3.5 Å bölgesinde pik net değildir. Numunenin HK paterninde kil dışı mineral olarak belirgin kuvars ve feldspat vardır. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ yansıma bölgesinde 1.537 Å mesafeli, orta şiddetli bir pik muhtemelen klorit (C/S) göstergesi olarak ve çok düşük şiddetli, 1.501 Å mesafe değerli pik ise muhtemelen illit göstergesi olarak bulunur (Şekil 7.8).

EG paterninde smektit bazal pikinde genişleme olmamıştır. Mesafe değeri 14.39 Å olan çok düşük şiddetli pik bulunur. Dolayısıyla bu numune için klorit varlığı, muhtemelen de C/S (Klorit/Smektit) karışık katman varlığı düşünülebilir. Bazal seri şu şekildedir (Å): (001): 14.39, (002): 7.18, (003): Belirsiz, (004): 3.49-3.51, (005): Belirsiz. C_{002}/S_{002} : 7.18 (90C/10S) ve C_{004}/S_{005} : 3.49-3.51 (80C/20S) durumlarından hareketle mineral yapısının muhtemelen % 80-90 klorit oranlı bir C/S (Klorit/Smektit) karışık katman gösterdiği söylenebilir. d₀₀₄ pikinin durumu klorit/kaolinit ayrımında kloriti düşündürür. Numunenin EG paterninde 10.05 Å mesafeli, düşük şiddetli ve keskin pik bulunur.

350°C'deki YS paterninde C/S bazal piki 9.74 Å mesafe değerli, orta şiddetli, keskin ve simetriktir. Burada, muhtemelen illit+çöken C/S çakışması vardır. Esasen bu mesafe değerinin daha yüksek olması beklenirdi çünkü C/S deki % 80-90 klorit varlığı bunu gerektirecekti. Ancak, zaten tüm kaya ve HK paternlerindeki bu bölge piklerinin düşük şiddetli olmaları yorum yapmayı güçleştirmektedir. Paternde 7.02 Å mesafeli, çok düşük şiddetli pik durumunu korumuştur. 550°C'deki YS paterninde ise keskin ve orta şiddetli 9.74 Å mesafe değerli pik bulunur ve bunun yanı sıra 11.5 Å bölgesinde belirsize yakın bir yükselti vardır. 550 °C'deki YS paterninde 7.08 Å

°C'deki YS paterninde ise düşük şiddetli 10.26 Å piki vardır ve 7Å bölgesinde pik bulunmaz.

Sonuç olarak, İS-43 kodlu örnek, tüm kayada kil mineralleri olarak; yaklaşık % 15-20 oranında klorit içeriklidir. % 15-20 civarında illit-mika ayrıca bulunur ve bunu % 5-10 illit ve % 5-10 mika olarak kabul edebiliriz. Kil dışı mineral olarak yüksek oranda kuvars (% 45-50) ve belirgin oranda feldspat (% 15-20) vardır. Numunenin C/S türü karışık katman fazı muhtemelen % 80-90 klorit oranlıdır. Numune belirgin oranda illit-mika içerir. Pik desenleri açısından muhtemelen I/S karışık katmanlı illit varlığı söz konusudur.

İS-16

İS-16 kodlu örnek (Şekil 7.5), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 25-30) + İllit-Mika (% 15–20) + Klorit-Kaolinit (% 5-10) + Kuvars (% 5-10) + Feldspat (% <5) + Kalsit (% 30–35) + Zeolit (Klinoptilolit) (% <5)" içeriklidir. Çok düşük orandaki feldspat muhtemelen plajioklaz ağırlıklıdır. 8.95 Å ve 3.94 Å pikleri muhtemelen zeolit (klinoptilolit) mineraline aittirler ve belirsize yakın, çok düşük şiddetlidirler. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 15.25 Å değerli, düşük şiddetli, geniş ve asimetriktir. Smektit bazal piki bu bölgede klorit (d₀₀₁) ile çakışır ancak, birbirlerinden desen itibariyle farklıdırlar. Klorit (d₀₀₁) piki 14.06 Å mesafe değerli, keskin-ince ve düşük şiddetlidir. Kloritin ayrıca, 7.06 Å (d₀₀₂) ve 3.52 Å (d₀₀₃) pikleri de ince-keskin görünümlüdür. Tüm kaya paterninde 9.93 Å'da yüksek şiddetli, keskin-ince ve 3.31 Å'da orta şiddetli, keskin-ince pikler desen itibariyle muhtemelen mika göstergesidir. İllit ile örtüşme varsa da ayırt edilemez.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.64 Å mesafe değerli olup, ortayüksek şiddetli, çok keskin olmayan ve simetriğe yakın görünümdedir. Paternde muhtemelen illit göstergesi olan 9.82 Å mesafe değerli, düşük şiddetli ve düşük 20 tarafında asimetrik ve klorit-kaolinit göstergesi olan 7.02 Å mesafe değerli, çok düşük şiddetli pikler de bulunur. Ancak, tüm kaya paterninde bulunan ince-keskin 14.06 Å ve 7.06 Å pikleri HK paterninde yoktur. Eğer klorit varlığı söz konusu ise klorit bazal piki (d₀₀₁) muhtemelen smektit bazal piki (d₀₀₁) ile örtüşmüştür. Tüm kaya paterninde bulunan ve Kaolinit (002)/Klorit (004) yansımasına ait 3.52 Å mesafe değerli pik de HK paterninde bulunmaz. Numunenin HK paterninde kil dışı mineral olarak belirgin kalsit vardır. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.522 Å olarak belirlenmiştir. Bu değer illit veya trioktahedral smektit türleri ile ilişkili olabilir, ancak örnekteki fazların düşük oranlarda bulunması sağlıklı değerlendirmeyi zorlaştırır.

EG paterninde smektit bazal piki 16.45 Å değerli, yüksek şiddetli, simetrik ve HK paternine göre daha keskindir. Bazal mesafeler şu şekildedir (Å): (001): 16.45, (002): 8.36, (003): 5.52, (004): Belirsiz, (005): 3.31, (006): 2.77. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri; [16.45/16.72/16.56/(?)/16.55/16.62] şeklinde hesaplanmıştır ve homojen değildir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.52 Å'dur ve yaklaşık % 30 illit varlığını gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.36 Å'dur ve illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.36 Å ve 5.52 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (16.03°-10.57°) ise 5.46° olup, illit varlığı göstermez. EG paterninde 9.78 Å mesafe değerli düşük şiddetli nispeten keskin pik bulunur. Dolayısıyla, numunede çok düşük oranda ve muhtemel smektit karışık katmanlı illit varlığı mevcuttur. Ayrıca, 7.02 Å bölgesinde çok düşük şiddetli pik bulunur.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.81 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, orta keskinlikte ve düşük 20° tarafında asimetriktir. Bu desen illit+çöken smektit çakışmasıdır. Paternde 7.03 Å mesafeli, ancak belirsize yakın çok düşük şiddetli bir yükselti vardır. 550 °C'deki YS paterninde ise smektit bazal piki (d₀₀₁) bölgesinde düşük şiddetli, geniş ve 9.86 Å mesafe değerli pik bulunur. 550 °C'deki YS paterninde 7 Å bölgesinde pik bulunmaz.

Sonuç olarak, İS-16 kodlu numune, tüm kayada % 25-30 oranında smektit içeriklidir. Ayrıca, klorit (veya klorit+kaolinit) (% 5-10), illit (% <5), mika (% 10-15), kuvars (% 5-10), feldspat (% <5) ve zeolit (klinoptilolit) (% <5) ile belirgin oranda kalsit (% 30-35) vardır. Tüm kaya paterninde smektitin bazal çizgisi yayvan, düşük şiddetlidir ve klorit bazal piki ile birliktedir. Bazal seri nispeten düzenli sayılabilir. Bazal pik (EG-S₀₀₁) glikollu çekimde genişleme göstermemiş olup, keskin, simetrik ve yüksek şiddetlidir. S₀₀₂ ile S₀₀₃ mesafelerinin durumu yaklaşık % 30 illit varlığı gösterse de S₀₀₂ ve S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{\circ}$ değerine göre illit varlığı saptanmamıştır. Dolayısıyla, numunenin smektiti muhtemelen ya çok düşük illit oranlı bir I/S karışık katmanlıdır ya da karışık katman içermez. Diğer bir kil minerali olan illit ise muhtemelen karışık katmanlıdır (I/S). Nihayet, hem tüm kaya paterni verilerinin hem de kil fraksiyonu-HK ile -YS paternlerinin karşılaştırma verilerinin sonucuna göre ve tüm kaya paterninde düşük şiddetli ve keskin-ince görünümlü 14.06 Å ve 7.06 Å piklerinden dolayı klorit varlığı düşünülmüştür. Ancak bu pikler kil fraksiyonu-HK paterninde net olarak görülmemiş, buna karşın belirsize yakın bir geniş yükselti görülmüştür. Klorit muhtemelen kil fraksiyonuna geçmemiştir. Kloritin, tüm kaya 7.06 Å (d_{002}) ve 3.52 Å (d_{003}) piklerinin durumu klorit/smektit (C/S) karışık katman açısından saf klorite yakındır. Numunede muhtemelen çok düşük oranda kaolinit de var olabilir.

CY-105

CY-105 kodlu örnek (Şekil 7.6), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 30-35) + İllit-Mika (% 15-20) + Kuvars (% 5-10) + Feldspat (% 10-15) + Kalsit (% 25-30) + Zeolit (Klinoptilolit) (% <5)" içeriklidir. Feldspat iki türlü ve muhtemelen plajioklaz ağırlıklıdır. 8.89 Å ve 3.94 Å pikleri muhtemelen zeolit (klinoptilolit) mineraline aittirler ve belirsize yakın, çok düşük şiddetlidirler. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d_{001}) 14.98 Å değerli, düşük şiddetli, geniş ve nispeten simetriktir. Tüm kaya paterninde 9.82 Å'da yüksek şiddetli, keskin-ince ve 3.30 Å'da orta şiddetli, keskin-ince pikler desen itibariyle muhtemelen mika göstergesidir. İllit ile örtüşme varsa da ayırt edilemez. Tüm kaya paterninde 7 Å bölgesinde pik bulunmaz.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.56 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, nispeten keskin ve simetriğe yakın görünümdedir. Paternde muhtemelen illit-mika göstergesi olan 9.78 Å ve 3.30 Å mesafe değerli, çok düşük şiddetli, keskin-ince pikler de bulunur. Desen itibariyle muhtemel mika işaret ederler, ancak 9.78 Å pikinin desenindeki genişçe taban, muhtemelen çok düşük oranda illit varlığı da gösterir. 7 Å bölgesinde pik bulunmaz. Numunenin HK paterninde kil dışı (kil-mika dışı) mineral olarak belirgin kalsit, çok düşük (eser) oranlarda feldspat ve zeolit vardır. Numunenin diğer bir lamel üzerinde hazırlanmış HK paterninde 10 Å ve 3.3 Å bölgelerinde keskin pikler bulunmaz, sadece 9.97 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli (belirsize yakın) asimetrik bir yükselti bulunur. Muhtemelen, numunede mika vardır ve ayrıca çok düşük oranda (eser) illit varlığı söz konusudur. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.506 Å olarak belirlenmiştir. Bu değer illit ve/veya dioktahedral smektit ile ilişkilidir, ancak örnekteki kil minerallerinin düşük oranlarda olması sağlıklı değerlendirmeyi zorlaştırır.

EG paterninde smektit bazal piki 16.66 Å mesafe değerli, yüksek şiddetli, simetrik ve HK paternine göre çok daha keskindir. Bazal mesafeler şu şekildedir (Å): (001): 16.66, (002): 8.34, (003): 5.56, (004): Belirsiz, (005): Belirsiz, (006): Belirsiz. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri; [16.66/16.68/16.68/(?)/(?)/(?)] şeklinde hesaplanmıştır ve homojendir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.56 Å'dur ve bu değer yaklaşık % 20'nin biraz üzerinde illit varlığını gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.34 Å'dur ve bu değer illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.34 Å ve 5.56 Å) hesaplanmış $\Delta 20^{\circ}$ değeri (15.92°-10.59°) ise 5.33° olup, illit varlığı göstermez. EG paterninde mika göstergesi olarak değerlendirilebilecek 9.75 Å ve 3.30 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, keskin pikler bulunmaktadır. 7 Å bölgesinde pik bulunmaz. Belirgin kalsit (3.02 Å) ve belirsize yakın zeolit (8.83 Å) ana pikleri vardır.

350°C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.82 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, orta keskinlikte ve düşük 2θ° tarafında asimetriktir ve desen olarak farklı şekilde, ince-keskin uç verir. Bu bölgede muhtemelen illit-mika+çöken smektit çakışması vardır.

Sonuç olarak, CY-105 kodlu örnek, tüm kayada % 30-35 oranında smektit (dioktahedral-?) içeriklidir. Çok düşük oranda (% <5) illit bulunur. İllit-mika bölgesindeki pik desenleri numunede mika varlığı işaret eder ve bu mika tüm kayada % 10-15 oranında düşünülebilir. Kil dışı diğer mineraller olarak düşük ve çok düşük oranlarda, kuvars (% 5-10), feldspat (% 10-15), zeolit (klinoptilolit) (% <5) ve belirgin oranda (% 25-30) kalsit vardır. Tüm kaya paterninde smektitin bazal çizgisi yayvan ve düşük şiddetlidir. Numunede smektit mineral yapısı için I/S karışık katmandan bahsedilemez. Bazal seri düzenlidir. Bazal pik (EG-S₀₀₁) glikollu çekimde genişleme göstermemiş olup, keskin, simetrik ve yüksek şiddetlidir. S₀₀₂ ile S₀₀₃ mesafelerinin durumu yaklaşık % 20 illit varlığı gösterse de S₀₀₂ ve S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{\circ}$ değerine göre illit varlığı saptanmamıştır. Numunenin eser orandaki illit mineralinin yapısı ise muhtemelen I/S karışık katman içerir.

PY-11b

PY-11b kodlu örnek (Şekil 7.7), tüm kaya XRD paterninde numune "Smektit (% 30-35) + İllit-Mika (% 15-20) + Klorit-Kaolinit (% 5-10) + Kuvars (% 5-10) + Feldspat (% <5) + Kalsit (% 30-35)" içeriklidir. Çok düşük orandaki feldspat muhtemelen plajioklaz ağırlıklıdır. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 14.90 Å değerli, düşük şiddetli, geniş ve nispeten simetriktir. Smektit bazal piki bu bölgede klorit (d₀₀₁) ile çakışır ancak, birbirlerinden desen itibariyle farklıdırlar. Klorit (d₀₀₁) piki 14.07 Å mesafe değerli, keskin-ince ve düşük şiddetlidir. Kloritin, ayrıca, 7.04 Å ve 3.52 Å pikleri de ince-keskin görünümlüdür. Tüm kaya paterninde 9.90 Å da yüksek şiddetli, keskin-ince ve 3.31 Å da orta-yüksek şiddetli, keskin-ince pikler desen itibariyle muhtemelen mika göstergesidir. İllit ile örtüşme varsa da ayırt edilemez.

Kil Fraksiyonu HK paterninde smektit bazal piki 14.90 Å mesafe değerli olup, orta şiddetli, keskin olmayan ve simetriğe yakın görünümdedir. Paternde illit-mika göstergesi olan 9.86 Å mesafe değerli, düşük şiddetli ve düşük 20 tarafında asimetrik pik bulunur. İllit-mika varlığını işaret eden bu pik ile 4.95 Å ve 3.31 Å pikleri düşük şiddetli ama keskin piklerdir. Paternde klorit-kaolinit göstergesi olan 7.00 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli pik de vardır. Eğer klorit varlığı söz konusu ise bu mineralin bazal piki (d₀₀₁) muhtemelen smektit bazal piki (d₀₀₁) ile örtüşmüştür. Tüm kaya paterninde bulunan ve Kaolinit (002)/Klorit (004) yansımasına ait 3.52 Å mesafe değerli pik ise HK paterninde 3.51 Å değerinde, belirsize yakın düşük şiddette bulunur. Numunenin HK paterninde kil dışı mineral olarak belirgin kalsit vardır. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.522 Å olarak belirlenmiştir. Tek bir pik görünümündedir. Düşük oranlı ve farklı kil-mika mineral gruplarının olması tanımlamayı sağlıksız kılmaktadır.

EG paterninde smektit bazal piki 16.77 Å değerli, orta şiddetli, nispeten simetrik ve orta keskinliktedir. Bazal seri, d₀₀₁ hariç belirsizdir. Ancak, paternde belirsize yakın yükseklikler dikkate alınırsa; d₀₀₂ için 8.7 Å ve d₀₀₃ için ise 5.5 Å mesafe değerlerinden bahsedilebilir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.5 Å ve "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.7 Å olarak düşünülebilir. Bu durumda, bu iki pikin hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri yaklaşık 5.90° olacağından, bulunan üç sonuçtan da yaklaşık % 30 illit varlığı ortaya çıkmaktadır. EG paterninde, illitmika göstergesi olabilecek 9.86 Å mesafe değerli düşük şiddetli nispeten keskin ama asimetrik pik bulunur. 4.95 Å ve 3.31 Å pikleri de çok düşük ve düşük şiddetli olarak bulunur. Numunede eğer illit varsa da çok düşük oranda ve muhtemel smektit karışık katmanlıdır. Paternde, ayrıca, 7.01 Å bölgesinde çok düşük şiddetli pik bulunur.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.86 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, orta keskinliktedir. Burada, illit+çöken smektit çakışması söz konusudur. Hatta pik

deseninden smektitin tam olarak çökmediği ve bu nedenle, burada klorit varlığının da söz konusu olabileceği düşünülür. Bu numune için ayrıca 300°C-YS paterni de alınmıştır. Bu sıcaklıkta smektit bazal yansıma (d₀₀₁) bölgesinde (14-15 Å) geniş, düsük siddetli bir yükselti halen vardır ve keskin-ince 9.82 Å pikinin altında desen oluşturur. 350 °C'deki YS paterninde 7.01 Å mesafeli, çok düşük şiddetli, asimetrik bir yükselti vardır. 550 °C'deki YS paterninde ise smektit bazal piki (d₀₀₁) bölgesinde düşük şiddetli, keskin ve 9.82 Å mesafe değerli pik bulunur ve illit olarak değerlendirilebilir. Bu pik deseninde geniş ve çok düşük şiddetli hafif bir yükselti bulunur ve bu ise tam olarak çökmemiş klorit varlığını işaret eder. 550 °C'deki YS paterninde 7.01 Å piki de görülmektedir. Neticede, bu bölgede, HK paterninde çok düşük şiddetli olarak bulunan ve klorit-kaolinit grup için düşünülen pikin 550 °C-YS paterninde de bulunması ve smektit bazal bölgesinde (d_{001}) çöken smektitten hariç olduğu düşünülen bir yükselti olması klorit varlığını düşündürür. Numunenin 800 °C'deki YS paterninde ise sadece illit-mika (muhtemelen illit) varlığı söz konusudur. Bu paternde çok düşük şiddetli 9.80 Å, 5.00 Å ve 3.31 Å pikleri bulunur. Kalsit bu sıcaklıkta bozulmuştur ve CaO (lime) olarak bulunur (2.77 ve 2.40 Å pikleri).

Sonuç olarak, PY-11b kodlu örnek, tüm kayada kil mineralleri olarak; % 30-35 oranında smektit, % 5-10 klorit ve muhtemelen % 5-10 illit içerir. Kil dışı mineral olarak düşük ve çok düşük oranlarda; mika (% 5-10), kuvars (% 5-10), feldspat (% <5) ve belirgin oranda (% 30-35) kalsit vardır. Tüm kaya paterninde smektitin bazal çizgisi geniş, düşük şiddetlidir ve klorit bazal piki ile birliktedir. Numunede smektit mineral yapısı için yaklaşık % 30 oranında I/S karışık katmandan bahsedilebilir. İllit muhtemelen karışık katmanlıdır (I/S). Kloritin, 7.06 Å (d₀₀₂) ve 3.52 Å (d₀₀₃) piklerinin durumu klorit/smektit (C/S) karışık katman açısından saf klorite yakındır ve muhtemelen numunenin kloriti karışık katman içermez.

PY-11d

PY-11d kodlu örnek (Şekil 7.7), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 20-25) + İllit-Mika (% 20-25) + Klorit-Kaolinit (% 5-10) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% <5) + Kalsit (% 30-35) + Jips (% 5-10)" içeriklidir. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 15.35 Å değerli, çok düşük şiddetli, geniş-yayvan piktir. Smektit bazal piki bu bölgede klorit (d₀₀₁) ile çakışır ancak, birbirlerinden desen itibariyle farklıdırlar. Klorit (d₀₀₁) piki 13.99 Å mesafe değerli, keskin-ince ve orta şiddetlidir. Kloritin, ayrıca, 7.02 Å (d₀₀₂) ve 3.52 Å (d₀₀₃) pikleri de ince-keskin görünümlüdür. Tüm kaya paterninde 9.90 Å'da yüksek şiddetli, keskin-ince ve 3.31 Å'da ortayüksek şiddetli, keskin-ince pikler desen itibariyle muhtemelen mika göstergesidir. İllit ile örtüşme varsa da ayırt edilemez.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.81 Å mesafe değerli olup, orta şiddetli, keskin olmayan ve simetriğe yakın görünümdedir. Pikin deseni muhtemelen klorit bazal piki ile olan örtüşmeyi gösterir. Paternde illit-mika göstergesi olan 9.82 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, keskin ve nispeten simetrik pik bulunur ve ayrıca, düşük şiddetli ama nispeten keskin 4.95 Å ve 3.31 Å pikleri vardır. Paternde klorit-kaolinit göstergesi olan 7.00 Å mesafe değerli, düşük şiddetli pik de vardır. Eğer klorit varlığı söz konusu ise bu mineralin bazal piki (d₀₀₁) muhtemelen smektit bazal piki (d₀₀₁) ile örtüşmüştür. Tüm kaya paterninde bulunan ve Kaolinit (002)/Klorit (004) yansımasına ait 3.52 Å mesafe değerli pik HK paterninde 3.51 Å değerinde, düşük şiddetli pik olarak bulunur. Numunenin HK paterninde kil dışı mineral olarak belirgin kalsit ve muhtemelen kuvars (çok düşük oranda) vardır. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninin d₀₆₀ bölgesinde, birincisi 1.522 Å-1.518 Å iki uçlu pik ve ayrıca daha düşük şiddetli 1.506 Å piki bulunmaktadır (Şekil 7.8). Düşük oranlı ve farklı kil mineral türlerinin bulunması tanımlamayı zorlaştırır, ancak smektit muhtemelen dioktahedral türdedir.

EG paterninde smektit bazal piki 16.77 Å değerli, orta şiddetli, asimetriğe yakın ve keskin olmayan görünümdedir. Bazal seri, d_{001} hariç belirsizdir. Ancak, paterndeki, yaklaşık 20: 15.90°'de (CuK_a) belirsize yakın yükseklik dikkate alınırsa; d_{003} için ise 5.5 Å mesafe değerinden bahsedilebilir. Buradan hareketle, bazal seri düzensizdir denilebilir ve smektit yapısının da karışık katman (I/S) içerdiği söylenebilir. EG paterninde, illit-mika göstergesi olabilecek 9.82 Å mesafe değerli düşük şiddetli, keskin ve simetrik pik bulunur. 4.94 Å ve 3.30 Å pikleri de düşük şiddetli olarak bulunur. Numunede eğer illit varsa da çok düşük oranda olmalıdır. Paternde, ayrıca, 6.99 Å bölgesinde düşük şiddetli, keskin ve düşük 20 tarafında asimetrik pik bulunur. Ayrıca, 13.84 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli bir pik vardır. Klorit varlığını düşündüren bu piklere (klorit-d₀₀₂ ve klorit-d₀₀₁) ilaveten 3.51 Å piki de (klorit- d₀₀₃) mevcuttur.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.90 Å mesafe değerli, düşük şiddetli ve keskindir. Burada, illit-mika+çöken smektit çakışması söz konusudur. 350 °C'deki YS paterninde 7.02 Å mesafeli, çok düşük şiddetli bir pik de vardır. 550 °C'deki YS

paterninde ise çöken smektit bazal piki (d_{001}) bölgesinde düşük şiddetli, keskin ve 9.78 Å mesafe değerli pik bulunur. Bu pik deseninde geniş ve çok düşük şiddetli hafif bir yükselti bulunur ve muhtemelen hem illit hem mika birlikte olabileceğini işaret eder. 550 °C'deki YS paterninde 6.99 Å ve hatta çok düşük şiddetli 13.77 Å pikleri de görülmektedir. Bu ikincisinin bu paternde görülüp diğer sıcaklık (350 °C) paterninde görülmemesi numune hazırlama tabletlerindeki farklılıktan olmalıdır. Neticede, bu bölgede, HK paterninde çok düşük şiddetli olarak bulunan ve kloritkaolinit grup için düşünülen pikin 550 °C-YS paterninde de bulunması ve smektit bazal bölgesinde (d_{001}) çöken smektitten hariç olduğu düşünülen bir yükselti olması klorit varlığını düşündürür. Numunenin 800 °C'deki YS paterninde ise sadece illitmika (muhtemelen illit) varlığı söz konusudur. İllit-mika piki olan 5 Å piki ise iki uçlu (5.00 Å ve 4.95 Å) şekildedir. Kalsit bu sıcaklıkta bozulmuştur ve CaO (lime) olarak bulunur (2.76 Å ve 2.39 Å pikleri).

Sonuç olarak, PY-11d kodlu numune, tüm kayada kil mineralleri olarak; % 20-25 oranında smektit, % 5-10 klorit ve muhtemelen % 5-10 illit içerir. Kil dışı mineral olarak düşük ve çok düşük oranlarda; mika (% 15-20), kuvars (% <5), feldspat (% <5), jips (% 5-10) ve belirgin oranda (% 30-35) kalsit vardır. Tüm kaya paterninde smektitin bazal çizgisi geniş ve düşük şiddetlidir ve klorit bazal piki ile birliktedir. Numunede smektit mineral yapısı için I/S karışık katmandan bahsedilebilir. İllit de muhtemelen karışık katmanlıdır (I/S). Kloritin, 7 Å (d₀₀₂) ve 3.5 Å (d₀₀₃) piklerinin durumu klorit/smektit (C/S) karışık katman açısından saf klorite yakındır ve muhtemelen numunenin kloriti karışık katman içermez.



Şekil 7.5 : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait IS-16 kodlu örnek (solda) ve IS-43 kodlu örnek (sağda) kodlu örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350°C, 550°C ve 800°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, kl: klorit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit).



Şekil 7.6 : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait CY-105 kodlu örneğin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illitmika, ze: zeolit, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit).



Şekil 7.7 : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait PY-11b kodlu örnek (solda) ve PY-11d kodlu örnek (sağda) kodlu örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (YS; 350°C, 550°C ve 800°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, kl: klorit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit).



Şekil 7.8 : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na ait IS-43 ve PY-11d kodlu örneklerin yönlenmemiş kil fraksiyonu (2Θ= 50-70°) XRD difraktogramları.

7.3 Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) Örnekleri

7.3.1 Edirne-Lalapaşa alanı örnekleri

D-56d

D-56d kodlu örnek (Şekil 7.9), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 50-55) + İllit-Mika (% 15-20) + I/S Karışık Katman (% 5-10) + Feldspat (% 15-20) + Kuvars (% 5-10)" içeriklidir. Feldspat muhtemelen iki türdür. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 14.90 Å değerli, düşük şiddetli, orta keskinlikte ve nispeten simetrik görünümdedir. Bu bölgenin yükselen 2θ tarafında; 12.12 Å mesafe değerli, çok düşük şiddetli bir yükselti (pik) bulunur ve daha sonra asimetrik bir yükselme deseni ile birlikte 9.78 Å mesafe değerli çok keskin, yüksek şiddetli pik bulunur. Muhtemelen, 12.12 Å mesafeli yükselti bir I/S karışık katman gösterir ve sonrasında 10 Å bölgesindeki desen ise hem illit hem de mika varlığını işaret eder. İllitin bu bölgedeki piki düşük 2θ tarafında belirgin asimetriktir. Paternde 3.32 Å mesafe değerli pik deseni de 10 Å pik desenine benzer (illit-mika).

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.99 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. 10 Å bölgesindeki pik düşük 20 tarafında bir omuz şeklinde asimetriktir (10.09 Å). Pikin yüksek 20 tarafı ise keskin

ve diktir (9.78 Å). Bu desen muhtemelen hem illit hem de mika varlığını işaret eder ve de buradaki illit muhtemelen I/S karışık katmanlıdır. Tüm kaya paterninin 12 Å bölgesindeki çok düşük şiddetli yükselti HK paterninde görülmez. Nihayet, HK paterninde 7.04 Å değerli, çok düşük şiddetli bir yükselti (belirsize yakın) bulunur. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d_{060} mesafe değeri 1.495 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.12). Bu değer dioktahedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 16.77 Å değerlidir, HK paternine göre daha keskindir ve simetriktir. Bazal seri şu şekildedir (Å): (001): 16.77, (002): 8.39, (003): 5.57, (004): 4.23, (005): Belirsiz, (006): Belirsiz. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri; [16.77/16.78/16.71/16.92/??] şeklinde hesaplanmıştır ve homojene yakındır. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.57 Å'dur ve bu değer % 20'nin biraz üzerinde illit varlığı gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.39 Å'dur ve bu değer ise illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.39 Å ve 5.57 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (15.89°-10.53°) ise 5.36° olup, illit varlığı göstermez. Numunenin EG paterninin 10 Å bölgesinde, düşük şiddetli, geniş, asimetrik 9.85 Å mesafe değerli bir pik ile 7.08 Å mesafe değerli belirsize yakın bir yükselti vardır.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.86 Å mesafe değerli, orta şiddetli, keskin ve yüksek 2θ tarafında kısmen asimetriktir. Bu bölge çöken smektit+illit çakışmasını gösterir. Paternde 7.08 Å değerli çok düşük bir yükselti bulunur. 550 °C'deki YS paterninde ise bazal pik 9.86 Å mesafeli olup, orta şiddetli, düşük 2θ tarafında kısmi asimetriktir. 7 Å bölgesinde pik bulunmaz. 7 Å bölgesinde 350 °C'de görülmemesi kaoliniti düşündürür.

Sonuç olarak, D-56d kodlu örnek tüm kayada kil mineralleri olarak; % 50-55 oranında dioktahedral smektit, % 5-10 oranında ve muhtemelen I/S karışık katmanlı illit ve muhtemelen, ayrıca % 5-10 oranında düzenli bir I/S karışık katman ve ayrıca % <5 oranında kaolinit içerir. Mika ayrıca bulunur (% 5-10) ve diğer kil dışı mineraller olarak feldspat (% 15-20), kuvars (% 5-10) vardır. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi keskin ve yüksek şiddetlidir. Bazal serinin özellikle ilk üç yansıması oldukça düzenlidir. S₀₀₂ ve S₀₀₃ mesafelerinin durumu bir miktar illit varlığı ("İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değerine göre % 20 civarında illit) verir. Ancak, EG-S₀₀₁' in yüksek şiddetli ve keskin oluşu (genişleme göstermemesi), asimetrinin bulunmaması, en önemli olarak S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{0}$ değeri

235

dikkate alındığında, D-56d kodlu numunedeki dioktahedral smektitin, karışık katman içermediği veya ancak çok düşük illit oranlı I/S karışık katman içerebileceği sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, numunenin illiti muhtemelen I/S karışık katmanlıdır ve numunede, ayrıca, düzenli bir I/S karışık katman faz da muhtemelen bulunur.

D-56e

D-56e kodlu örnek (Şekil 7.10), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 75-80) + İllit-Mika (% 5-10) + Klorit-Kaolinit (% <5) + Feldspat (% 5-10) + Kuvars (% <5) + Kalsit (% <5)" içeriklidir. İki tür feldspat olabilir, ancak plajioklaz ağırlıklı olduğu düşünülmüştür. Feldspat pikleri; 4.01, 3.75, 3.67, 3.24, 3.20, 3.17 Å şeklindedir. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 15.08 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. 9.90 Å'da hem keskin düşük şiddetli hem de yayvan düşük şiddetli örtüşen pikler bulunur. Bu pik alanı düşük 20 tarafında asimetriktir. Bu desen, muhtemelen hem illit hem de mika varlığını göstermektedir. Paternde ayrıca, 7.18 Å'da çok düşük şiddetli, belirsize yakın bir yayvanlık bulunur. Klorit-kaolinit ayrımı için bir veri olabilecek Kaolinit (002)/Klorit (004) yansımasına ait pik tüm kaya paterninde belirsizdir.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.99 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. Paternde 9.90 Å mesafe değerli ve düşük 2θ tarafında asimetrik yayvan, çok düşük şiddetli pik bulunur. Bu pik muhtemel illit göstergesidir ve deseni itibariyle muhtemelen smektit tür karışık katman içermektedir. Tüm kaya paterninin bu pik bölgesinde, ayrıca gözlenen keskin-ince, düşük şiddetli pik (muhtemelen mika göstergesi) HK paterninde bulunmaz. Numunenin HK paterninde kil dışı minerallere ait çizgi görülmez. Paternde ayrıca, klorit-kaolinit göstergesi olabilecek 7.14 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli, yayvan pik bulunur. Diğer taraftan, Kaolinit (002)/Klorit (004) yansımasına ait pik HK paterninde 3.56 Å mesafe değerlidir. Bu değer kaoliniti düşündürür. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.494 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.12). Tek bir pik görünümündedir. Bu değer dioktahedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 16.77 Å değerli, yüksek şiddetli, oldukça keskin ve simetriktir. Bazal seri şu şekildedir (Å): (001): 16.77, (002): 8.42, (003): 5.59, (004):

4.23, (005): 3.35, (006): 2.80. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri; [16.77/16.84/16.77/16.92/16.75/16.80] şeklinde hesaplanmıştır ve homojene yakındır. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.59 Å'dur ve % 10'dan düşük illit varlığını gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.42 Å'dur ve illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.42 Å ve 5.59 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (15.82°-10.49°) ise 5.33° olup, illit varlığı göstermez. EG paterninde 9.94 Å mesafe değerli ve düşük 20 tarafında asimetrik yayvan, çok düşük şiddetli pik bulunur. Dolayısıyla, çok düşük oranda ve muhtemel smektit karışık katmanlı illit varlığı mevcuttur. Belirsize yakın şekilde 7.12 Å mesafeli yayvan bir yükselti ayrıca vardır.

350 °C'deki YS paterninde çökme olması beklenen smektit bazal piki bölgesinde hem 9.97 Å mesafe değerli, orta-keskin ve düşük şiddetli hem de bunun yüksek 2θ tarafında bir omuzu şeklinde görülen 9.53 Å mesafe değerli yayvan düşük şiddetli pikler bulunur. Burada, çöken smektit bazal boyutu ile çökme göstermeyen illit bazal boyutu kısmen örtüşmüştür. 550 °C'deki YS paterninde ise benzer desen vardır. 9.93 Å mesafe değerli pik (İllit₀₀₁) ve yüksek 2θ tarafındaki omuz (smektit₀₀₁) birlikte tek ve yayvan bir pik görünümlüdür. 350 °C'deki YS paterninde düşük şiddetli, 7.12 Å mesafeli yayvan bir yükselti ayrıca vardır, ancak 550 °C'deki YS paterninde 7 Å bölgesinde pik bulunmaz. Bu sonuç kaoliniti düşündürür.

Sonuç olarak, D-56e kodlu örnek, tüm kayada kil mineralleri olarak; % 75-80 oranında dioktahedral smektit, illit (% <5) ve muhtemel kaolinit (% <5) içerir. Mika muhtemelen vardır ve % 5-10 düzeyindedir. Diğer mineraller olarak feldspat (% 5-10), kuvars (% <5) ve kalsit (% <5) bulunur. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi keskin ve yüksek şiddetlidir. Bazal seri düzenli sayılabilir. Bazal pik (EG-S₀₀₁) glikollu çekimde genişleme göstermemiş olup, oldukça keskin, simetrik ve yüksek şiddetlidir. S₀₀₂ ile S₀₀₃ mesafelerinin durumu % <10 illit varlığı gösterse de bu ihmal edilir bir orandır ve S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{\circ}$ değerine göre ise illit varlığı saptanmamıştır. D-56e kodlu numunenin dioktaedral smektitinin karışık katman içermediği sonucuna varılmıştır. Numune, ayrıca kil mineralleri olarak çok düşük oranda muhtemelen karışık katman (I/S) illit içerir. Nihayet, tüm kaya paterni ve kil fraksiyonu-HK ve -YS paternleri verilerinden hareketle muhtemelen kaolinit olduğu düşünülen diğer bir mineral fazı vardır ve eser orandadır.

D-56f

D-56f kodlu örnek (Şekil 7.10), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% >50) + Feldspat (% 5-10) + Kuvars (% <5) + Kalsit (% <5)" içeriklidir. Feldspat muhtemelen iki türdür (4.03, 3.74, 3.20 ve 3.18 Å). Smektit için burada verilen oranı ile uyumlu olmayan düşük pik şiddetleri mevcuttur. Numune muhtemelen yüksek amorf madde içeriklidir. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 15.44 Å değerli, orta şiddetli, keskin olamayan-kısmen geniş ve düşük 20° tarafında kısmen asimetrik görünümdedir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 15.08 Å mesafe değerli olup, orta şiddetli, geniş ve nispeten simetrik görünümdedir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz. HK paterninde kil dışı mineraller olarak çok düşük oranlarda kuvars ve feldspat bulunur. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.493 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.12). Yakın bölgesinde diğer bir pik bulunmaz. Bu değer dioktaedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 17.22 Å değerli, düşük-orta şiddetli, yayvan ve nispeten simetriktir. Bazal seri (Å); (001): 17.22, (002): 8.25, (003): 5.66, (004): 4.18 (belirsizlik vardır), (005): Belirsiz, (006): Belirsiz şeklindedir. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri; [17.22/16.50/16.98/16.72/??] olarak hesaplanmıştır ve homojen değildir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.66 Å'dur ve illit varlığı göstermez, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.25 Å'dur ve de illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.25 Å ve 5.66 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (15.62°-10.71°) ise 4.91° olup, bu değer de illit varlığı göstermez.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki belirgin değildir. Paternde sadece 9.28 Å mesafe değerli, belli belirsiz bir yükselti bulunur. Smektitin 4.45 Å piki ile kuvars ve feldspata ait düşük şiddetli pikler nispeten belirgindir. 350 °C'deki bu sonuç üzerine numunenin 300 °C ve 250 °C'de fırınlanmış YS çekimleri gerçekleştirilmiştir. 300 °C'deki YS paterninde 14 Å bölgesinde belli belirsiz bir yükselti vardır. 250 °C'deki YS paterninde ise 14-7 Å arasında geniş, çok az belirgin bir yükselti vardır. Numunenin 550°C deki YS paterninde ise 9.48 Å'da çok düşük şiddetli bir geniş yükselti bulunur. Numunenin yüksek sıcaklık (YS) davranışı beklenen smektit davranışını göstermemiştir. Bu sonucun mineral yapısından mı veya numune hazırlama hatasından mı kaynaklandığı tartışmalıdır.

Sonuç olarak, D-56f kodlu örnek tüm kayada % 50'den yüksek oranda dioktahedral smektit içeriklidir. Numunede esasen smektit dışı minerallerin toplam oranı çok düşüktür. Ancak, smektit pik şiddetlerinin durumu ve paternin genel deseni smektit yapısında muhtemel bir farklılık veya muhtemel yüksek bir amorf madde varlığı düşündürür. Bu nedenle, numunedeki smektit oranı '% >50' şeklinde ifade edilmiştir. Doğru bir tanımlama olarak, numune % 50-85 arasında smektit içerebilir. Kil dışı mineraller olarak feldspat (% 5-10), kuvars (% <5), kalsit (% <5) varlıkları bulunur. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi kısmen geniş ve orta şiddetlidir. S₀₀₁/S₀₀₂ ve S₀₀₂/S₀₀₃ mesafelerinin durumu illit varlığı göstermez. Ayrıca, EG-S₀₀₁'in genişleme göstermemesi, belirgin bir asimetrinin bulunmaması ve en önemli olarak S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 20^{\circ}$ değeri D-56f kodlu numunedeki dioktaedral smektitin karışık katman içermediğini göstermektedir.

M-71

M-71 kodlu örnek (Şekil 7.11), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 75-80) + İllit-Mika (% 5-10) + Klorit-Kaolinit (% <5) + Feldspat (% 5-10) + Kuvars (% <5) + Kristobalit (% <5)" içeriklidir. İki tür feldspat olabilir, ancak plajioklaz ağırlıklı olduğu düşünülmüştür. Belirgin feldspat pikleri; 6.39, 4.01, 3.24, 3.20, 3.17, 2.50 Å şeklindedir. 4.02 ve 2.50 Å pikleri kristobalit ile de uyumludur. Özellikle 2.50 Å piki şiddet değeri olarak feldspat ile uyumlu değildir. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d_{001}) 14.82 Å değerli, orta şiddetli, nispeten keskin ve simetrik görünümdedir. 9.90 Å'da çok düşük şiddetli, yayvan ancak yüksek 20 tarafında keskince pik (pikler) bulunur. Bu desen muhtemel illit ve mika varlıklarını düşündürür. Paternde ayrıca, 7.12 Å'da çok düşük şiddetli, belirsize yakın bir yayvanlık bulunur. Klorit-kaolinit ayrımı için bir veri olabilecek Kaolinit (002)/Klorit (004) yansımasına ait pik 3.57 Å mesafe değerlidir.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.72 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, keskin, simetrik görünümdedir. Paternde 9.86 Å mesafe değerli ve düşük 20 tarafında asimetrik, yayvan, çok düşük şiddetli pik bulunur. Bu pik muhtemel illit göstergesidir ve deseni itibariyle muhtemelen smektit tür karışık katman içermektedir. Tüm kaya paterninin bu pik bölgesinde, ayrıca gözlenen

keskin-ince, düşük şiddetli pik (muhtemelen mika göstergesi) HK paterninde bulunmaz. Numunenin HK paterninde kil dışı minerallere ait net bir çizgi görülmez, ancak muhtemelen çok düşük oranda kuvars varlığı olabilir. Paternde ayrıca, kloritkaolinit göstergesi olabilecek 7.12 Å mesafe değerli çok düşük şiddetli, yayvan pik bulunur. Diğer taraftan, Kaolinit (002)/Klorit (004) yansımasına ait pik HK paterninde 3.56 Å mesafe değerlidir. Bu değer kaoliniti düşündürür. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.499 Å olarak belirlenmiştir. Tek bir pik görünümündedir. Bu değer dioktaedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 16.77 Å değerli, yüksek şiddetli, oldukça keskin (HK paternine göre daha keskin) ve simetriktir. Bazal mesafeler (Å); (001): 16.77, (002): 8.36, (003): 5.54, (004): 4.23 (belirsizlik vardır), (005): 3.32 (belirsizlik vardır), (006): 2.79 şeklindedir. Buradan hareketle, N: [1/2/3...] için bazal seri şu şekilde hesaplanmıştır: [16.77/16.72/16.62/16.92/16.60/16.74]. Bazal serinin bu durumu homojenlik arz eder, çünkü farklı değerlerli mesafeler olan d₀₀₄ ve d₀₀₅ için paternde zaten belirsizlik vardır. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.54 Å'dur ve % 30'dan biraz düşük illit varlığın gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.36 Å'dur ve illit varlığı göstermez. Burada verilen iki pikin (8.36 Å ve 5.54 Å) hesaplanmış $\Delta 20^{\circ}$ değeri (15.97°–10.57°) ise 5.40° olup, illit varlığı göstermez. EG paterninde 9-10 Å pik bölgesinde çok düşük şiddetli, net olmayan bir yükselti bulunur. Ayrıca, çok düşük şiddetli, 7.12 Å mesafe değerli yükselti de vardır.

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 9.60 Å mesafe değerli, düşük şiddetli, yayvan ve düşük 2θ° tarafında asimetriktir. Bu bölgede çöken smektit ile muhtemelen illit çakışmış durumdadır. Çok düşük şiddetli olmasına karşın, 7.06 Å piki belirgindir. 550 °C'deki YS paterninde 7 Å bölgesinde pik bulunmaz. Bu bölgede, HK ve 350 °C-YS paternlerinde çok düşük şiddetli olarak bulunan ve klorit-kaolinit grup için düşünülen pikin 550 °C-YS paterninde olmaması kaolinit varlığını düşündürür.

Sonuç olarak, M-71 kodlu örnek, tüm kayada % 75-80 oranında dioktahedral smektit içeriklidir. Numune, kil mineralleri olarak, ayrıca, % 5-10 oranında ve muhtemelen I/S karışık katmanlı illit ile muhtemelen % <5 oranında kaolinit içerir. Kil dışı mineraller olarak feldspat (% 5-10), kuvars (% <5) ve muhtemelen mika (% <5) vardır. Tüm kaya paterninde ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi nispeten
keskin ve orta şiddetlidir. Bazal seride bir oranda düzensizlik olsa da bazal pik (EG-S₀₀₁) glikollu çekimde genişleme göstermemiş olup, oldukça keskin, simetrik ve yüksek şiddetlidir. S₀₀₂ ve S₀₀₃ mesafelerinin durumu % < 30 illit varlığı gösterse de S₀₀₂ ve S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{\circ}$ değerine göre illit varlığı saptanmamıştır. Sonuç olarak, M-71 kodlu örnekteki dioktahedral smektitin karışık katman içermediği sonucuna varılmıştır. Numune, ayrıca kil mineralleri olarak çok düşük oranda ve muhtemelen karışık katmanlı (I/S) illit içerir. Nihayet, tüm kaya paterni ve kil fraksiyonu-HK ve -YS paternleri verilerinden hareketle muhtemelen kaolinit olduğu düşünülen diğer bir mineral fazı vardır ve eser orandadır.

T-6

T-6 kodlu örnek (Şekil 7.11), tüm kaya XRD paterninde "Smektit (% 90-95) + Feldspat (% <5) + Kuvars (% <5) + Kalsit (% <5)" içeriklidir. 3.23 ve 3.17 Å pikleri muhtemelen iki tür feldspat varlığına ait olabilir. Tüm kaya paterninde smektit bazal piki (d₀₀₁) 14.84 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve simetrik görünümdedir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz.

Kil Fraksiyonu-HK paterninde smektit bazal piki 14.56 Å mesafe değerli olup, yüksek şiddetli, keskin, simetrik görünümdedir. 10 Å ve 7 Å bölgelerinde pik bulunmaz. HK paterninde kil dışı minerallere ait çizgi görülmez. Yönlenmemiş kil fraksiyonu paterninde d₀₆₀ mesafe değeri 1.498 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 7.12). Yakın bölgesinde diğer bir pik bulunmaz. Bu değer dioktahedral smektit ile uyumludur.

EG paterninde smektit bazal piki 16.03 Å değerli, yüksek şiddetli, keskin ve yüksek 20 tarafında çok hafif asimetrik görünümdedir. Bazal mesafeler (Å); (001): 16.03, (002): 8.18, (003): 5.49, (004): 4.26 (belirsizlik vardır), (005): 3.31 Å, (006): 2.77 N: [1/2/3...] şeklindedir. Dolayısıyla, için bazal seri; [16.03/16.36/16.47/17.04(?)/16.55/16.62] şeklinde hesaplanmıştır ve homojen değildir. EG paterninde "İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değeri 5.49 Å'dur ve % 8 illit varlığı gösterir, "İllit (001)/Smektit (002)" mesafe değeri ise 8.18 Å'dur ve illit varlığı göstermez (I₀₀₂/S₀₀₃ ve I₀₀₁/S₀₀₂ için % İllit Diyagramları; Reynolds, 1980). Burada verilen iki pikin (8.18 ve 5.49 Å) hesaplanmış $\Delta 2\theta^{\circ}$ değeri (16.12°-10.80°) ise 5.32° olup, illit varlığı göstermez (Moore ve Reynolds, 1997).

350 °C'deki YS paterninde smektit bazal piki 14.81 Å mesafe değerlidir. Dolayısıyla, bu derecede HK paternine göre bir değişim olmadığı anlaşılmıştır. 400 °C'deki HT paterninde ise bazal pik 9.86 Å mesafe değerlidir, düşük şiddetli ve düşük 20 tarafında kısmen asimetriktir. Dolayısıyla smektitin bazal boyutundaki çökme 400 °C'de, daha doğru bir ifade ile 350-400 °C aralığında gerçekleşmiştir.

Sonuç olarak, T-6 kodlu örnek tüm kayada % 90-95 oranında dioktahedral smektit içeriklidir. Kil dışı mineraller olarak feldspat (% <5), kuvars (% <5) ve kalsit (% <5) varlıklarından söz edilse de bunların oranları çok düşük olup, ana çizgileri XRD dedüksiyon limitleri civarındadır. Ana kil minerali olan smektitin bazal çizgisi keskin ve yüksek şiddetlidir. Bazal seride düzensizlik vardır, bazal pik (EG-S₀₀₁) az belirgin bir asimetri gösterir ve S₀₀₂ ile S₀₀₃ mesafelerinin durumu bir miktar illit varlığı ("İllit (002)/Smektit (003)" mesafe değerine göre % 38 illit varlığı) verir. EG-S₀₀₁ yüksek şiddetli, keskindir, asimetrisi belirsizdir ve de HK paternine göre genişleme göstermemiştir. BU özellikler ve ayrıca, S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{o}$ değeri dikkate alındığında T-6 kodlu örnekteki dioktaedral smektitin, karışık katman içermediği veya ancak çok düşük illit oranlı bir I/S karışık katman içerdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.9 : Pınarhisar Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait D-56d kodlu örneğin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (350°C ve 550°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, im: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat).



Şekil 7.10 : Pınarhisar Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait D-56e kodlu örnek (solda) ve D-56f kodlu örnek (sağda) kodlu örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (350°C ve 550°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit).



Şekil 7.11 : Pınarhisar Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait M-71 kodlu örnek (solda) ve T-6 kodlu örnek (sağda) kodlu örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu: havada kurutulmuş (HK), etilen glikol (EG), yüksek sıcaklık (350°C ve 550°C) X-ışınları difraktogramları (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, ku: kuvars, fd: feldspat, ka: kalsit, kt: kristobalit).



Şekil 7.12 : Pınarhisar Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait D-56d, D-56e, D-56f, M-71 ve T-kodlu örneklerin yönlenmemiş kil fraksiyonu (2Θ= 50-70°) XRD difraktogramları.

7.4 Kil Fraksiyonu XRD Çalışmalarının Genel Değerlendirilmesi

Kil fraksiyonu yapılmış örneklerin tüm kaya (TK) ve kil fraksiyonu-HK; -EG; -YS (Havada Kurutulmuş; Etilen Glikol Doyurulmuş; Yüksek Sıcaklık) XRD verileri Çizelge 7.1, 7.2a, 7.2b ve 7.3'de verilmiştir. Çizelge 7.1'de örneklerdeki kil minerallerine ait ana piklerin (14, 10 ve 7 Å pikleri) durumları verilmiş ve tablonun son iki sütununda TK, HK, EG ve YS paternlerinden hareketle belirlenen kil mineral türleri ve kil dışı mineral türleri gösterilmiştir. Sadece smektite ait XRD verileri ise Çizelge 7.2a'da örnekler bazında, Çizelge 7.2b'de ise formasyonların ve coğrafi alanların genel aralıkları bazında verilmiştir. Nihayet, örneklerin kil minerallerinde; özellikle smektitlerdeki karışık katman yorumları ise Çizelge 7.3'de özetlenmiştir.

Kil fraksiyonu yapılan örnekler genelinde ana kil minerali smektittir (Çizelge 7.1). İllit, kaolinit bazı örneklerde ve çok düşük oranda vardır. Klorit az sayıda örnekte ve düşük oranda tespit edilmiştir. Kil fraksiyonu yapılan tüm örnekler genelindeki kil dışı mineraller kuvars, feldspat, mika, kalsit, zeolit (holandit-klinoptilolit), kristobalit ve jips mineralleridir.

İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'nda smektit (dioktahedral) 5 örnek genelinde % 75-95 arasındaki orana sahiptir (Çizelge 7.1). Sadece en alt KVK kesitine ait K-62b kodlu örnekte çok düşük oranda smektit dışı kil minerali (illit ve kaolinit) bulunmuştur. Formasyonun piroklastik malzeme içerikli orta-üst kesimleri (YMR, AHM, SNK, CML kesitleri) smektit dışı kil minerali içermez. Bu çalışma alanında, kil fraksiyonu yapılan 5 örnek genelindeki kil dışı mineraller ise kuvars, feldspat, mika, kalsit, zeolit (holandit-klinoptilolit) mineralleridir (Çizelge 7.1).

İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise smektit (muhtemelen dioktahedral) içeriği ve hatta toplam kil mineral içeriği düşüktür. 5 örnek genelinde kil mineralleri olarak; % 15-35 aralığında smektit, % 0-20 aralığında klorit ve % 5-10 aralığında illit bulunur (Çizelge 7.1). Kil dışı mineraller ise kuvars, feldspat, mika, kalsit, zeolit (holandit-klinoptilolit) ve jips mineralleridir (Çizelge 7.1).

Oligosen yaşlı Pınarhisar Formasyonu örneklerinde smektit % 50-95 arasındaki oranlardadır ve ana mineral durumundadır. İllit oranı % 0-10 arasında, kaolinit oranı % 0-<5 arasındadır. Klorit bulunmaz. D-56f kodlu örnekte ayrı bir karışık katman fazı tanımlanmıştır. Kil dışı mineraller ise kuvars, feldspat, mika, kalsit ve kristobalittir. (Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1 : Örneklerin XRD verileri (14, 10, 7Å pikleri) (PF: Pınarhisar Formasyonu, İF: İslambeyli Formasyonu, E-L: Edirne-Lalapaşa Alanı, P-K: Pınarhisar-Kırklareli Alanı, HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikol Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık, KK: Karışık Katman. Verilerin Birimi: Å).

Örnek Kodu	Tüm Kaya	НК	EG	YS (350°C) (400°C)*	YS (550°C)	Kil Mineralleri (%)	Kil Dışı Mineraller (%)
M–71 PF, E-L	14.82 9.90 7.12	14.72 9.86 7.12	16.77 10 7.12	9.60 7.06		Smektit (75-80) İllit (5-10) Kaolinit (<5)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Mika (<5) Kristobalit (<5)
T–6 PF, E-L	14.84	14.64	16.03	9.86*		Smektit (90-95)	Kuvars (<5) Feldspat (<5) Kalsit (<5)
D-56f PF, E-L	15.44	15.08	17.22	9.28		Smektit (>50)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Kalsit (<5)
D-56e PF, E-L	15.08 9.90 7.18	14.99 9.90 7.14	16.77 9.94 7.12	9.97- 9.53 7.14		Smektit (75–80) İllit (<5) Kaolinit (<5)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Mika (5-10) Kalsit (<5)
D-56d PF, E-L	14.90 12.12 9.78	14.99 10.09 7.04	16.77 9.85 7.08	9.86 7.08		Smektit (50-55) İllit (5-10) KK (5-10) Kaolinit (<5)	Kuvars (5-10) Feldspat (15-20) Mika (<5)
PY-11d İF, K-P	15.35 13.99 9.90 7.02	14.81 9.82 7.00	16.77 13.84 6.99	9.90 7.02	6.99	Smektit (20-25) İllit (5-10) Klorit (5-10)	Kuvars (<5) Feldspat (<5) Mika (15-20) Kalsit (30-35) Jips (5-10)
PY-11b İF, K-P	14.90 14.07 9.90 7.04	14.90 9.86 7.00	16.77 9.86 7.01	9.86 7.01		Smektit (30-35) İllit (5-10) Klorit (5-10)	Kuvars (5-10) Feldspat (<5) Mika (5-10) Kalsit (30-35)
CY–105 İF, K-P	15.25 9.82	14.56 9.78	16.66 9.75	9.82		Smektit (30-35) İllit (<5)	Kuvars (5-10) Feldspat (10-15) Mika (10-15) Kalsit (25-30) Zeolit (h-k) (<5)
İS–16 İF, K-P	15.25 14.06 9.93 7.06	14.64 9.82 7.02	16.45 9.78 7.02	9.81 7.03		Smektit (25-30) Klorit (5-10) İllit (<5) Kaolinit (<5)	Kuvars (5-10) Feldspat (<5) Mika (10-15) Kalsit (30-35) Zeolit (h-k) (<5)
İS-43 İF, K-P	14.46 9.93 7.06	14.81 10.09 7.20	14.49 10.05 7.18	9.74 7.02	7.06	Klorit (15-20) İllit (5-10)	Kuvars (45-50) Feldspat (15-20) Mika (5-10)
C–6 İF, E-L	15.08 9.86	14.64	16.03	9.71*		Smektit (90-95)	Kuvars (<5) Feldspat (<5) Mika (<5) Kalsit (<5)

Çizelge 7.1 (devam) : Örneklerin XRD verileri (14, 10, 7Å pikleri) (PF: Pınarhisar Formasyonu, İF: İslambeyli Formasyonu, E-L: Edirne-Lalapaşa Alanı, P-K: Pınarhisar-Kırklareli Alanı, HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikol Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık, KK: Karışık Katman. Verilerin Birimi: Å).

Örnek Kodu	Tüm Kaya	НК	EG	YS (350°C) (400°C)*	YS (550°C)	Kil Mineralleri (%)	Kil Dışı Mineraller (%)
S–31 İF, E-L	14.99 9.90	14.99	16.34	9.46		Smektit (75-80)	Kuvars (<5) Feldspat (15-20) Mika (5-10)
A1-a İF, E-L	14.39 10.21	14.56	16.23	9.56		Smektit (85-90)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Mika (<5)
Y–11 İF, E-L	14.56 9.71	14.72	16.23	9.74		Smektit (80-85)	Kuvars (<5) Feldspat (10-15) Mika (<5)
K-62b İF, E-L	14.72 9.79 7.14	15.17 10.39 7.25	16.67 9.83	9.82 7.06		Smektit (75-80) İllit (<5) Kaolinit (<5)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Mika (5-10)

Kil fraksiyonu yapılan 15 örneğin 14'ü için (İS-43 kodlu örnekte smektit bulunmaz) smektite ait bazal pikin (d₀₀₁) mesafe aralıkları; tüm kaya paternlerinde: 14.36-15.44 Å, HK paternlerinde 14.56-15.17 Å, EG paternlerinde 16.03-17.22 Å ve YS paternlerinde 9.46-9.90 Å (iki örnekte belirsizlik vardır ve bu nedenle genele dahil edilmemiştir) aralıklarında bulunmuştur (Çizelge 7.2a). Yine, tüm örnekler genelindeki EG sonucu genişleme 1.35-2.14 Å arasında ve YS sonucu çökme ise 4.70-5.72 Å arasında değişim göstermiştir (Çizelge 7.2a).

Çizelge 7.2a. Kil fraksiyonu yapılmış örneklerin smektit minerali için olan tüm kaya ve kil fraksiyonları XRD verileri (HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikol Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık. Verilerin Birimi: Å).

Örnek	Tüm Kava	HK	EG	Genişlik	YS	Cökme
Kodu	•			(HK-EG)	(350/400 °C)	(HK-VS)
Itouu				(1112 120)	(550/400 C)	(1113 15)
M-71	14.82	14.72	16.77	2.05	9.60	5.12
Т-б	14.84	14.56	16.03	1.47	9.86*	4.70
D-56f	15.44	15.08	17.22	2.14	9.28	5.80
D-56e	15.08	14.99	16.77	1.78	9.97-9.53	5.02
D-56d	14.90	14.99	16.77	1.78	9.86	5.13
PY-11d	15.35	14.81	16.77	1.96	9.90	4.91
PY-11b	14.90	14.90	16.77	1.87	9.86	5.04
CY-105	15.25	14.56	16.66	2.10	9.82	4.74
İS-16	15.25	14.64	16.45	1.81	9.81	4.83
C-6	15.08	14.64	16.03	1.39	9.71*	4.93
S-31	14.99	14.99	16.34	1.35	9.46	5.53
A-1a	14.36	14.56	16.23	1.67	9.56	5.00
Y-11	14.56	14.72	16.23	1.51	9.71	5.01
K-62b	14.72	15.17	16.67	1.50	9.82	5.35

Smektitlere ait kil fraksiyonu-XRD verileri formasyon ve alanlar bazında incelendiğinde (Çizelge 7.2b); İslambeyli Formasyonunda smektit bazal mesafesi (d₀₀₁) Edirne-Lalapaşa Alanı için; tüm kaya ve HK paternlerinde 14.36-15.17 Å aralığında, sadece HK paternlerinde ise 14.56-15.17 Å aralığında bulunmuştur. Bazal pik, örneklerin birçoğu için yüksek şiddetli, simetrik ve keskindir. Bu pik değerleri ve özellikleri yüksek kristalinite dereceli Ca-smektitleri işaret eder (Brindley, 1980; Wilson, 1987). EG paternlerinde genişlemiş mesafe değer aralığı 16.03-16.67 Å'dur. Genişleme mesafe miktarı 1.35-1.67 Å arasında değişim göstermiştir. 350 veya 400 °C ısıtma sonucu bazal mesafe 9.46-9.82 Å aralığında bulunmuş ve çökme mesafesi 4.93-5.53 Å aralığında gerçekleşmiştir (Çizelge 7.2b). İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli-Pınarhisar Alanı için smektit bazal mesafesi, tüm kaya ve HK paternlerinde 14.56-15.35 Å aralığında, sadece HK paternlerinde ise 14.56-14.90 Å aralığında bulunmuştur. EG paternlerinde genişlemiş mesafe değer aralığı 16.45-16.77 Å'dur ve genişleme mesafe miktarı 1.81-2.10 Å arasındadır. 350 °C ısıtma sonucu bazal mesafe 9.81-9.90 Å aralığında bulunmuş ve çökme mesafesi 4.74-5.04 Å aralığında gerçekleşmiştir (Çizelge 7.2b). Diğer taraftan, Oligosen yaşlı Pınarhisar Formasyonu smektitlerinde ise bazal mesafeler ve değişimler ise HK: 14.72-15.08 Å; EG: 16.77-17.22 Å (Genişleme: 1.78-2.14 Å) ve YS: 9.46-9.90 Å (Çökme: 5.02-5.80 Å) şeklindedir (Çizelge 7.2b).

Çizelge 7.2b. Kil fraksiyonu yapılmış örneklerin, formasyon ve alan bazında özetlenmiş, smektit minerali için olan tüm kaya ve kil fraksiyonları XRD verileri (PF: Pınarhisar Formasyonu, İF: İslambeyli Formasyonu, E-L: Edirne-Lalapaşa Alanı, P-K: Pınarhisar-Kırklareli Alanı, HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikol Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık, Verilerin Birimi: Å).

Formasyon /Alan	Tüm Kaya	НК	EG	Genişlik (HK-EG)	YS (350-400 °C)	Çökme (HK-YS)
PF / E-L (5 örnek)	14.82-15.44	14.56-15.08	16.03-17.22	1.47-2.14	9.28-9.86	4.70-5.80
İF / K-P + E-L (9 örnek)	14.36-15.35	14.56-15.17	16.03-16.77	1.35-2.10	9.46-9.90	4.74-5.53
İF / K-P (4 örnek)	14.90-15.35	14.56-14.90	16.45-16.77	1.81-2.10	9.81-9.90	4.74-5.04
İF / E-L (5 örnek)	14.36-15.08	14.56-15.17	16.03-16.67	1.35-1.67	9.46-9.82	4.93-5.53

Bu sonuçlardan hareketle; İslambeyli Formasyonu'nun her iki alanı genelinde bazal mesafeler ve değişimler; HK: 14.56-15.17 Å; EG: 16.03-16.77 Å (Genişleme: 1.35-2.10Å) ve YS: 9.46-9.90 Å (Çökme: 4.74-5.53 Å) şeklindedir (Çizelge 7.2b). Edirne-Lalapaşa Alanı'nda smektit bazal mesafelerinde EG-HK genişlemesi formasyonun Kırklareli-Pınarhisar Alanı smektitlerine göre belirgin olarak düşüktür ve HK-YS çökmesi ise yüksektir. Bu genişleme farklılığı volkanik cam-smektit ve mineralsmektit dönüşümlerinin sonuçları açısından da yorumlanabilir. Çünkü Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinin çoğunda volkanik cam-smektit dönüşümü, Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinde ise feldspat (+mika)-smektit dönüşümü söz konusudur. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda smektit bazal mesafelerindeki genişlemenin düşüklüğü (1.35-167 Å), ayrıca bazı tartışmaları da gerektirir. Genişleme özelliğinin yapıdaki toplam yük (total charge) ve ayrıca katyonların, özellikle değişebilir katyonların türü ve pozisyonları ile ilişkili olduğuna dair görüşler vardır. Ayrıca oktahedral yükün ve de değişebilir Mg (oktahedral değil) ile K'un da genişleme üzerinde belli rollerinin olabileceğine dair görüşler vardır (Jonas ve Thomas, 1960; Harward ve Brindley, 1965). Edirne-Lalapaşa Alanı smektitlerinde bazal mesafelerin EG genişlemesi toplam yük ile ilişkili gibidir. Toplam yük azaldıkça genişleme artmıştır. Örneğin, toplam yük > 1 ise genişleme <1.5 Å bulunmuş ve toplam yük < 1 ise genişleme >1.5 Å bulunmuştur. Ancak, az sayıdaki örnek nedeniyle buradan genel bir sonuç çıkarmak doğru olmayacaktır.

Smektitlerin tüm kaya ve kil fraksiyonu-HK paternlerinde bazal pik (d₀₀₁) genellikle keskin ve yüksek şiddetlidir. Bazal seri genelde tam homojen değildir (Çizelge 7.3). EG paternlerinde bazal pik (EG-S₀₀₁) genellikle keskin ve simetriktir ve HK' ya göre genişleme göstermemiştir. Örneklerdeki "İllit₀₀₂/Smektit₀₀₃" mesafe değeri bir miktar illit varlığı (% 0-40 arasında değişen illit) vermişse de, "İllit₀₀₁/Smektit₀₀₂" mesafe değeri ve de S₀₀₂ ile S₀₀₃ yansımalarının $\Delta 2\theta^{0}$ değeri genellikle I/S türü karışık katman göstermemiştir (Çizelge 7.3). Klorit genelde bulunmaz ve varsa da düşük orandadır. İS-43 kodlu örnek smektit içermez. Bu örnekteki klorit yaklaşık % 80 klorit / % 20 smektit oranlı bir C/S karışık katman olarak tanımlanmıştır (C₀₀₂/S₀₀₂ (7.18 Å) için 90C/10S ve C₀₀₄/S₀₀: (3.51 Å) için 80C/20S). İllit her zaman düşük orandadır. Örnekler genelindeki illitlerde asimetrik bazal pik vardır ve bu nedenle örneklerdeki illitin I/S karışık katmanlı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Örnek	I002/S003 (Å) (I/S%)	I001/S002 (Å) (I/S%)	Δ2θ° [I002/S003-I001/S002] (I/S%)	Bazal seri (Å) [d001-d002-d003-d004-d005-d006]	d060(Å)
M-71	5.54	8.36	5.40	16.77-16.72-16.62-16.92-16.60-	1.499
PF, E-L	(30/70)	(-/100)	(-/100)	16.74	
T-6	5.49	8.18	5.32	16.03-16.36-16.47-17.04(?)-	1.498
PF, E-L	(40/60)	(-/100)	(-/100)	16.55-16.62	
D-56f PF, E-L	5.66 (- /100)	8.25 (-/100)	4.91 (-/100)	17.22-16.50-16.98-16.72-?-?]	1.493
D-56e	5.59	8.42	5.33	16.77-16.84-16.77-16.92-16.75-	1.494
PF, E-L	(10/90)	(-/100)	(-/100)	16.80	
D-56d PF, E-L	5.57 (20/80)	8.39 (-/100)	5.36 (-/100)	16.77-16.78-16.71-16.92-?-?	1.495
PY-11d İF, K-P	5.50 (30/70)	?	?	16.77-?-16.50(?)-?-?-?	1.522-1.506
PY-11b İF, K-P	5.50 (30/70)	8.70 (30/100)	5.90 (30/70)	16.77-17.40(?)-16.50(?)-?-?-?	1.522
CY-105 İF, K-P	5.56 (20/80)	8.34 (-/100)	5.33 (-/100)	16.66-16.68-16.68-(?)-(?)-(?)	1.506
İS-16	5.52	8.36	5.46	16.45-16.72-16.56-(?)-16.55-	1.522
İF, K-P	(30/80)	(-/100)	(-/100)	16.62	
C-6	5.49	8.20	5.35	16.03-16.40-16.47-16.60-16.60-	1.491
İF, E-L	(40/60)	(-/100)	(-/100)	16.62	
S-31	5.53	8.26	5.30	16.34-16.52-16.59-?-16.65-	1.493
İF, E-L	(30/70)	(-/100)	(-/100)	16.62	
A-1a	5.49	8.25	5.41	16.23-16.50-16.47- 16.56-16.55-	1.493
İF, E-L	(40/60)	(-/100)	(-/100)	16.68	
Y-11	5.53	8.26	5.30	16.23-16.52-16.59-16.64-16.65-	1.494
İF, E-L	(30/70)	(-/100)	(-/100)	16.68	
K-62b	5.53	8.34	5.41	16.67-16.68-16.59-16.80-16.65-	1.494
İF. E-L	(30/70)	(-/100)	(-/100)	16 74	

Çizelge 7.3 : Smektitlerde düzenlilik ve I/S karışık katman özellikleri. İllit tabakası oranları (I/S; %) Reynolds (1980) ve Moore ve Reynolds (1997) tarafından verilen tablo ve diyagramlardan hesaplanmıştır (PF: Pınarhisar Formasyonu, İF: İslambeyli Formasyonu, E-L: Edirne-Lalapaşa Alanı, P-K: Pınarhisar-Kırklareli Alanı).

8. BENTONİT MALZEME KARAKTERİZASYONU

Bentonit ismi ilk olarak Rock Creek Bölgesi'ndeki Fort Benton Formasyonu'nun (Benton Şeyli; Wyoming, USA) plastik killeri için kullanılmıştır. Bentonit esasen smektit grup ve bu grupta yer alan başlıca montmorillonit tür kil mineralini ve ayrıca kaolinit, illit, kuvars, feldspat, mika, kristobalit, piroksen gibi bazı mineralleri içermektedir (Wright, 1968; Grim and Güven, 1978; Velde, 1992; Christidis ve diğ., 1995). Bentonitler, montmorillonitteki değişebilen katyonunun cinsine göre "Nabentonit (Wyoming tip)", "Ca-bentonit (ağartma toprağı, fuller's earth)" ve "Na/Cabentonit (ara tip)" olarak sınıflandırılır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, Na₂O+K₂O/CaO+MgO oranı 1 ve daha büyükse Na-bentonit; 1-1/3 arasında ise Na/Ca-bentonit (ara tip); 1/3'den küçükse Ca-bentonit olarak adlandırılabilirler. Bentonit, ayrıca volkanik kil, sabun kili, mineral sabunu, emme killeri, baş kili, çamaşır kili, bebe toprağı, pekmez toprağı gibi isimlerle de bilinmekte ve kullanılmaktadır. Niteliklerini ve kullanım alanlarını arttırmak için bentonitler asit, soda (Na₂CO₃), polimer ve benzeri reaktiflerle reaksiyona sokularak "katkılı bentonit" veya "aktifleştirilmiş bentonit" olarak da sınıflandırılmaktadırlar. Katkı maddesinin türüne bağlı olarak ise, "sodyum aktif bentonit", "aktif ağartma toprağı" veya "polimer katkılı bentonit" olarak adlandırılırlar.

Bentonitin endüstriyel alandaki geniş kullanım alanları başlıca onun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayıdır. Bu özel fiziksel ve kimyasal karakter bentonitin yüksek yüzey alanına, yüksek katyon değişim kapasitesine ve yüksek absorpsiyon özelliğine sahip olmasının sonucudur. Bentonitler, reolojik ve absorbent özelliklerine ek olarak çok iyi plastiklik, büzülme (*shrinkage*), şişme (*swelling*), taneleri bağlayıcılık (*bonding strength*), kırılma (*failure*), yüksek kayma ve şekil değiştirmeye karşı direnç (*shear strength*), geçirmezlik (*impermeability*) ve düşük sıkıştırılabilirlilik (*low compressibilty*) özellikleri nedeniyle geniş kullanım alanlarına sahiptir (Grim, 1962; Grim ve Güven, 1978; Barrer and Tinker, 1984; Murray, 2007).

Na-bentonitler ve Ca-bentonitler arasında belirgin farklılık vardır. Na⁺ iyonları kolay hidrate olurlar ve bu nedenle negatif yüklü kil yüzeyleri ile kuvvetli bir bağ oluşturamazlar. Dolayısıyla, kil parçacığı nötralize olamaz ve süspansiyonda çökmeye karşı direnç gösterir, çökmez; diğer ifadeyle flokülasyon gerçekleşmez. Oysaki Ca⁺² iyonları kolay hidrate olamadıkları için parçacık yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlanırlar ve böylece yüzey nötralize hale gelir ve kolloidal sistem floküle olur. Bu nedenlerle; Na-bentonitler çok dispersedir, viskozdur, suda çok şişer, nem değerleri yüksektir, geçirgendir ve elektriksel iletkenlikleri büyüktür. Ca-bentonitler ise daha az dispersedir ve disperse olmuş taneleri daha kalındır, suda az şişerler, viskoziteleri düşüktür, dirençleri daha azdır, kolayca ufalanabilirler, adsorbtiftirler ve yüksek yüzey aktivite özellikleri gösterirler (Grim ve Güven, 1978; Güngör, 1981; Barrer and Tinker, 1984; Alemdar, 2001; Çinku, 2006; Murray, 2007).

Bentonitlerin tüm bu özellikleri sonucu çeşitli ve geniş kullanım/uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Bentonitler deterjan, ilaç, kozmetik, yağ, çimento, kağıt, lastik, döküm, boya, petrol, gıda, hayvan yemi, gübre, seramik, yangın söndürme sanayilerinde, inşaat mühendisliği uygulamalarında ve yapı sanayinde, suların arıtılması, atıkların yok edilmesi, nem alıcı kil, nano malzeme, kedi kumu üretimi ve diğer muhtelif alanlarda dolgu, katkı ve katalizör maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Grim, 1962; Grim ve Güven, 1978; Evinç, 1982; Odam, 1984; Ciullo, 1996; Akbulut, 1996; Harvey ve Murray, 1997; Bergaya ve diğ., 2006; Murray, 2007). Dünyada, çok önemli miktar Ca-bentonit; deterjan, seramik, kağıt, kozmetik, boya ve şarap sanayinde tüketilirken, Na-bentonitler, yaygın olarak petrol ve diğer sondaj uygulamalarında sondaj çamuru olarak kullanılmaktadırlar.

8.1 Örneklerin Tanımı

Bu çalışmada, bentonitik malzeme karakterizasyonlarını belirlemek amacıyla toplam 10 adet örnek ile çalışılmıştır. Bu örneklerin 5'i aynı lokasyondaki veya yakın stratigrafik seviyedeki bazı örneklerin ağırlıkça eş oranda karışımları olarak hazırlanmış temsili örneklerdir. Derlenen örneklerden 7'si Eosen-İslambeyli Formasyonu'na ait olup bunlar; Lalapaşa ilçesi batı-kuzeybatısından; YMR (Ör. Y-11), CML (Ör. C-6 + C-7), KVK (Ör. K-62b), Lalapaşa ilçesi güneyinden; SNK-1 (Ör. S-31 + S-32), SNK-2 (Ör. S-33 + S-37), SNK-3 (Ör. S-41) ve Lalapaşa ilçesi güneybatısından; AHM (Ör. A-1a) kodlu örneklerdir. Diğer 3 örnek ise Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait olup bunlar; Lalapaşa ilçesi doğusundan; DML (Ör. D-56a + D-56b + D-56e + D-56f), TSK-batı (Ör. T-6 + T-12) ve TSK-güney (Ör. T- 58d) kodlu örneklerdir. İslambeyli Formasyonu'na ait 3 örnek (AHM, YMR, CML kodlu örnekler) işletilmekte veya işletme aşamasında olan bentonit ocaklarından derlenmiştir.

Tüm örneklerin öğütülmüş kuru ve ıslak makro görünümleri Şekil 8.1' de verilmiştir. İki örnek (KVK ve DML kodlu örnekler) sarı-yeşil tonlarda koyu renkli, diğer sekizi ise beyazımsı bej-bej-gri tonlarda açık renklidirler (Şekil 8.1). Örneklerin tüm kaya kimyasal analiz değerleri (major oksitler), tüm kaya ve kil fraksiyonu X-ışınları kırınım (*X-Ray Diffraction*; XRD) analiz sonuçları, smektit yapısal formülleri ve taramalı elektron mikroskop (SEM) yorumları bu tez çalışmasının ilgili bölümlerinde ayrıntılı açıklanmıştır. Bu bölümde ise bu özellikler teknolojik sonuçlarla bir bütünlük oluşturması adına özet olarak verilmektedir.





Şekil 8.1 : İslambeyli ve Pınarhisar Formasyonları (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait teknolojik amaçlı seçilmiş bentonit örneklerinin öğütülmüş kuru (üstte) ve ıslak (altta) görünümleri.

8.1.1 Tüm kaya kimyasal analizleri (major oksitler)

Örneklerin tüm kaya kimyasal analizleri Bölüm 1 (1.2.2 Laboratuvar Çalışmaları)'de ayrıntılı olarak anlatılan prosedürlere göre gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar için seçilen örneklerin major oksit değerleri Çizelge 8.1'de verilmiştir. İslambeyli Formasyonu'na ait örneklerde (Çizelge 8.1'de alttan üste doğru; KVK'dan CML'ye kadar yedi örnek); SiO₂ % 47.28-64.84, Al₂O₃ % 14.49-22.07, Fe₂O₃ % 1.09-3.96, MgO % 1.89-5.08, CaO % 1.20-3.07, LOI (ateşte kayıp) % 8.73-25.37, SiO₂/Al₂O₃ oranı 2.62-4.47, Na₂O+K₂O toplamı % 0.36-5.74 aralıklarındadır.

Örneklerdeki toplam Na₂O+K₂O, kısmen smektit ile ilişkili olsa da büyük oranda feldspat ve mika kaynaklı olmalıdır ve muhtemelen iki tür feldspat (K-feldspat ve Na/Ca-feldspat) varlığını işaret eder. Bu nedenle, örnekler genelindeki Na₂O+K₂O toplamı oldukça değişkendir. Na₂O+K₂O toplamı % 0.50'den düşük örneklerin tümü yüksek smektitlidir. Buna karşın yüksek smektitli olup, Na₂O+K₂O toplamı % 1-2 aralığında olan örnekler de vardır. Lalapaşa-Sinanköy lokasyonu örnekleri (SNK kodlu üç örnek) yüksek potasyumludur ve Na₂O+K₂O toplamları da % 3.33-5.74 aralığındadır. SNK-2 kodlu örnek, ayrıca yüksek Al değerli bulunmuştur ve muhtemelen yüksek Al değeri bu örnek için açıklanan allofan bileşiminden kaynaklanmıştır.

Örnek	SiO	Al-O-	TiO	FeaOa	ΜσΟ	CaO	Na ₂ O	K20	P2OF	MnO	LOI	SiO ₂ /	Na ₂ O+ K ₂ O
OTHER	5102	111203	1102	10203	ing o	CuO	11420	1120	1203	1. mo	LUI	111203	1120
DML	59.43	18.56	0.42	2.74	2.15	1.86	1.36	2.57	0.03	0.07	10.79	3.23	3.93
TSK-güney	50.89	15.63	0.27	2.01	5.11	3.32	0.12	0.66	0.24	0.01	21.75	3.26	0.78
TSK-batı	58.40	16.39	0.21	2.25	5.93	3.38	0.05	0.18	0.01	0.00	13.20	3.56	0.23
CML	57.67	19.09	0.24	1.79	4.62	3.07	0.10	0.26	0.02	0.04	13.09	3.02	0.36
SNK-3	63.94	15.27	0.28	1.92	3.01	1.91	1.04	3.79	0.03	0.08	8.73	4.19	4.83
SNK-2	57.78	22.07	0.29	1.95	1.89	1.58	0.66	2.67	0.03	0.18	10.90	2.62	3.33
SNK-1	64.84	14.49	0.17	1.09	2.13	1.20	1.21	4.53	0.01	0.11	10.23	4.47	5.74
AHM	59.53	18.20	0.25	1.42	5.08	2.59	0.64	1.13	0.05	0.08	11.02	3.27	1.77
YMR	51.15	18.31	0.23	1.95	3.93	1.94	0.10	0.34	0.02	0.12	21.91	2.79	0.44
KVK	47.28	16.65	0.42	3.96	3.16	1.65	0.31	1.11	0.05	0.04	25.37	2.84	1.42

Çizelge 8.1 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait teknolojik amaçlı seçilmiş bentonit örneklerinin major oksit değerleri (%) (LOI: ateşte kayıp).

8.1.2 Tüm kaya ve kil fraksiyonu mineralojik bileşimleri (XRD)

XRD çalışmaları Bölüm 1 (1.2.2 Laboratuvar çalışmaları)'de ayrıntılı olarak anlatılan şartlarda gerçekleştirilmiştir. Örneklerin lokasyonları ve XRD ile belirlenen tüm kaya modal-mineralojik bileşimleri Çizelge 8.2a'da verilmiştir. Çizelge 8.2b'de ise örneklerin sadece smektitlerine ait özellikleri (smektit oranları, smektiti bazal mesafeleri ve pik desenleri) verilmiştir. Örneklerin ana minerali dioktahedral Ca-smektit olup, XRD-modal analiz yöntemiyle tahmin edilen smektit içerikleri yaklaşık % 60-95 arasında değişmektedir. Smektit bazal mesafe (d₀₀₁) değerleri 14.36-15.74 Å arasındadır ve pik desenleri SNK kodlu örnekler hariç simetrik, yüksek şiddetli ve keskindirler (Çizelge 8.2b). Örneklerin X-ışınları paternleri ise Şekil 8.2, 8.3, 8.4 ve 8.5'de görülmektedir.

Örnek	Lokasyon	XRD Modal Mineralojik Bileşim (%)
DML	Domurcalı	Smektit (% 60-65) + İllit-Mika (% 10-15) + Kaolinit-Klorit (% <5) + Kuvars (% 5-10) + Feldspat (% 10-15) + Kalsit (% <5)
TSK-güney	Taşlısekban	Smektit (% 85-90) + İllit-Mika (% <5) + Kuvars (% 5-10) + Feldspat (% <5) + Kalsit (% <5)
TSK-batı	Taşlısekban	Smektit (% 90-95) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% <5) + Kalsit (% <5)
CML	Çömlekakpınar	Smektit (% 90-95) + İllit-Mika (% <5) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% <5) + Kalsit (% <5)
SNK-3	Sinanköy	Smektit (% 70-75) + İllit-Mika (% 15-20) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% 5-10)
SNK-2	Sinanköy	Smektit (% >50) + İllit-Mika (% 5-10) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% 5-10)
SNK-1	Sinanköy	Smektit (% 75-80) + İllit-Mika (% <5) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% 15-20)
AHM	Sinanköy KB	Smektit (% 85-90) + İllit-Mika (% <5) + Kuvars (%<5) + Feldspat (% 5-10)
YMR	Yumru Tepe	Smektit (% 80-85) + İllit-Mika (% <5) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% 10- 15)
KVK	Kavak Dere	Smektit (% 75-80) + İllit-Mika (% 5-10) + Kaolinit-Klorit (% <5) + Kuvars (% <5) + Feldspat (% 5-10)

Çizelge 8.2a : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait teknolojik amaçlı seçilmiş bentonit örneklerinin tüm kaya XRD modal- mineralojik bileşimleri.

Örnek Kodu	Smektit içeriği (%)	Smektit Bazal Mesafesi (Å)	Smektiti Bazal Piki Deseni
DML	62.5	15.08	Keskin ve yüksek şiddetli
TSK-güney	87.5	14.90	Keskin ve yüksek şiddetli
TSK-batı	92.5	14.84	Keskin ve yüksek şiddetli
CML	92.5	15.08	Keskin ve yüksek şiddetli
SNK-3	72.5	14.92	Keskin ve orta şiddetli
SNK-2	60	15.74	Yayvan ve düşük şiddetli
SNK-1	77.5	14.92	Keskin ve orta şiddetli
AHM	87.5	14.36	Keskin ve yüksek şiddetli
YMR	82.5	14.56	Keskin ve yüksek şiddetli
KVK	77.5	14.72	Keskin ve yüksek şiddetli

Çizelge 8.2b : Edirne-Lalapaşa Alanı bentonit örneklerinin (tüm kaya) smektit oranları, smektit bazal mesafeleri ve bazal pik desenleri.

Diğer taraftan, örneklerden kil fraksiyon çalışmaları yapılmış olan yedisi için tüm kaya ve kil fraksiyonu XRD verileri, kil minerallerinin d(001) bazal mesafeleri (Å) ayrıca Çizelge 8.3'de özetlenmiştir. Çizelge 8.3'de verilen XRD-kil fraksiyonu verileri için (HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikolle Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık) kullanılan yöntemler Bölüm 7'de (Kil Fraksiyonu XRD Analizleri) ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Tüm kaya ve kil fraksiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, birçok örnek için smektit dışı kil minerali bulunmadığı, bazı örneklerde ise çok düşük oranlarda illit, kaolinit ve karışık katman kil mineralleri bulunduğu anlaşılmıştır (Çizelge 8.2a ve 8.3). Örnekler genelindeki kil dışı mineraller ise kuvars, feldspat, mika ve kalsit mineralleridir.

Örneklerin birçokları için smektitlere ait bazal pik değerleri ve pik desenleri yüksek kristalinite dereceli Ca-smektitleri işaret eder (Brindley, 1980; Wilson, 1987). Bazı XRD verilerine göre [İllit₀₀₂/Smektit₀₀₃ mesafe değeri], smektitlerin % 10-40 oranında I/S türü karışık katman gösterdiği, ancak diğer bazı XRD verilerine göre [İllit₀₀₁/Smektit₀₀₂ mesafe değeri ve $\Delta 2\theta^{o}$] ise smektitlerin karışık katman içermediği anlaşılmıştır (Reynolds, 1980; Moore ve Reynolds, 1997). Ancak, SNK kodlu örneklerde smektit bazal mesafesi, önemli bir kil dışı mineral varlığı olmamasına rağmen diğer örneklere nazaran daha düşük şiddetli ve yayvandır (Şekil 8.3).



Şekil 8.2 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait KVK ve YMR kodlu örneklerin X-ışınları paternleri (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: kloritkaolinit, fd: feldspat, ku: kuvars).



Şekil 8.3 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait SNK-1, SNK-2 ve SNK-3 kodlu örneklerin X-ışınları paternleri (sm: smektit, i-m: illit-mika, fd: feldspat, ku: kuvars).



Şekil 8.4 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait AHM ve CML kodlu örneklerin X-ışınları paternleri (sm: smektit, i-m: illit-mika, fd: feldspat, ku: kuvars, ka: kalsit).



Şekil 8.5 : Pınarhisar Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait DML, TSK-batı ve TSK-güney kodlu örneklerin X-ışınları paternleri (sm: smektit, i-m: illit-mika, k-k: klorit-kaolinit, fd: feldspat, ku: kuvars, ka: kalsit).

Örnek Kodu	Tüm Kaya	AD	EG	HT (350°C) (400°C)	Kil Mineralleri (%)	Kil Dışı Mineraller (%)
DML	15.08 9.90 7.18	14.46 9.91 7.14	15.92 9.78 7.03	9.98 7.22*	Smektit (60-65) İllit (10-15) Kaolinit (<5)	Kuvars (5-10) Feldspat (10-15) Kalsit (<5)
TSK-güney	14.90 9.85	14.44	15.63	9.94	Smektit (85-90)	Kuvars (5-10) Feldspat (<5) Mika (<5) Kalsit (<5)
TSK-batı	14.84	14.64	16.03	9.86	Smektit (90-95)	Kuvars (<5) Feldspat (<5) Kalsit (<5)
CML	15.08 9.86	14.64	16.03	9.71	Smektit (90-95)	Kuvars (<5) Feldspat (<5) Mika (<5) Kalsit (<5)
SNK-3	14.92 9.85	14.24 9.80	16.54 9.85	9.71	Smektit (70-75) İllit (<5)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Mika (10-15)
SNK-1	14.92 9.85	14.21 9.85	17.22 10.11	9.56	Smektit (75-80) İllit (<5)	Kuvars (<5) Feldspat (15-20)
АНМ	14.36 10.22	14.56	16.23	10.88	Smektit (85-90)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Mika (<5)
YMR	14.56 9.71	14.72	16.23	9.74	Smektit (80-85)	Kuvars (<5) Feldspat (10-15) Mika (<5)
KVK	14.72 9.79 7.14	15.17 10.39 7.25	16.67 9.83	9.82 7.06*	Smektit (75-80) İllit (<5) Kaolinit (<5)	Kuvars (<5) Feldspat (5-10) Mika (5-10)

Çizelge 8.3 : Teknolojik amaçlı seçilmiş bentonit örneklerinin yedisi için tüm kaya ve kil fraksiyonlarına ait XRD verileri; 14, 10 ve 7Å piklerine ait veriler (HK: Havada Kurutulmuş, EG: Etilen Glikolle Doyurulmuş, YS: Yüksek Sıcaklık. Verilerin Birimi: Å, *: 550 °C'de görülmedi).

8.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (*Scanning Electron Microscope*; SEM) çalışmaları Bölüm 1 (1.2.2 Laboratuvar çalışmaları)'de detaylı olarak anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Teknolojik deneyler için seçilmiş örneklerden sekizine ait SEM görünümleri Şekil 8.6'da verilmiştir.

Tüm örnekler genelinde ana mineral konumunda bulunan smektitler yaprak (*flake*) şeklinde oluşum gösterirler ve yaprak uçlarının kenar uzunlukları genelde 0.5-4 μm arasındadır. Bu yaprakların birlikteliği tabakalar şeklinde, bal peteği (*honeycomb*),

mısır gevreği (cornflake), sünger (sponge), gül buketi benzeri (rose-like) morfolojilerde gözlenmiştir.





KVK örneğinde feldspat-smektit dönüşümü belirgin olup özellikle feldspat tanelerinde çoğu zaman morfoloji korunmuş ancak psödomorfik olarak smektite dönüşüm gerçekleşmiştir. Diğer örneklerde volkanik cam-smektit dönüşümü oldukça yaygındır ve ayrıca bu örneklerin bazılarında feldspat-smektit ve hatta mika-smektit dönüşümleri de saptanmıştır.

8.1.4 Smektit yapısal formülleri

Teknolojik deneylerde kullanılan örneklerin bazıları için kil fraksiyonu kimyasal analizlerinden elde edilen smektit yapısal formülleri ve yük dağılımları Çizelge 8.4'de verilmiştir. Temsili teknolojik örnek birden fazla noktasal örneğin karışımı ise çizelgede o örnek için verilen değerler "muhtemel yaklaşım" olarak tanımlanabilir. Kimyasal analizi bulunmasına karşın, SNK-2 kodlu teknolojik örnek için yapısal formül verilememiştir. Bunun nedeni, bu örneğin kil fraksiyonu analizinden hesaplanarak bulunan smektit yapısal formülünde tetrahedral alanın yüksek değerli bulunmasıdır.

Çizelge 8.4 : Teknolojik amaçlı örneklerin bazılarına ait kil fraksiyonlarının kimyasından hareketle 22 (O) bazında hesaplanmış smektit yapısal formülleri. Oktahedral Al toplam tetrahedral katyon değerinden (8.00) kalan Al'dur ve değişebilir Mg ise toplam oktahedral katyon değerinden (4.10) kalan Mg'dur (Grim ve Güven, 1978) (T: Tetrahedral yük; O: Oktahedral yük; T+O: Toplam yük; TA: Tabakalar arası yük; X_T/X_O: Tetrahedral yük/Oktahedral yük).

Örnek	Yapısal Formül	Т	0	T+O	ТА	X _T /X ₀
DML	$\begin{array}{l} (Si_{7.98}Al_{0.02})(Al_{2.95}Fe_{0.32}Mg_{0.57})\\ (Ca_{0.32}K_{0.28}Na_{0.16}) \end{array}$	0.02	1.05	1.07	1.08	0.02
TSK-güney	$\begin{array}{l} (Si_{7.76}Al_{0.24})(Al_{2.65}Fe_{0.33}Mg_{0.92})\\ (Ca_{0.67}K_{0.10}Na_{0.03}) \end{array}$	0.24	1.22	1.46	1.51	0.19
TSK-batı	$\begin{array}{l} (Si_{7.91}Al_{0.09})(Al_{2.65}Fe_{0.21}Mg_{1.24})\\ (K_{0.02}Na_{0.02}Ca_{0.47}Mg_{0.02}) \end{array}$	0.09	0.94	1.03	1.02	0.10
CML	(Si7.80 Al0.20) (Al2.92 Fe0.22 Mg0.85) (K0.04 Na0.02 Ca0.50)	0.20	0.88	1.08	1.06	0.23
SNK-3	$\begin{array}{l} (Si_{7.93} \; Al_{0.07}) \; (Al_{2.79} \; Fe_{0.30} \; Mg_{0.69}) \\ (Ca_{0.45} \; K_{0.37} \; Na_{0.16}) \end{array}$	0.07	1.35	1.42	1.43	0.05
SNK-1	(Si7.97 Al _{0.03}) (Al _{2.86} Fe _{0.24} Mg _{0.75}) (Ca _{0.41} K _{0.29} Na _{0.14})	0.03	1.20	1.23	1.25	0.03
AHM	(Si _{7.93} Al _{0.07}) (Al _{2.84} Fe _{0.19} Mg _{1.07}) (K _{0.04} Na _{0.03} Ca _{0.37} Mg _{0.01})	0.07	0.77	0.84	0.83	0.09
YMR	$\begin{array}{l} (Si_{7.75} \; Al_{0.25}) \; (Al_{3.00} Fe_{0.26} Mg_{0.84}) \\ (K_{0.05} Na_{0.02} Ca_{0.35}) \end{array}$	0.25	0.54	0.79	0.77	0.46
KVK	(Si _{7.63} Al _{0.37}) (Al _{2.69} Fe _{0.63} Mg _{0.71}) (K _{0.26} Na _{0.09} Ca _{0.32})	0.37	0.62	0.99	0.99	0.60

Örneklerdeki tetrahedral yük 0.02-0.37 arasında değişir. Eosen-İslambeyli Formasyonu kendi içinde düşünüldüğünde, tetrahedral yük formasyonun üst seviyelerine doğru bir azalma göstermektedir. Örnekler genelindeki oktahedral yük 0.54-1.35 arasında ve tabakalar arası yük 0.77-1.51 arasındadır ve bu yükler de Eosen-İslambeyli Formasyonu için üst seviyelere doğru artış gösterir. Katyonlar ise oktahedral alanda Al (2.65-3.00), Fe (0.19-0.63), Mg (0.57-1.24) ve tabakalar arası alanda K (0.02-0.37), Na (0.02-0.16), Ca (0.32-0.67) şeklindedir (Çizelge 8.4). Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun alt seviyesi ile orta-üst seviyeleri arasında smektit kimyası açısından farklılıklar vardır ve bu husus ilgili bölümlerde tartışılmıştır.

8.1.5 Diferansiyel termik analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA)

İslambeyli ve Pınarhisar formasyonlarının özellikle yüksek smektitli bazı örneklerinde diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA) Bölüm 1 (1.2.2 Laboratuvar çalışmaları)'de ayrıntılı olarak açıklanan şartlarda yapılmıştır.

AHM kodlu temsili örnek İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan alınmış piroklastik tüf seviyesine aittir ve mineralojik bileşim olarak (XRD) "smektit (% 85-90) + illit-mika (% <5) + kuvars (% <5) + feldspat (% 5-10)" içermektedir (Çizelge 8.2a). Bu örneğin illit-mika grup minerali kil fraksiyonu çalışmalarından mika olarak belirlenmiştir. Dioktahedral smektit ana kil mineralidir ve hemen tümüyle volkanik camın dönüşümü sonucu oluşmuştur. Bu nedenle, örneğin DTA ve TGA eğrileri büyük ölçüde dioktahedral smektiti temsil edecektir (Şekil 8.7).

Smektitlerde adsorbe suyun düşük sıcaklıkta (100-200 °C) ve yapısal suyun (hidroksil) ise 450-500 °C aralığında başlayarak 600-750 °C arasında tamamlanan bir şekilde kaybedildiği, 800-900 °C arasında ise kristal yapının yıkıldığı ve yeni faz dönüşümlerinin (mullit, kristobalit, kordiyerit) meydana geldiği bilinmektedir (Grim, 1968; Parker, 1988). AHM kodlu örneğin DTA eğrisinde (Şekil 8.7) yaklaşık 100 °C'de uç veren ana endotermik pik gevşek bağlı tabakalar arası suyun çıkışı ile ilişkilidir. Smektitlerin DTA çalışmaları üzerine, Velde (1992) tarafından açıklanan sonuçlara göre; tabakalar arası su 120 °C'nin altında, eğer yapıda zeolitik su varsa, bu su ise bu sıcaklığın biraz üzerinde ve kristalin su ise 500 °C'nin üzerinde kaybedilmektedir. AHM örneğinde ilk ana endotermik pik yaklaşık 150 °C'de bir

omuz vermiştir ve bu sonuç, muhtemelen farklı bağlı su moleküllerinin bulunmasından kaynaklanmış olup, tabakalar arası suyun ikinci aşama çıkışını gösterir. Smektitlerde 105°C-390 °C arasındaki su alımının ve kaybının değişebilir katyonların bileşimleri ile yakın ilişkili olduğu, bu aralıktaki dehidrasyon piklerinin yerlerinin oldukça değişken olabildiği ve de bu özelliğin bentonitlerin ticari ve endüstriyel uygulamalarını büyük oranda etkilediği vurgulanmıştır (Greene-Kelly, 1957; Weir ve Greene-Kelly, 1962; Grim, 1968; Parker, 1988; Post ve diğ., 1997). Çalışmacılara göre, eğer değişebilir katyonlar Ca ve Mg ise dehidrasyon 150 °C civarında ve hatta daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. AHM örneğinin DTA eğrisinde 650 °C civarındaki endotermik pik ise smektitlerdeki kristal suyun çıkışını/hidroksil uzaklaşmasını (dehidroksilasyon) işaret etmektedir. 900-1000 °C arasındaki yine küçük endotermik-ekzotermik pikler de muhtemelen faz dönüşümü ve yapı yıkılmasını ifade ederler. AHM kodlu örneğin TGA eğrisinde (Şekil 8.7) 200 °C' ye kadar hızlı bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 200 °C' deki kayıp yaklaşık % 13'dür. Daha sonra, yaklaşık 200-600 °C arasında önemli bir kayıp olmamıştır ve bu geniş sıcaklık aralığında yaklaşık % 2.5 kayıp meydana gelmiştir. Nihayet, yaklaşık 600-700 °C arasında da yaklaşık % 2.5 ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. AHM kodlu örneğin TGA eğrisinden hesaplanan 1000 °C'deki toplam ağırlık kaybı % 17.63'dır.

İslambeyli Formasyonu'nun % 80 üzerindeki smektit içerikli örneklerinde (KVK ve YMR) DTA ve TGA eğrileri Şekil 8.7'de verilenle oldukça benzerdir. İlk endotermik pik ucu bazı örneklerde 10-20 °C'lik farklılık gösterir. Bu pikin yaklaşık 150 °C'deki omuzu yine vardır. Kayıp kademeleri ve oranları yine benzerdir. Pınarhisar Formasyonu'na ait TSK-batı kodlu örnek yine yüksek smektit içeriklidir (% 90-95) ve smektit dışı mineral tür oranları da AHM kodlu örneğe benzer ve TSK-batı kodlu örneğin DTA, TGA eğrileri de AHM kodlu örneğe benzemektedir (Şekil 8.8).



Şekil 8.7 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait AHM kodlu örneğin diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA) eğrileri. TGA eğrisinden hesaplanan toplam ağırlık kaybı % 17.63'dür. Ana kayıp yaklaşık 200 °C'de gerçekleşmiştir (%13).



Şekil 8.8 : Pınarhisar Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait yüksek smektitli TSK-batı kodlu örneğin diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA) eğrileri.

8.1.6 Tane boyut dağılımı

Tane boyut analizleri için 1 g tartılan örneklerin, 100 ml distile suyun içerisinde manyetik karıştırıcı ile malzemenin dağılımını sağlamak üzere 30 dk karıştırılmasından sonra ölçümleri alınmıştır. Örneklerin tane boyut ölçümleri, lazer kırınım yöntemiyle çalışan Malvern Mastersizer 2000 marka tane boyut ölçüm cihazı

kullanılarak 0.02-2000 µm ölçüm aralığında, 2000 rpm hızında ve saf su ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.9). Malzeme türü kil olduğundan dolayı ölçümler sırasında kısa süreli (20 sn) ultrasonik işlem uygulanarak dağıtma sağlanmıştır. Malzeme eklentisinden sonra, cihazın üstünde kurulu olan yazılımla 10'ar saniye aralıklarla üç ölçüm alınarak bu ölçümlerin ortalama değerleri belirlenmiştir.

Analiz sonucunda, örneklerdeki tanelerin hacim ve yüzey cinsinden boyut dağılım yüzdeleri tespit edilmiş ve tane boyut dağılım grafikleri elde edilmiştir (Şekil 8.10, 8.11 ve 8.12). Ayrıca, % 10 [d(0.1)], % 50 [d(0.5)] ve % 90 [d(0.9)] oranındaki malzemenin tane boyutları (μ m) ve özgül yüzey alanı değerleri (m²/g) de Çizelge 8.5'de verilmiştir.



Şekil 8.9 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin tane boyu dağılımları için kullanılan Malvern Mastersizer 2000 marka tane boyu ölçüm cihazı.

Eosen-İslambeyli Formasyonu'na ait örneklerin tane boyutlarının birbirine yakın bir dağılım sergiledikleri, ancak, formasyonun en üst seviye örneklerinin (SNK-3 ve CML kodlu örnekler) alt ve orta kısım örneklerine nazaran daha büyük boyutlu tanelerden oluştuğu belirlenmiştir. Bu iki örnek haricinde, örnekler genelinde tanelerin % 10'unun 2.611-2.997 µm, % 50'sinin 10.913-15.458 µm ve % 90'ının 35.219-53.863 µm boyutları arasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 8.5). SNK-3 kodlu örnekte tanelerin % 10'unun 5.031 µm, % 50'sinin 45.781 µm ve % 90'ının 194.343 µm altında, CML kodlu örnekte ise tanelerin % 10'unun 3.578 µm, % 50'sinin 23.030 µm ve % 90'ının 74.437 µm altında olduğu tespit edilmiştir.

Örnek No	Özgül Yüzey Alanı (m²/g)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)
DML	1.130	2.162	12.092	85.419
TSK-güney	0.927	2.899	13.149	36.801
TSK-batı	0.808	3.191	16.693	48.841
CML	0.698	3.578	23.030	74.437
SNK-3	0.504	5.031	45.781	194.343
SNK-2	1.030	2.994	10.913	35.219
SNK-1	1.000	2.611	12.586	53.863
AHM	0.966	2.770	12.026	39.821
YMR	0.864	2.997	15.458	47.406
KVK	0.965	2.934	12.553	35.913

Çizelge 8.5 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin % 10, % 50 ve % 90 oranındaki malzemelerinin tane boyut üst sınırları.

Örnekler genelindeki özgül yüzey alanları 0.504-1.130 m²/g arasında değişim göstermiştir ve az sayıdaki örnek hariç tutulursa özgül yüzey alanları ile tane boyutu arasında negatif bir ilişkiden söz edilebilir. SNK-3 kodlu örnek tüm örnekler arasında iri boyutlu tane oranı en yüksek olandır ve bu örneğin özgül yüzey alanı ise diğerlerine göre en düşük olanıdır (0.504 m²/g). Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait örneklerde (DML, TSK-güney ve TSK-batı kodlu örnekler) tanelerin % 10'u 2.162-3.191 μ m, % 50'si 12.092-16.693 μ m ve % 90'ı 36.801-85.419 μ m boyut aralığında değişmektedir. İri tane boyutlu DML kodlu örneğin, yüksek özgül yüzey alanı ise muhtemelen Oligosen birimlerdeki smektitlerin ve yanısıra bileşimde bulunan diğer kil minerallerinin (illit ve kaolinit) yapısı ile ilişkili olabilir.



Şekil 8.10 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait KVK, YMR ve AHM kodlu örneklerin tane boyut dağılımları.



Şekil 8.11 : İslambeyli Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait SNK-1, SNK-2, SNK-3 ve CML kodlu örneklerin tane boyut dağılımları.



Şekil 8.12 : Pınarhisar Formasyonu (Edirne-Lalapaşa Alanı)'na ait TSK-batı, TSKgüney ve DML kodlu örneklerin tane boyut dağılımları.

8.2 Bentonit Örneklerinde Teknolojik Deney Sonuçları

Edirne-Lalapaşa Alanı bentonit örneklerinde malzeme karakterizasyonlarını belirlemek için pH tayini, şişme indeksi (SI), su emme kapasitesi, yağ emme kapasitesi, jelleşme katsayısı, kolloidal yetenek tayini, filtrasyon (süzme), viskozite (süspansiyon), katyon değiştirme kapasitesi (KDK), yüzey alanı (BET) ve zeta potansiyeli ölçümleri uygulanmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar ilgili konu başlıkları altında çizelgeler ve grafikler yardımıyla sunulmuştur. Tüm deneyler İTÜ, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği ile Jeoloji Mühendisliği Bölümleri laboratuarlarında ve İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Biomalzeme Araştırma ve Karakterizasyonu Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Deneyler süresince Retsch RS 200 marka öğütme cihazı, 124 g kapasiteli, % 0,01 nem ve 0,001 g hassasiyetli Precisa XM60 marka UV nem tayin cihazı ve 220 g kapasiteli, +/- 0.0001 g hassasiyetindeki Precisa XB220A marka elektronik hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 8.13). Tüm deneylerde kullanılan toplam 10 adet örnek öğütme cihazında 100 mikronluk elekten geçecek şekilde öğütülmüş ve öğütülen örnekler UV nem tayin cihazında 105 +/- 5 °C sıcaklıkta sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur.

Örneklerin UV nem tayin cihazı kullanılarak üçer kez alınan değerlerin ortalama nem içerikleri Çizelge 8.6'da ve piknometre yardımıyla ikişer kez alınan ortalama yoğunluk değerleri ise Çizelge 8.7'de verilmiştir. Ayrıca, örneklerin, Eltra CS 580 marka karbon-kükürt cihazında belirlenen karbon ile kükürt değerleri de Çizelge 8.8'de görülmektedir.



Şekil 8.13 : Deneyler sırasında kullanılan ekipmanlar. a: bilezikli öğütme cihazı, b: nem tayin cihazı, c: elektronik hassas tartı.

Örnek No	Nem İçeriği
	(%)
DML	3.76
TSK-güney	12.85
TSK-batı	20.41
CML	12.02
SNK-3	4.63
SNK-2	6.92
SNK-1	2.93
AHM	7.29
YMR	11.21
KVK	11.30

Cizelge 8.6 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin ortalama nem içerikleri.

Örneklerin nem içerikleri (% 2.93-20.41) smektit oranları ile doğru bir ilişki göstermektedir. Halen işletilen veya işletme aşamasında olan bentonit ocaklarına ait örneklerde (CML, AHM, YMR kodlu örnekler) nem içerikleri yaklaşık % 7-12 aralığındadır (Çizelge 8.6). Lalapaşa-Sinanköy lokasyonundan derlenen SNK kodlu örneklerde nem içerikleri en düşük olanlardır (yaklaşık % 3-7). Yüksek smektitli (% 90-95) Oligosen Pınarhisar Formasyonu'na ait TSK-batı örneğinde ise en yüksek nem içeriği saptanmıştır (% 20.41).

Örnek No	Yoğunluk (g/cm ³)
DML	2.29
TSK-güney	2.35
TSK-batı	2.06
CML	2.72
SNK-3	3.02
SNK-2	3.42
SNK-1	3.03
AHM	2.42
YMR	2.88
KVK	2.48

Çizelge 8.7 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin ortalama yoğunluk değerleri.

Örneklerin yoğunluk değerleri 2.06-3.42 g/cm³ aralığındadır ve kil mineral oranındaki artışa paralel yoğunluk düşmekte, diğer bakış açısıyla kil dışı mineral oranında artışa paralel olarak ise yoğunluk artmaktadır. Lalapaşa-Sinanköy lokasyonundan derlenen SNK kodlu örneklerde en yüksek yoğunluk değerleri (3.02-

3.42 g/cm³) saptanmıştır (Çizelge 8.7). En düşük yoğunluktaki örnek ise Oligosen Pınarhisar Formasyonu'na ait TSK-batı kodlu örnektir (2.06 g/cm³).

Örnek No	Karbon Miktarı (%)	Kükürt Miktarı (%)		
DML	0.0848	0.0346		
TSK-güney	0.3907	0.1289		
TSK-batı	0.1266	0.1644		
CML	0.1497	0.1242		
SNK-3	0.1909	0.0283		
SNK-2	0.2059	0.0866		
SNK-1	0.0921	0.0405		
AHM	0.1551	0.0739		
YMR	0.1257	0.1506		
KVK	0.0863	0.1050		

Çizelge 8.8 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin C ve S miktarları (%).

Kükürt değerleri İslambeyli ve Pınarhisar Formasyonları için % 0.03-0.16 mertebesindedir (Çizelge 8.8). Kükürt değerlerinin örneklerdeki smektit içerikleri ile doğru ilişkili olduğu görülmektedir. SNK kodlu örneklerde (Lalapaşa-Sinanköy lokasyonu) düşük kükürt saptanmıştır. Karbon değerleri olarak, formasyonlar genelinde % 0.08-0.39 mertebesinde bir aralık söz konusudur ve yanal değişimlere karşın İslambeyli Formasyonu'nun alt seviyelerinden üste doğru bir artış olduğu da söylenebilir (Çizelge 8.8).

8.2.1 pH tayini

Sulu çözeltilerde hidrojen iyonu aktivitesi çok önemli bir rol oynar. pH bir çözeltideki hidrojen iyon konsantrasyonunun negatif logaritmasıdır. Bentonit süspansiyonlarının pH'ı zamana bağlı olarak değişim göstermektedir. Ölçülen başlangıç pH değeri düşük iken belirli bir zamandan sonra hızla yükselebilmekte ve sabitlenmektedir. Süspansiyonun pH'ının bu hızlı yükselişinin sebebi sudaki H⁺ iyonlarının negatif yüklü smektit yüzeyleri tarafından hızla adsorblanması ile açıklanır (Fil ve diğ., 2014). Diğer bir ifadeyle, H⁺ iyonlarının smektit birim hücresindeki bazı katyonlarla yer değiştirmesi sonucu süspansiyon içerisindeki H⁺ iyonlarının tüketilmesi söz konusudur. Buna karşılık, yüksek başlangıç pH'ı zamana bağlı olarak düşüş gösterebilir ve bu düşüş ise pozitif yüklü smektit yüzeyleri tarafından OH⁻ iyonlarının adsorplanması ile ifade edilir (Fil ve diğ., 2014).

Bentonit süspansiyonlarının pH'ı üzerinde karbonat varlığının etkisi Kaufhold ve diğ. (2008) tarafında rapor edilmiştir ve çok az oranda karbonat varlığında bile pH belirgin oranda artmaktadır. Değişebilir katyonların cinsi de (özellikle Na⁺ ve Ca⁺²) süspansiyonların pH'ını belirlemektedir. Smektitlerde Ca⁺²'un Na⁺ yerine geçmesiyle pH değerinin yükselebildiği ve bunun da Ca⁺² iyonlarının hidrolizi sonucu meydana geldiği rapor edilmiştir (Kaufhold ve diğ., 2008).

Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinin pH değerlerini belirlemek için Türk Standartları Enstitüsü'nün TS 5360 (1987) no'lu standardı uygulanmıştır. Öncelikle, 100 mikron altı öğütülmüş olan örnekler 105 °C'de UV nem tayin cihazında nemleri giderilerek kurutulmuştur. Kuruyan ve hassas terazide % 6 pülpte katı oranına (PKO) göre 6,4 +/- 0,01 g olarak tartılan örnek, dereceli bir behere konulmuş ve üzerine 100 ml deiyonize su (pH= 6) ilave edilerek, dijital pH metreli, Schott marka TitroLine easy model cihazın manyetik karıştırıcı standı üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 8.14). Karışmakta olan süspansiyonun pH ölçümleri 25 °C'de, dijital pH metre ile 1 sn-120 dk zaman aralığında gerçekleştirilmiş ve zamana bağlı ölçülen değerler dijital ekrandan okunarak kaydedilmiştir. Bu işlem her bir örnek için ayrı ayrı ve her örnek öncesi pH metre kalibre edilerek (pH=7 ile pH=4 solüsyonları yardımıyla) tekrarlanmıştır. Örneklerin pH ölçüm değerleri Çizelge 8.9'de verilmiştir.



Şekil 8.14 : Schott marka TitrolLine easy model cihaza ait manyetik karıştırıcı ve dijital pH metre.

Zaman	KVK	YMR	AHM	SNK-1	SNK-2	SNK-3	CML	TSK-batı	TSK-güney	DML
1.sn	6.91	8.02	8.42	8.06	8.48	7.13	7.96	8.40	8.33	8.68
5.sn	7.72	8.13	8.48	8.11	8.32	7.18	8.26	8.47	8.34	8.68
10.sn	7.78	8.27	8.48	8.37	8.27	7.33	8.31	8.57	8.35	8.67
20.sn	7.81	8.35	8.53	8.48	8.32	7.64	8.31	8.47	8.35	8.66
30.sn	7.83	8.35	8.53	8.59	8.37	7.84	8.31	8.41	8.35	8.65
1.dk	7.85	8.40	8.58	8.69	8.42	8.29	8.31	8.36	8.31	8.65
2.dk	7.88	8.46	8.58	8.75	8.52	8.39	8.31	8.31	8.31	8.63
5.dk	7.96	8.44	8.62	8.75	8.57	8.39	8.31	8.27	8.48	8.60
10.dk	7.99	8.33	8.56	8.74	8,62	8.38	8.31	8.25	8.51	8.56
20.dk	7.98	8.20	8.53	8.73	8,60	8.28	8.26	8.49	8.43	8.54
30.dk	7.94	8.16	8.51	8.70	8,60	8.24	8.26	8.51	8.37	8.51
40.dk	7.85	8.07	8.41	8.68	8,59	8.26	8.27	8.53	8.32	8.49
50.dk	7.80	8.02	8.36	8.65	8,58	8.18	8.23	8.53	8.30	8.48
60.dk	7.74	8.01	8.34	8.58	8,57	8.13	8.20	8.52	8.26	8.46
70.dk	7.68	7.89	8.30	8.56	8,57	8.09	8.19	8.49	8.25	8.42
80.dk	7.63	7.88	8.25	8.51	8,57	8.05	8.19	8.53	8.22	8.38
90.dk	7.59	7.80	8.23	8.45	8,56	8.01	8.21	8.53	8.21	8.34
100.dk	7.55	7.78	8.20	8.44	8,55	7.95	8.19	8.50	8.19	8.33
110.dk	7.51	7.74	8.20	8.37	8,55	7.90	8.21	8.51	8.18	8.32
120.dk	7.51	7.73	8.19	8.35	8,54	7.90	8.19	8.50	8.18	8.32

Çizelge 8.9 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerde 1 sn-120 dk zaman aralığında gerçekleştirilen pH ölçümleri.

Örneklerdeki pH değerleri 7.51-8.54 arasında değişimektedir. Genel olarak pH değerleri ile smektit oranları arasında bir ilişki kurulamamaktadır (Şekil 8.15). Muhtemelen, örneklerin zaten % 50'nin üzerinde smektit içermiş olmaları pH değerlerinde önemli bir değişim yaratmamış olabilir. Diğer taraftan, pH değerlerinin ortam ve zamana bağlı olarak değişim gösterdiği de anlaşılmaktadır. Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan seçilen Eosen ve Oligosen yaşlı örneklerin stratigrafiye bağlı pH değişimleri Çizelge 8.10'da verilmiştir. İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerine doğru pH artışı oldukça belirgindir (Çizelge 8.9 ve 8.10). Bu artış, formasyonun üst seviyelerine doğru az oranda da olsa karbonat içeriklerindeki artışla ilişkili olabilir. SNK-3 kodlu örneğin pH'ı Eosen-İslambeyli Formasyonu için, alttan üste olan pH artışına uymamaktadır (Çizelge 8.9). Bu örneğin tüm örnekler arasında en yüksek illit fazına sahip olması (% 10-15 illit; Çizelge 8.2a) pH üzerinde bu tür bir etki yaratmış olabilir. Oligosen örneklerinin ortalama pH değeri Eosen-İslambeyli Formasyonu'nun üst seviye örneklerinin ortalama pH değeri Eosen-İslambeyli Formasyonu'nun üst seviye örneklerinin ortalama pH değeri Eosen-İslambeyli Formasyonu'nun üst seviye örneklerinin pH değerlerine benzerdir. Ayrıca, Eosen-Kırklareli Kireçtaşı'na ait bir örnek üzerinde de bulunmuş pH değeri 9.10'dur.
Ayrıca, İslambeyli Formasyonu'na (KVK kodlu örnek) ve Pınarhisar Formasyonu'na (TSK-güney kodlu örnek) ait birer örnek üzerinde 24 saat ile 48 saat sonrası da pH ölçümleri yapılmıştır. Bunun sonucunda KVK kodlu örneğin 120 dk sonundaki pH değeri 7.51 iken 24 saat ve 48 saat sonundaki pH değerleri sırasıyla 7.87 ve 7.60 değerli ölçülmüştür. TSK-güney kodlu örneğin ise 120 dk sonundaki pH değeri 8.18 iken 24 saat sonra 8.27 ve 48 saat sonrasında 8.34 olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.15 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin pH değerlerinin smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi.

Çizelge 8.10 : E	dirne-Lalapaşa A	Alanı'na	a ait örnel	clerinin pH	değerlerinin
	stratigrafi	yle olan	ı değişimi	l.	

Formasyon	pH
Oligosen Pınarhisar Formasyonu (DML+TSK ortalama)	8.33
Eosen Kırklareli Kireçtaşı	9.10
Eosen İslambeyli Formasyonu (CML)	8.19
Eosen İslambeyli Formasyonu (SNK ortalama)	8.26
Eosen İslambeyli Formasyonu (AHM)	8.19
Eosen İslambeyli Formasyonu (YMR)	7.73
Eosen İslambeyli Formasyonu (KVK)	7.51

8.2.2 Şişme indeksi (SI)

Bentonitin bünyesine su alması ve böylece smektit birim hücresinin c-ekseni yönünde genişlemesine "şişme" adı verilir. Bentonitin tuttuğu bu fiziksel su onun plastiklik, kolloidal ve bağlama gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Bentonitlerdeki değişebilir katyonların türü şişme kapasitesini doğrudan etkiler. Şişme olayı katman birimleri arasında bulunan Na⁺ iyonlarının suyu çekmesiyle başlar ve emilen suyun hacmine bağlı olarak kafeste bir büyüme gerçekleşir. Ca⁺² iyonu ise daha az suyun girmesine ve kilin daha az şişmesine sebep olmaktadır (Luckham ve Rossi, 1999). Diğer bir ifadeyle, Nabentonitler suyla temasa geçince güçlü su emme özelliğiyle hacimlerini en az 3-5 kat arttırarak şişerler; Ca-bentonitler ise çok az şişer veya şişmezler. Ara tip (Ca/Na) bentonitler ise Ca-bentonitten fazla, Na-bentonitten az şişerler. Bentonitin suda şişme kapasitesi, ayrıca tane boyutuna ve malzemenin suya ilave ediliş biçimine bağlıdır. Eğer su bentonit üzerine eklenirse jel oluşumu olacaktır ve bu durumda şişme gerçekleşmeyecektir. Buna karşılık, bentonitin suyun içerisine yavaş yavaş eklenmesi ile şişme olayının tam ve daha hızlı olması sağlanmaktadır.

SI deneyi, seçilen her bir örnek için ASTM D5890-02 (2002) standardına ait prosedür uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş örnekler elektronik hassas terazide 2.00 +/- 0.01 g olacak şekilde, her bir örnek için ayrı hazırlanmış küçük tartma kapları yardımıyla tartılmıştır. Daha sonra iyi temizlenmiş, 1'er ml aralıklarla derecelendirilmiş 100 ml'lik 10 adet mezür içerisine 90 ml deiyonize su konulmuştur. 2.00+/-0.01 g olarak tartılan ve kurutulan örneklerden yaklaşık 0.1 g toz parçalar volumetrik spatul yardımıyla içi su dolu olan mezürlere yaklaşık 30 sn aralıklarla örneğin tamamı eklenene kadar serpilmiştir. Örnekleri ekleme sırasında mezürün ağız ve kenar kısımlarına malzeme yapışması ihtimaline karşılık, bu bölgeler 10 ml daha suyla yıkanarak mezürler içerisindeki su 100 ml'ye tamamlanmıştır. Daha sonra mezürlerin ağzı, dışarıdan gelebilecek etkileri önlemek amacıyla bir aparatla kapatılmış ve sarsılmayacak bir zemine yerleştirilerek, son malzemenin eklenmesinden itibaren 24 saat beklenmiştir. 24 saat sonunda mezürün içerisinde oturmuş ve şişmiş kil tabakasının hacmi (kil tabakasının üst şeviyesi baz alınarak), mezürler üzerindeki dereceler yardımıyla ml cinsinden okunarak ml/2g cinsinden kaydedilmiştir (Şekil 8.16). Bu deneyin akışı her bir örnek için ikişer defa tekrarlanmış, elde edilen ortalama değerler Çizelge 8.11'da verilmiştir. Tekrarlanmış deney sonuçları arasında önemli farklılık bulunmamıştır.



Şekil 8.16 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin 24 saat sonundaki 100ml deiyonize sudaki şişme davranışları.

Örneklerin SI değerleri 2-7 ml/2g arasında değişmektedir. Şişme indeksi değerlerinin, örneklerin smektit içeriklerine bağlı olduğu, Ca-bentonitler için genel değerlerle uyumlu oldukları ve de Na-bentonitlere göre çok daha düşük oldukları anlaşılmaktadır (Çizelge 8.11; Şekil 8.17). Smektit içeriği yaklaşık % 75'in üzerine ulaştığında SI değerinin önemli bir değişim göstermediği de anlaşılmaktadır (Şekil 8.17). En yüksek SI değerleri (6-7 ml/2g) bentonit amaçlı işletilen seviyelerin örneklerine ve en düşük SI değerleri (2-4 ml/2g) ise SNK kodlu örneklere aittir. Örneklerin SI değerleri ile tane boyutları arasında net bir ilişki gözlenmese de ince boyutlularda yüksek SI, iri boyutlularda düşük SI değerleri olduğu gözlenmiştir.

Örneklerin nem içerikleri ile SI değerleri arasında ilişki vardır. Çizelge 8.6 ve 8.11'de görüldüğü üzere yüksek smektitli KVK, YMR, AHM, CML ve TSK kodlu örneklerde nem içeriği ve SI değerleri diğer örneklere nazaran yüksek değerlerdedir.

Smektit yapısal formüllerinde (Çizelge 8.4), İslambeyli Formasyonu için alttan üst seviyelere doğru Mg ve Ca yükselmesi ve K ve Na azalması olduğu görülmektedir. Bu tür oktahedral ve değişebilir katyonlar ile örneklerin SI değerleri arasında ilişki görülmemiştir. Çünkü İslambeyli Formasyonu'na ait olup, SNK kodlu örneklerin dışındaki tüm örnekler için SI değerleri aynı bulunmuştur (6 ml/2g; Çizelge 8.11).

Örnek No	Ortalama SI Değeri ml/2g
DML	5
TSK-güney	7
TSK-batı	7
CML	6
SNK-3	2
SNK-2	4
SNK-1	3
АНМ	6
YMR	6
кук	6

Çizelge 8.11 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerde ortalama şişme indeksi (SI) değerleri.



Şekil 8.17 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin şişme indeksi (SI) değerlerinin smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi.

8.2.3 Yağ emme kapasitesi

Yağların ağartma işlemlerinde, bentonitin renk veren maddeleri absorbe etme özelliğinden yararlanılır. Ağartma işlemi bitiminde ise rafinasyonu gerçekleştirmek amacıyla kullanılan bentonitin yağdan süzülmek suretiyle uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle ağartma işleminde kullanılan bentonitin kolay süzülebilmesi ve yağ emmesinin düşük olması istenir (Çinku, 2006).

Yağ emme testi için öğütülmüş ve nemleri giderilmiş bentonit örnekleri 2 +/-0.0001 g olacak şekilde tartılarak saat camı üzerine yayılmış ve pastör pipeti ile ayçiçek yağı damlatılarak bentonit örneğine bir spatul yardımıyla yedirilmiştir. Bu işleme bentonit örneği yağ emmeyene ve yağ-bentonit topağı oluncaya kadar devam edilmiştir. Yumuşak bir kıvam elde edilince işlem sonlandırılmıştır (Şekil 8.18). Sağlıklı bir sonuç elde etmek için 10 damla yağ tartılarak (üç tartım ortalaması esas alınmıştır, 0.3451 g) yağ ağırlığı bulunmuş, daha sonra 1 damla ayçiçek yağının ağırlığı elde edilerek kullanılan toplam damla sayısı ile çarpılmıştır. Hesaplanan yağ tüketimi deney için kullanılan bentonit ağırlığına bölünerek ve 100 ile çarpılarak yağ emme kapasitesi hesaplanmıştır (Çizelge 8.12).



Şekil 8.18 : Yağ emme testi için gerekli ekipman. Yağ damlatılması sonucu oluşan yağ-bentonit topağı.

Örneklerin yağ emme değerleri % 37-67 arasında değişmektedir ve yağ emme ile smektit içeriği arasında belirgin olmamakla birlikte negatif ilişki görülmektedir (Şekil 8.19). Ancak, bu ilişki yanıltıcı olabilir, çünkü SNK kodlu örnekler hariç tutulduğunda bu kez pozitif bir ilişki görülebilmektedir. İslambeyli Formasyonu'nun, volkanik camdan smektit dönüşümlü üst seviye örneklerinde (SNK ve CML) yağ

emme değerleri yüksektir. En düşük yağ emme değeri ise genelde feldspat ve mika dönüşümlü smektitleri yaygın olarak ihtiva eden alt seviye örneğinde (KVK) bulunmuştur. Bentonit ocaklarının örnekleri (YMR, AHM, CML) dikkate alındığında ise yağ emme değerlerinin yaklaşık % 40-50 aralığında olduğu ifade edilebilir.

Örnek No	Yağ emme kapasitesi (%)	
DML	45	_
TSK-güney	43	
TSK-batı	40	
CML	52	
SNK-3	53	
SNK-2	67	
SNK	50	
AHM	41	
YMR	40	
KVK	37	

Çizelge 8.12 : Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan derlenen örneklerin yağ emme sonuçları.



Şekil 8.19 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin yağ emme değerlerinin smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi.

8.2.4 Su emme kapasitesi

Kil minerallerinde adsorpsiyon, tanecik yüzeylerinde ve tabaka aralarında gerçekleşir. Smektitler tabakalı yapısı nedeniyle yüksek su emme kapasitesi gösterir ve ayrıca diğer kil türlerine nazaran daha fazla su buharı çekebilmektedir. Su emme testi için öncelikle süzgeç tipi tel sepetin içerisine filtre kağıdı yerleştirilmiş ve nemlendirilerek ikisinin birden darası alınmış ve bu ağırlık değeri (D) kaydedilmiştir. Kuru haldeki örnek tartılmış ve ağırlığı (N) kaydedilmiştir. Daha sonra örnek süzgeç tipi tel sepete konulmuş ve çeşme suyu ile doldurulmuş ölçekli mezura, su örneğin üzerini tamamen kaplayana kadar batırılmış ve 20 dk boyunca su içerisinde tutulmuştur. Bu süre sonunda, içerisinde su emmiş bentonit bulunan tel sepet 20 dk kadar da suyu süzülmesi için havada askıda tutulmuş ve daha sonra alınıp kuru bir bezin üzerinde 5 dk bekletilmiştir. Sonrasında suyu süzülen örnek, süzgeç tipi tel sepet ve filtre kağıdı birlikte tartılmış ve bu ağırlık (S) kaydedilmiştir.

Örneğin su emme kapasitesi:

% su emme miktarı = (S-D)/N*100 şeklindeki formül yardımıyla hesaplanmıştır. Burada, S: su emmeden sonraki toplam tartım, D: su emmeden önceki daralı tartım, N: su emmesi yapılan örnek miktarıdır. Elde edilen verilere göre örneklerin su emme kapasiteleri Çizelge 8.13'de verilmiştir.

Örneklerin su emme miktarları % 123.275-204,344 arasında değişmektedir ve smektit içeriklerine bağlı olduğu açıkça görülmektedir (Çizelge 8.13; Şekil 8.20). Düşük su emme değerli örnekler Lalapaşa-Sinanköy lokasyonuna ait olan SNK kodlu örneklerdir. Bentonit ocaklarından derlenen örneklerde yaklaşık % 150-200 aralığında su emme kapasitesi vardır. Diğer taraftan, örneklerin yağ emme ve su emme değerlerinde ise belirgin negatif ilişki vardır.

Örnek No	Su Emme Kapasitesi (%)
DML	139.704
TSK-güney	195.499
TSK-batı	195.828
CML	204.344
SNK-3	123.275
SNK-2	138.681
SNK-1	124.463
AHM	172.745
YMR	155.974
KVK	160.963

Çizelge 8.13 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin su emme kapasiteleri (%).



Şekil 8.20 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin su emme miktarlarının smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi.

8.2.5 Jelleşme katsayısı

Jel, sıvısı çok olan katı ve sıvı fazlar arası bir sistemdir. Jeli oluşturan moleküller birbirlerine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Bentonit jel süspansiyonları tiksotropi adı verilen zamana bağlı akış gösterebilirler. Uygulanan bir kuvvet altında (karıştırma, pompalama, çalkalama veya kayma gerilimi ile) viskozitenin zamanla düzenli bir şekilde azalma gösterdiği ve kuvvetin kaldırılması durumunda yapının tekrar eski haline geldiği akış türüne "Tiksotropi" (Yunanca *dokun=thixis* ve *değişsin=tropein*) adı verilir (Reiner ve Scott Blair, 1967).

Bentonit süspansiyonu içerisindeki kil taneciklerinin birbirlerine bağlanmalarının sonucunda tane kümeleri oluşur ve bunların da birbirlerine bağlanması ile bir jel oluşmaktadır. Süspansiyon içerisindeki tüm sıvı faz, oluşan jel içindeki boşluklarda hareketsiz kaldığı için akışkanlık büyük ölçüde kaybolmaktadır. Ancak, oluşan bu jel, özellik bu olmaktadır. Bentonit süspansiyonlarının tiksotropik jel özelliği büyük oranda çökme zamanına, bentonit konsantrasyonuna ve sıvının kimyasal bileşimine bağlıdır (Jones, 1983). Tiksotropik davranış gösteren süspansiyonlarda; katı taneleri çökmeye karşı direnç gösterir, süspansiyonun hareketlenmesiyle direnç azalır, viskozite düşer fakat süspansiyonun durgun hale geçmesiyle zamana bağlı olarak artar. Bu tip akış davranışının tersi durumları reopeksi veya antitiksotropi olarak tanımlanır.

Jelleşme katsayısı testinde jelleşmeye neden olan minimum kil miktarı dikkate alınmakta ve TS 5360 (1996)'a göre jelleşme katsayısı hesaplanmaktadır. Jelleşme katsayısı TS 5360'a göre döküm bentonitlerinde en az 12 olmalıdır. Bu test için, her bir bentonit örneğinden 0,1 g artışlarla 0,1-1,5 g arasında tartılan örnekler 10 ml'lik cam mezürler içerisine ayrı ayrı konulur ve üzerlerine 10 ml saf su eklenir. Mezürlerin ağzı kapatılarak 5 dk boyunca çalkalanır ve süspansiyonlar 24 saat beklemek üzere bırakılır. 24 saatin sonunda mezürler 45 derecelik açı yapacak şekilde ters çevrilerek tutulup akma süresi 1 dk'yı geçen ilk mezürdeki kil miktarı (M, g) saptanır. Jelleşme katsayısı (J_K) değerleri ise J_K= 10/M formülünden hareketle elde edilir (Çizelge 8.14).

KVK, SNK-1, SNK-2, TSK-batı, TSK-güney ve DML kodlu örneklerin 0.1 g'dan 1.5 g'a kadar olan süspansiyonlarında herhangi bir akma görülmemiştir. 24 saat sonunda mezürlerin tabanında bu örnekler çökmüş ve üzerlerinde berrak su kısmı gözlenmiştir (Şekil 8.21). 45 derece eğimle ters tutulan mezürlerde üstte kalan su akışından başka bir akma gözlenmemiştir. YMR, AHM, SNK-3 ve CML kodlu örneklerde ise jelleşme meydana gelmiş ve 1 dk'yı geçen akma kaydedilmiştir. Bölge örneklerinin Ca-bentonit olmaları nedeniyle yorumlanabilir bir jelleşme ortaya konulamamıştır. Bazı örnekler için elde edilen jelleşme değerleri de önemli bir farklılığa işaret eden sonuç olarak görülmemektedir.



Şekil 8.21 : Jelleşme deneyinde bazı örneklerin, kullanılan tüm gram değerlerinde, 24 saat sonunda çöktüğü ve jelleşme göstermediği görülmüştür. Bazı örneklerde 1 dk'yı geçen akma gözlenmiştir ve bir örnekte ise 1 dk'dan önce akış olmuştur.

Örnek No	Konsantrasyon (g)	Akma Süresi (1 dk)	Jelleşme Katsayısı
DML	0.1-1.5	-	-
TSK-güney	0.1-1.5	-	-
TSK-batı	0.1-1.5	<1 dk	-
CML	0.3	>1 dk	33
SNK-3	0.4	>1 dk	25
SNK-2	0.1-1.5	-	-
SNK-1	0.1-1.5	-	-
AHM	0.4	>1 dk	25
YMR	0.3	>1 dk	33
KVK	0.1-1.5	-	-

Çizelge 8.14 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin jelleşme katsayısı sonuçları.

8.2.6. Kolloidal yetenek

Kolloidal tanecikler basit moleküller veya küçük parçacık yığınlarından ibarettir. Bir maddenin küçük parçacıklarının başka bir madde içerisinde dağıldığı sistemlere kolloidal sistem denir ve burada birbiri içerisinde çözünmeyen farklı iki faz söz konusudur. Elektrik yükleri kolloidal sistemin duraylılığını ve görünümünü etkilemekte, elektriksel çift tabaka nedeni ile oluşan zeta potansiyeli ise kolloidal sistemin reolojisini belirlemektedir. Kolloidal dispersiyonlar "liyofobik" ve "liyofilik" olarak sınıflandırılır ve dispersiyon ortamı su ise "hidrofobik" ve "hidrofilik" şeklinde tanımlanır. Kolloidal parçacıkların dispersiyon ortamı tarafından çekilmesi "liyofilik", itilmesi ise "liyofobik" özelliktir.

Kil mineralleri küçük tane boyutları, geniş yüzey alanları, yüzey yükleri ve değişebilir katyonları nedeniyle sulu ortamda kolloidal davranış gösterirler (Güven, 1992). Bazı kil mineralleri, örneğin montmorillonit hem liyofilik hem de liyofobik özellikler gösterebilmektedir (Hunter ve Alexander, 1963; Lagaly, 1986, Van Olphen, 1977; Kaufhold ve Dohrmann, 2008). Kil-su etkileşiminde kil tanecikleri hem birbirleriyle hem de su molekülleriyle ve su içerisindeki iyonlarla ve de varsa suya ilave edilen elektrolit ve benzeri katkılarla sürekli bir etkileşim halindedirler. Dispers kil tanecikleri rastgele yaptıkları Brownian hareketlerinden dolayı sık sık çarpışırlar ve çarpışmadan sonra tekrar ayrılırlar. Ancak bu dispersiyonlara çok az miktarda tuz ilave edildiğinde tanecikler çarpışmadan sonra birbirinden ayrılmamaya başlayarak yığınlar (aglomeratlar) oluşmaya başlar. Tuz içeren süspansiyon çıplak gözle gözlendiğinde bu yığınların daha büyük kümeler (flok) oluşturarak hızla çöktüğü görülür. Bu olay "koagülasyon" ya da "flokülasyon" olarak adlandırılır.

koşullardaki kolloidal dispersiyon, "floküle" ya da "koagüle" olmuş diğer bir ifadeyle "kolloidal olarak sabit olmayan" şeklinde adlandırılır.

Kolloidal yetenek tayini için 4 g olarak tartılan Edirne-Lalapaşa Alanı bentonit örnekleri bir behere konulmuş ve örnekler üzerine 0,2 g MgO ile 100 ml saf su eklenerek, elde edilen karışımlar manyetik karıştırıcıda 1 saat süreyle karıştırılmıştır. 24 saat beklemeye bırakıldıktan sonra, örneklerin çökelti miktarları hacimce (%) hesaplanmıştır (Şekil 8.22; Çizelge 8.15). TS 5360 (1987)'e göre döküm sanayi için çökelti miktarı en çok % 20 olmalıdır.





Şekil 8.22 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin 24 saat beklemeye bırakıldıktan sonraki çökelti miktarları. Burada, çökelti hacmi TSK-batı kodlu örnek için %19, YMR kodlu örnek için % 10'dur.

Örneklerin çökelti miktarları % 10-20 arasında değişmektedir. Genel olarak çökelti miktarları ile smektit oranları arasında açık bir ilişki bulunmamaktadır (Şekil 8.23). Bu sonucun muhtemel nedeni, hemen tüm örneklerin zaten yüksek smektitli olmaları olabilir. Oligosen yaşlı Pınarhisar Formasyonu'na ait üç örnekte (TSK-batı, TSK-

güney ve DML kodlu örnekler) çökelti miktarları diğer örneklere nazaran yüksek değerlerdedir (% 19-20). Dikkat çekicidir ki, İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyesine ait örnekte (KVK kodlu örnek) çökelti miktarı yüksektir (% 16). Dolayısıyla, muhtemel bir bulgu olarak, feldspat-smektit dönüşümlü örneklerde volkanik cam-smektit dönüşümlü örneklere nazaran daha yüksek çökelti miktarları olduğu söylenebilir.

	0	rnek No	Çökelti Miktarı (%)
	D	ML	20
	T	SK-güney	20
	T	SK-batı	19
	С	ML	11
	SI	NK-3	13
	SI	NK-2	11
	SI	NK-1	11
	A	HM	13
	Y	MR	10
	К	VK	16
. :	20 -	•	* •
	20 - 15 -	•	* *
	20 - 15 - 10 -	•	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *
	20 - 15 - 10 - 5 -	*	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *
1	20 - 15 - 10 - 5 - 50	• • 60	* * * * * * R ² = 0.0024 * * 70 80 90 100

Cizelge 8.15 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin çökelti miktarları.

Şekil 8.23 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin çökelti miktarı değerlerinin (%) smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi.

8.2.7 Filtrasyon (süzme)

Kil ile hazırlanan çamurlarda bir kısım su serbest haldedir. Bu filtrasyon suyunun iyi bir çamurda az olması beklenir. Filtrasyon işlemi sırasında su süzüldükten sonra filtre kağıdı üzerinde bir pasta oluşur ve bu pastanın kalınlığı filtrasyon suyu miktarı

ile orantılıdır. Bentonit-su süspansiyonlarının filtrasyon özellikleri büyük ölçüde bentonit taneciklerinin süspansiyondaki flokülasyon, deflokülasyon, agregalaşma veya disperse olma durumlarına bağlıdır (Kelessidis ve diğ., 2007).

Deneysel çalışmalar için seçilen örneklerin süspansiyonu % 6 PKO (pülpte katı oranı; 350 ml suya 22,5 g katı) dikkate alınarak hazırlanmıştır. Hesaplanan miktarda malzeme hassas terazide tartıldıktan sonra 350 ml deiyonize suyun bulunduğu behere eklenmiştir. Bu karışım Arçelik marka bir blender yardımıyla 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon üzeri kapatılarak 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saat sonunda süspansiyon 5 dk süreyle çalkalanmış ve süzme presi denilen 7,5 cm iç çapı ve 6.25 cm iç yüksekliği olan ve tabanında tel kafesin üzerine süzgeç kağıdı yerleştirilmiş Fann marka filtrasyon kaybı cihazının hücresine aktarılmıştır. Daha sonraki adımda süspansiyon, hücrenin kapağı kapatılarak silindirin üst tarafında bulunan basınç regülatörünün 100 psi basıncı (azot gazı basıncı) altında 30 dk boyunca süzülmeye bırakılmıştır. Tüm bu prosedür her bir örnek için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Ölçülen miktarlardan bağıl süzüntü hacimleri hesaplanmıştır.



Şekil 8.24 : Filtrasyon kaybını hesaplamak için yapılan deneyin şematik gösterimi ve kullanılan Fann marka filtrasyon cihazı.

V (süzüntü hacmi) ilk 7,5 dakikadan sonraki 22,5 dakikada toplanan süzüntü miktarıdır. S; bağıl süzüntü hacmidir ve aşağıdaki formülden hesaplanır;

S=2xV

Örneklerin bu formüle göre hesaplanan bağıl süzüntü hacimleri (filtrasyon kaybı) Çizelge 8.16'de verilmiştir.

Örnek No	V7,5. dk (Süzüntü Hacmi) ml	V30. dk (Süzüntü Hacmi) ml	S (Bağıl Süzüntü Hacmi) ml
DML	97	195	196
TSK-güney	80	142	124
TSK-batı	60	131	142
CML	52	142	180
SNK-3	174	310	272
SNK-2	130	261	262
SNK-1	140	248	296
AHM	58	168	220
YMR	45	110	130
KVK	47	86	78

Çizelge 8.16 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin süzüntü ve bağıl süzüntü hacim değerleri.

TS 977 (1993)'ye göre sondaj işleminde kullanılacak bentonitin bağıl süzüntü hacmi (filtrasyon kaybı değeri) en çok 15 ml olmalıdır. Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinin bağıl süzüntü hacimleri (S) ise 78-296 ml arasında değişmektedir (Çizelge 8.16) ve örneklerin smektit türü düşünüldüğünde (Ca-smektit) bağıl süzüntü hacim değerlerinin yüksek olması beklenilen bir sonuçtur. İslambeyli Formasyonu'nun içerisindeki bentonit ocaklarına ait örneklerde (YMR, AHM, CML) bağıl süzüntü hacmi 130-220 ml aralığındadır. SNK kodlu örneklerde (Lalapaşa-Sinanköy lokasyonu) bağıl süzüntü hacmi değeri en yüksek bulunmuştur (ortalama 277 ml). Örneklerde bağıl süzüntü hacimleri değerlerinin örneklerin smektit içerikleriyle belirgin bir ilişkisi olmadığı, ancak, volkanik cam-smektit dönüşümlü seviyelerin örneklerine göre daha yüksek bağıl süzüntü hacmi değerleri saptanmıştır.



Şekil 8.25 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin bağıl süzüntü hacim değerlerinin (S) smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi.

8.2.8 Viskozite (süspansiyon)

Viskozite, bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak tanımlanır. Viskozite birimi cp (santipuaz, 1 cp = 1 g/cm/sn) olup 1 cm aralıklı iki levha arasından sıvının akış hızını 1 cm/sn arttırmak için gereken güç olarak tanımlanır. Basınç ve sıcaklık ile viskozite arasında ilişki vardır ve genel olarak viskozite basınçla artma sıcaklıkla azalma gösterir. Bentonitler görünür ve plastik viskozite olarak iki farklı viskozite davranışı gösterirler. Viskozite zamana bağlı bir reolojik özelliktir. Görünür viskozite değerleri sulu süspansiyonda zamanla artarken, karışım ile birlikte, makaslama geriliminin de etkisiyle hızla azalır. Na-bentonitler jelimsi yapı oluşturduklarından viskoziteleri yüksek iken Ca-bentonitlerde fazla jelleşme gözlenmediğinden bu değerler düşüktür. Tane konsantrasyonu ve tane boyut dağılımları da süspansiyonların viskozitesine etki etmektedir. Tane konsantrasyonun artması ile süspansiyonun viskozitesinin arttığı ve tane boyutu ile viskozitenin ters orantılı olduğu belirtilmiştir (Van Olphen, 1963; Luckham ve Rossi, 1999; Abend ve Lagaly, 2000).

Viskozite deneysel çalışmaları için örneklere ait süspansiyonlar % 6 PKO (350 ml suya 22,5 g katı) dikkate alınarak hazırlanmıştır. Bu karışım bir Arçelik marka blender yardımıyla 11000 rpm hızında 5 dk boyunca karıştırılmıştır (Şekil 8.26). Elde edilen süspansiyon üzeri kapatılarak 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saat sonunda bu süspansiyon 5 dk süreyle çalkalanmış ve daha sonra Fann marka 35SA model viskozimetre cihazına ait silindirin içine doldurulmuştur (motor kolu

291

üzerindeki işarete kadar). Motor, önce 600 devir/dakika hızla çalıştırılmış ve viskozite ölçme aletinin göstergesi değişmez bir duruma gelinceye kadar beklenerek değer okunmuş ve kaydedilmiştir (Çizelge 8.17). Sonrasında, motor bu kez 300 devir/dakika hızla çalıştırılmış ve yine gösterge değişmez bir konuma gelince değer okunarak kaydedilmiştir (Çizelge 8.17). Buradan elde edilen değerlerden;

- a) Plastik Viskozite (cp) = 600 devir/dakika değeri 300 devir/dakika değeri ve
- **b**) **Görünür Viskozite (cp)** = 600 devir/dakika değeri / 2
- c) Akma Noktası = 300 devir/dakika değeri Plastik Viskozite Değeri

hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 8.17'de verilmiştir.



Şekil 8.26 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin viskozitelerinin ölçüldüğü Fann marka viskozimetre cihazı.

Bentonit-su sistemlerinin görünür viskoziteleri önemli derecede pH'a bağlıdır ve pH ile denetlenir. Ca-bentonit süspansiyonlarının viskoziteleri üzerinde pH'ın büyük etkisi olduğu ve pH arttıkça viskozite değerinin arttığı bildirilmiştir (Akbulut, 1996; Tulun ve Güngör, 1999). Abend ve Lagaly (2000), bentonitin suda dağılımında, tanelerin düzensiz şekillerinden dolayı oluşan yüksek H⁺ konsantrasyonun, dolayısıyla da düşük pH değerlerinin tane kenarlarındaki yük yoğunluğunu arttırdığını açıklamışlardır. pH değerlerinde artış olduğunda OH⁻ iyonlarından dolayı tane kenarlarındaki yük yoğunluğu negatif olacaktır ve görünür viskozite artacaktır. pH değerinin 10 dolayında olduğu süspansiyonlarda görünür viskozite yaklaşık 15 cp iken pH'ın daha büyük değerleri için görünür viskozitenin 40'a kadar yükseldiği deneyler sonucu anlaşılmıştır (Akbulut, 1996). Örneklerin plastik viskozite değerleri 0.5-2.5 cp, görünür viskoziteleri değerleri 1.25-3 cp ve akma noktası 0-2.5 cp aralıklarında değişmektedir. Bentonit ocaklarına ait örneklerde (YMR, AHM, CML) plastik viskozite değerleri 1-2 cp arasında ve görünür viskozite değerleri 1.75-2 cp arasında ve akma noktası 0-1 cp arasındadır. Örnekler genelinde görünür viskozite değerleri ile smektit oranları arasında bir ilişki görülmemektedir (Şekil 8.27). Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun feldspat dönüşümlü smektitleri içeren KVK kodlu örneğinin plastik ve görünür viskozite değerleri İslambeyli Formasyonu'nun volkanik cam dönüşümlü smektitlerini içeren diğer örneklerinden daha düşüktür (Çizelge 8.17).

Çizelge 8.17 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin plastik ve görünür viskozite (cp) değerleri.

Örnek No	300 devir/dakika Değeri (rpm)	600 devir/dakika Değeri (rpm)	Plastik Viskozite (cp)	Görünür Viskozite (cp)	Akma Noktası (cp)
DML	4	6	2	3	2
TSK-güney	3	3.5	0.5	1.75	2.5
TSK-batı	2.5	5	2.5	2.5	0
CML	2.5	3.5	1	1.75	0.75
SNK-3	2	4	2	2	0
SNK-2	2	4	2	2	0
SNK-1	2	3.5	1.5	1.75	0.5
AHM	2.5	4	1.5	2	1
YMR	2	4	2	2	0
KVK	1.5	2.5	1	1.25	0.5



Şekil 8.27 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin görünür viskozite değerlerinin smektit oranı (XRD) karşısındaki değimi.

8.2.9 Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Minerallerde katyon değiştirme kapasitesi (KDK) mineralin kristal yapısı ile kimyasına ve mineral ile kontakta olan solüsyonun kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Kil minerallerinin adsorbe ettiği bazı katyon ve anyonlar değişebilir karakterde, tetrahedral ve oktahedral tabakalardan bağımsız ara tabakalar biçimindedir ve bunların cinsi ve miktarı killerin fiziksel özellikleri ve kullanım alanları açısından önemlidir. Bağıl nem, pH, iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, dispersiyon derecesi gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonlarının cinsine bağlıdır (Yalçın ve diğ., 2001; Alemdar, 2001). Değişebilir tabakalarda adsorplanan iyon miktarı, yüz gram malzeme için miliekivalen cinsinden ifade edilir (meq/100 g) ve katyon değişim kapasitesi (KDK) olarak tanımlanır (Van Olphen, 1977). Smektit grup kil minerali, montmorillonit için KDK değeri karakteristik bir özelliktir ve montmorillonit için genel değer 1 kg kile karşılık 1 mol tek değerlikli yük olarak verilmiştir ve değişebilen katyonlar genellikle Ca⁺², Mg⁺², K⁺, Na⁺, H⁺, Al, NH₄⁺ ve Li⁺'dur (Grim, 1968; Van Olphen, 1977). Kil mineralleri ve diğer bazı mineral grupları için katyonların seçicilik sırası; tek değerlikli katyonlar için Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺ şeklinde ve iki değerlikli katyonlar için ise $Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$ şeklinde Carroll (1959) tarafından verilmiştir.

Kil mineralleri için KDK değerleri (meq/100 g), Carroll (1959) tarafından; kaolinit: 3-11, halloysit (2H₂O): 5-10, halloysit (4H₂O): 40-50, smektit grup: 70-100, illit: 10-

40, vermikülit: 100-150, klorit: 10-40(?), glokonit: 11-20+, paligorksit grup: 20-30, allofan: ~70 şeklinde verilmiştir. Çalışmacı smektit grubun bazı üyelerinde ise daha düşük KDK değeri olduğunu belirterek stevensit için KDK değerini 36 meq/100 g vermiştir. Murray (2007) tarafından ise smektit grubu killerin KDK değeri (meq/100 g) Ca-montmorillonitler ve hektoritler için 40-150, Na-montmorillonitlerde için 80-100 olarak belirtilmiştir. Nihayet, ticari bentonitlerin KDK değeri ise Taylor (1985) tarafından 40-120 meq/100 g olarak verilmiştir. Ayrıca, kil dışı bazı mineraller için KDK değerleri (meq/100 g); feldspat: 1-2, feldspatoid grubu: 460-1090, zeolit grubu: 230-620 şeklinde rapor edilmiştir (Nash ve Marshall, 1956; Carroll, 1959).

Katyon değişim kapasitesi tayini için bu çalışmada metilen mavisi yöntemi API 13B-1, (1997) standartına göre uygulanmıştır. Katyon değişim kapasitesi 100 g kuru örnek için harcanan metilen mavisine eşdeğer miliekivalen (meq) Me^{+'}dir ve 1 ml metilen mavisi ise 0,01 meq'e eşittir. Metilen mavisi testi için kuru bazda ağırlığı 1,571 g olarak tartılan bentonit örneği 25 ml distile su içerisine konarak (PKO: % 6) yaklaşık 10-20 dk boyunca, bentonit örneği tamamen açılıncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sırada erlenmayer içerisine 15 ml % 3'lük (ağırlıkça) konsantrasyona sahip H₂O₂ (hidrojen peroksit), 0.5 ml 5N H₂SO₄ (sülfirik asit) ve 10 ml saf su konulmuştur. Kil tamamen dağıldıktan sonra süspansiyondan enjektör vasıtasıyla 3 ml numune alınmış ve erlenmayer içerisine ilave edilmiştir. Bu karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kaynatılmıştır. Karışım kaynamaya başladıktan sonra yaklaşık 10 dk daha ısıtılmış ve sonrasında süspansiyon bir su banyosuna alınarak oda sıcaklığına ulaşıncaya dek soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığındaki karışımın toplam hacmi 50 ml olana kadar saf su ilave edilmiştir. Teste hazır hale getirilen karışım, manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken 10⁻² M stok (3,72 g/lt) metilen mavisi (C₁₆H₁₈N₃SCl3H₂O) ile titre edilmiştir.

Titrasyon işlemi Brinkmann marka dijital bir büret vasıtasıyla yapılmıştır (Şekil 8.28). Titrasyon işlemi sırasında süspansiyona ilave edilen her 1cc metilen mavisi için 1'er dakika zaman aralığı kadar beklenmiştir. 1 dk sonrasında erlenmayer içerisinden cam baget yardımıyla sıvı örnek alınarak Whatman marka filtre kağıdı üzerine bırakılmış ve damlanın rengi gözlenmiştir. Bu damla genellikle mavi bir halka ve içerisinde kümelenmiş tane görüntüsü vermektedir. Metilen mavisi ilavesi filtre kağıdı üzerine bırakılan damlanın etrafında yeşil bir hale görülünceye kadar devam ettirilmiş ve yeşil halenin görüldüğü noktada test sonlandırılmıştır (Şekil

295

8.28). Her bir örnek için, yeşil haleye ulaşıncaya kadar ilave edilen metilen mavisi miktarı 0,1836 katsayısına bölünerek, meq/g cinsinden katyon değiştirme kapasitesi değeri bulunmuştur. 0,1836 katsayısı hesaplanmasında; bentonit hacmi, bentonit miktarının (1.571 g) bentonitin yoğunluğuna (2,4 g/cm³) bölünmesiyle 0,654 ml olarak bulunur ve 25ml saf su miktarıyla birlikte toplam hacim 25,654 ml olarak elde edilir. Dolayısıyla, 25,654 ml'de 1,57 g bentonit varsa 3 ml'de olan bentonit miktarı gram cinsinden 0,1836 şeklinde hesaplanır. Deney tüm örnekler için ikişer kere tekrarlanmış ve iki deney sonucunda elde edilen damla miktarlarının ortalaması belirlenerek ortalama KDK değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 8.18).

Örneklerin KDK değerleri 19.0-76.3 meq/100 g aralığında değişmektedir (Çizelge 8.18). Eosen-İslambeyli Formasyonu'na ait örneklerde KDK değeri 19.0-59.9 meq/100 g; Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait örneklerde ise bu değer 24.5-76.3 meq/100 g aralığındadır. İslambeyli Formasyonu'na ait bentonit üretim alanlarından derlenen örneklerde (YMR, AHM, CML kodlu örnekler) KDK değerleri yaklaşık 49-60 meq/100 g (49.0-59.9 meq/100 g) aralığındadır (Çizelge 8.18). Taylor (1985) tarafından endüstriyel kullanıma sahip bentonitlerin genel KDK aralığı olan 40-120 meq/100 g aralığı dikkate alındığında, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda; Eosen-İslambeyli Formasyonu'na ait örnekler için; Lalapaşa-Sinanköy lokasyonundakiler (SNK kodlu örnekler) hariç tüm diğerleri endüstriyel kullanımlı bulunmuştur (yaklaşık 44-60 meq/100 g). Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait TSK kodlu örnekler için de aynı sonuç vardır (57-76 meq/100 g) ve TSK-batı kodlu örnek ise tüm örnekler içerisindeki en yüksek KDK değerine sahiptir (76.3 meq/100 g).

KDK değerleri örneklerin smektit içerikleriyle doğru orantılı bir artış gösterir. Bu ilişkinin korelasyon katsayısı 0.68'dir (Şekil 8.29). Smektitin yer değiştirebilir katyonlarının yer aldığı tabaka katyon değişimin gerçekleştiği en önemli alandır. Smektitlerin genel olarak Ca'ca zengin, Na ve K'ca fakir tabakalar arası katmana sahip oldukları düşünüldüğünde (saflaştırılmış smektit analizleri sonuçları) katyon değişiminin başlıca Ca kontrollü olduğu kanısına varılmıştır.





Şekil 8.28 : KDK ölçüm düzeni ve bazı örnekler için hale görünümleri. Buna göre; KVK, YMR, TSK-güney ve DML koldu örnekler, sırasıyla 7., 11., 10. ve 5. damlalarda yeşil renkli hale göstermişlerdir.

Örnek No	1. deney damla miktarı (cc)	2. deney damla miktarı (cc)	Ortalama KDK Değeri (meq/100g)
DML	5	4	24.5
TSK-güney	10	11	57.2
TSK-batı	14	14	76.3
CML	9	9	49.0
SNK-3	5	4	24.5
SNK-2	3	4	19.0
SNK-1	4	4	21.8
AHM	9	10	51.7
YMR	11	11	59.9
KVK	8	8	43.6
	0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0.5 0.4 0.4 0.3 0.2 0.1 0.0 50	¢ • • • • • • • • • • • • •	R ² = 0.7022
		smektit (%)	

Çizelge 8.18 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin ortalama KDK değerleri (meq/g).

Şekil 8.29 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait örneklerin KDK değerlerinin smektit oranı (XRD) karşısındaki değişimi.

8.2.10 Özgül yüzey alanı (BET)

Özgül yüzey alanı, katı malzemelerin belirlenmiş bir ağırlığı ve hacmindeki yüzey miktarı olarak (genellikle m²/g) şeklinde ifade edilir. Malzemelerin tane boyutu ile özgül yüzey alanları arasında doğal bir ilişki vardır ve boyut küçüldükçe yüzey alanı artar ve özellikle mikro- ve meso- poröz malzemelerde yüzey alanı oldukça yüksektir ve uygulamalarda büyük önem taşır. Doğal malzemelerin özgül yüzey alanları üzerinde farklı yöntemli çalışma sonuçları bulunmaktadır. Kullanılan başlıca yöntemler azot adsorplama (BET) ve metilen mavisi adsorplama esaslıdır ve ayrıca farklı solüsyon kullanımları da vardır. Kil minerallerinin özgül yüzey alanları kil malzemelerin davranışına etki eden önemli parametrelerden biridir. Kil taneciklerinin

özgül yüzey alanları ile kil tanesinin cinsi, şekli, çapı ve malzemenin katyon değişim kapasitesi, flokülasyon ve dispersiyon özellikleri arasında belirgin ve değerlendirilebilir ilişkiler vardır.

Kil malzemelerin özgül yüzey alanlarını belirlemek için kullanılan metilen mavisi uygulamasında, metilen mavisinin kil taneciklerindeki adsorbe edilen miktarı hesaplanmaktadır. Katı yüzeylerde gaz moleküllerinin adsorpsiyonunu esas alarak, malzemelerin özgül yüzey alanlarını ölçme üzerine geliştirilmiş bir analiz teorisi ve tekniği ise BET (Brunauer–Emmett–Teller) yöntemi olarak bilinir (Brunauer ve diğ., 1938). BET yönteminde yüzey alan ölçümleri genellikle nitrojen, argon, karbondioksit gibi gazlar adsorplanarak yapılmaktadır. Bu çalışmada BET teorisiyle çalışan Quanto Chrome Monosorb (Nova 2200E) yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçüm, genellikle azot ve helyumdan oluşan adsorplanan ve asal gaz taşıyıcı karışımının ısıl iletkenlik değişiminin saptanması esasına dayanmaktadır (Şekil 3.12). Doğru ölçüm alınabilmesi ve örnek yüzeyindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için örnekler monosorb cihazının 'outgassing' istasyonunda ısıtma ve outgassing işlemine tabi tutulmuşlardır. Outgassing işleminin süre ve sıcaklığı örnek türüne göre değişkenlik arzedebilir ve bu çalışmada, bentonit örneklerindeki nemin uzaklaşması için 30 dakika ve 65 °C şartları uygulanmıştır.

Bu çalışmada, BET-özgül yüzey alanlarını belirlemek için Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait üç örnek seçilmiştir (KVK, AHM, SNK-2). KVK kodlu örnek için 43.52 m²/g ve AHM kodlu örnek için 42.64 m²/g özgül yüzey alan değerleri bulunmuştur. SNK-2 kodlu örnekte özgül yüzey alanı değeri alınamamış olup, bu sonuç örneğin yapısı ile ilişkilidir. Bu örneğin mineralojik verileri (XRD, SEM) amorf benzeri, allofan benzeri değerlendirme ortaya koymuştur. KVK ve AHM kodlu örneklerin özgül yüzey alanları benzerdir (yaklaşık 43 m²/g). AHM kodlu örnek daha yüksek smektit içeriklidir (% 80-85), ancak KVK kodlu örnek smektitin (% 75-80) yanısıra illit (% <5) ve kaolinit (% <5) türü kil minerallerini de içerir ve bu nedenle bu iki örneğin toplamda eşdeğer kil mineral oranına sahip olduğu söylenebilir (Çizelge 8.3). Öte yandan, KVK'nın feldspat dönüşümlü smektitleri içermesi ve AHM'nin ise volkanik cam dönüşümlü smektitleri içermesindeki farklılık ise özgül yüzey alanı değerlerine ayırtman bir parametre olarak yansımamıştır. KVK ve AHM kodlu Edirne-Lalapaşa örneklerinin özgül yüzey alanlarının Ca/Mg içerikli bentonitler için beklenen ve Nabentonitlere göre daha yüksek olması beklenen değerleri gösterdiği söylenebilir. 36

farklı bentonit üzerinde çalışan Kaufold ve diğ. (2010), Ca-bentonitlerin Nabentonitlere göre daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olduklarını bildirmiştir ve bu sonucun 001 bazal mesafe farkı ile ve de farklı yapı ile açıklanamayacağını vermiştir. Çalışmacılar, Ca-bentonitlerin, Na-bentonitlere göre olan daha geniş yüzey alanlarını, muhtemel bir sonuçla, iki değerlikli katyonların (Ca, Mg) varlığı durumundaki yüklerden oluşan geniş boşluklara bağlamaktadırlar. Ayrıca, çalışmacılar bentonitlerdeki özgül yüzey alanının çok farklı olabilmesini de mikroporöz farklılıklara, özellikle de yarı kristal (*quasi-crystalline*) bölgelerin bulunmasına bağlamışlardır. SNK-2 kodlu örneğin özgül yüzey alanı göstermemesi de bu tür bir yaklaşımla açıklanabilir.

Bentonitlerin özgül yüzey alanları birçok silikat malzemelere göre yüksektir. Bentonit, zeolit, sepiolit, kaolinit örneklerinde yapılan çalışmada bentonit zeolite göre daha yüksek yüzey alanlı, dolayısıyla daha adsorban bulunmuştur (İnel ve Tümsek, 2000). Oysaki zeolit bentonite göre daha yüksek katyon değişim kapasitelidir. Bu sonucun nedeni, farklı boyutlu kanallara sahip zeolitlerin bir moleküler elek olması ve dolayısıyla yüzey alanı ölçümlerinde kullanılan gaz moleküllerinin bu kanalların bazılarından geçememesidir. Örneğin, metilen mavisindeki katyonlar zeolitin kanallarından geçemeyecek derecede iridir. Diğer taraftan, İnel ve Tümsek (2000), yukarıda verilen dört malzemeyi farklı solüsyon ve yöntemlerde (mehylene blue, orthophenanthroline, paranitrophenol ve N₂ BET) karşılaştırmış ve çok farklı sonuçlar bulmuşlardır. Özgül yüzey alan değerleri, metilen mavisi ve ortofenatrolin kullanıldığında, "bentonit > sepiolit > zeolit > kaolinit" şeklindedir, ancak, azot ve paranitrofenol kullanıldığında ise "sepiolit > bentonit > zeolit > kaolinit" şeklindedir. Azot adsorplamasında (BET) sepiolit 150 m^2/g , bentonit 41 m^2/g , zeolit 32 m^2/g , kaolinit 14 m^2/g yüzey alanlı bulunmuşlardır. Sadece bentonit için ise metilen mavisi ile 136 m²/g, paranitrofenol ile 116 m²/g ortofenatrolin ile 55 m²/g ve azot ile 41 m²/g değerli özgül yüzey alanları bulunmuştur. Bu tez çalışmasında, KVK ve AHM kodlu örnekler için bulunan özgül yüzey alanı değerleri Ca-bentonitlerin BET- azot adsorpsiyonu yöntemiyle rapor edilen bazı özgül yüzey alanı değerleriyle uyumludur.

Bentonitin özgül yüzey alanının termal işlemler veya asit aktivasyonu ile artış gösterdiği çeşitli çalışmacılar tarafından rapor edilmiştir. Örneğin, Önal ve diğ. (2002) tarafından Kütahya Bölgesi'ne ait Ca-bentonit örneğinde; doğal malzemede

43 m²/g, termal işlem (2 saat; 500 °C) sonrası 90 m²/g ve asit (% 98 H₂SO₄; MERCK) aktivasyonu sonrası 134 m²/g değerleri verilmektedir. KVK ve AHM kodlu örneklerin doğal özgül yüzey alan değerleri de burada verilen Kütahya Cabentonitine benzerdir ve muhtemelen, Edirne-Lalapaşa bentonitleri de asit aktivasyonu ve/veya ısıl işlemler ile daha yüksek özgül yüzey alan değerleri göstereceklerdir.

8.2.11 Zeta potansiyeli

Smektit tanecikleri pH'a bağlı iki çeşit elektriksel yük taşırlar. Birincisi, yüzeylerdeki izomorfik yer değiştirmeden kaynaklanan sabit/yapısal negatif yük ve ikincisi kenarlardaki yerleşik hidroksil gruplarının proton adsorpsiyonu/desorbsiyonu reaksiyonlarından kaynaklanan yüktür. Tetrahedral birimde Si⁺⁴ yerine Al⁺³ ya da oktahedral birimde Al⁺³ yerine Mg⁺², Fe⁺² geçmesi ile bir negatif yüzey çift tabaka oluşmaktadır. Ayrıca, kil taneciklerinin kenar yüzeyinde Al tabakalarının kırılmasından dolayı da pozitif kenar çift tabaka oluşabilmektedir (Swartzen-Allen ve Matijeviç, 1974). Dolayısıyla, kil parçacıkları bir negatif yüzey yükü ve de bir pozitif kenar yüküyle karakterizedirler. Kil partiküllerinin negatif yüklü yüzeylerinin pozitif yüklü kenarları çekmesiyle "card-house" adı verilen yapı oluşur (Lagaly, 1989; Permien ve Lagaly, 1994). Sıvı çözelti içerisinde atılan kil, ortamda başka iyonlar bulunmasa bile, kilden suya geçen iyonlar ve sudaki H⁺ ve OH⁻ iyonları nedeniyle yüzey, pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yük kazanır. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları içeren çözeltinin birbirine nazaran hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka, stern düzlemi, yaygın ve çift tabaka gibi kavramlar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır. Sulu çözeltiler içerisinde taneciklerin elektrokinetik özellikleri katısıvı ara yüzeyindeki adsorplama mekanizmasını anlamakta önemli rol oynamaktadır. Ayrıca bu özellik yine süspansiyon sistemlerinin flotasyon, koagülasyon ve dispersiyon gibi olayları üzerinde etkilidir (Somasundaran ve Fuerstenau, 1966).

Elektriksel yük kazanan taneler birbirlerini iter veya çekerler. Kolloidal parçacıklar arasındaki teorik analiz Derjaguin ve Landau (1941); Verwey ve Overbeek (1948) tarafından geliştirilmiştir. DLVO teorisi olarak bilinen bu etkileşim "parçacıklar arası çift tabaka itme enerjisi (VR)" ve "Van der Waals çekme enerjisi (VA)" olarak tanımlanmaktadır (Luckham ve Rossi, 1999). Sıvı içerisindeki katyonlar ve anyonlar

301

genellikle denge halindedir. Katyonlar en yoğun şekilde tane yüzeyinde yer alırlar. Tane yüzeyinden itibaren, yüzeye tutunmuş iyonların olduğu bir molekül kalınlığındaki iç tabaka "stern tabakası" olarak bilinir. Bu noktadan başlayıp anyon ve katyonların dengeye ulaştığı mesafeye kadar olan tabaka ise "yaygın tabaka (*diffuse layer*)" olarak bilinir. Nihayet, her ikisinin de birlikte oluştuğu sistem ise "elektriksel çift tabaka" olarak adlandırılır (Şekil 8.30).

Katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan iyonlara dengeleyici iyonlar adı verilmektedir. Yüzey potansiyeli teorik olarak yüzeyden sıfır mesafedeki potansiyeldir ve eksponansiyel olarak mesafe ile düşüş gösterir (Çelik, 2004). Dolayısıyla, dengeleyici iyonların yüzey yakınındaki artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü ile dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir. İşte, yüklü yüzeyle bu yüzeyi elektriksel olarak dengeleyen zıt yüklü iyonların oluşturduğu bu bölge "elektriksel çift tabaka" olarak adlandırılır. Diğer taraftan, katı yüzeyinin ölçülebilen elektrik yüküne ise "elektrokinetik potansiyel" veya "zeta potansiyeli (ζ)" adı verilir. Bu potansiyel, tane yüzeyinden bir molekül kalınlığı uzaklıkta bulunan ve dağılmış tabaka içerisinde soyut bir sınır olarak kabul edilen ve kayma düzlemi olarak adlandırılan hayali kesme düzleminde ölçülebilen potansiyeldir (Şekil 8.30). Yüzey potansiyeli ile stern tabakasına ait potansiyelin doğrudan ölçülebildiği bir metot yoktur; zeta potansiyeli stern potansiyeline yakın değerdedir ve yüzey potansiyelinden ise küçüktür (Çelik, 2004).

Kolloidal bir taneciğin bir sıvı faz içerisindeki davranışı zeta potansiyelinin işareti ve değerine bağlıdır. Zeta potansiyeli, bir taneciğin bir dispersiyonda kazandığı net yüktür ve birimi volt'tur. Zeta potansiyelinin büyüklüğü kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Zeta potansiyel değerleri aynı zamanda tanelerin agrega olması, akıcılığı, sedimantasyonu ve filtrasyon davranışlarının belirlenmesi için de kullanılabilir. Tüm tanecikler çok büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyeline sahip ise tanecikler birbirini iterler ve dispersiyon kararlı olur. Tanecikler düşük zeta potansiyeline sahip ise taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından dispersiyon kararısızlığı (topaklanma ve çökelme) oluşur. Kararlı ve kararsız sulu dispersiyon arasındaki ayırım, genellikle ya +30 ya da -30 mV değerleriyle yapılır. +30 mV'dan daha pozitif ve -30 mV'dan daha negatif zeta potansiyel değeri olan tanecikler kararlı olarak kabul edilir.



Şekil 8.30 : Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.

Zeta potansiyeli ile pH arasında belirgin ilişki bulunmaktadır. pH artışının kenaryüzey etkileşimini azalttığına ve böylece card-house yapısının meydana geldiğini belirten çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Lagaly, 1989; Tulun ve Güngör, 1999; Çelik, 2004). Dolayısıyla, süspansiyonun pH değeri ve süspansiyonda yer alan elektrolit türünün karakterize edilmesi gerekmektedir. pH değeri arttıkça zeta potansiyel değeri negatif olarak artmaktadır. Nötr bir kil süspansiyonunda pozitif bir çift tabaka, alümina tabakalarının genişlemesinden dolayı kenar yüzeylerde meydana gelmekte ve bu sayede pH azalışıyla daha fazla pozitif olabilmektedir. Hatta pH artışıyla yüzeyin işareti tersinir olabilmektedir (Van Olphen, 1977). Kil parçacıklarının kenarlarının pH < 7-8 de pozitif yüklü olduğuna dair açıklamalar bulunmaktadır (Hunter ve Alexander, 1963; Nicole ve Hunter, 1970).

Zeta potansiyeli ile malzemenin katyon türleri ve katyon değişim kapasitesi arasında da ilişki vardır. Na⁺ veya Ca⁺² bakımından doygun olan bentonitler arasında önemli

farklılıklar olup Na-bentonitlerlerde tanelerin zeta potansiyelleri yüksektir, parçacıkların kümeleşmeleri zordur, birbirlerinden ayrı durabilmektedirler. Cabentonitlerde ise tanelerin zeta potansiyelleri çok azdır ve parçacıklar kümeleşirler ve süspansiyonlar çöker.

Zeta potansiyel değerini ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler mikro-elektroforesis, akış potansiyeli, elektroosmosis ve sedimantasyon potansiyelidir. Bu çalışmada, Edirne-Lalapaşa bentonit örnekleri için killerin yük özelliklerini belirleyen kullanışlı bir yöntem olduğu savunulan (Swarten-Allen and Matijevic', 1974) mikro-elektroforesis yöntemi uygulanmıştır. Elektrik yüklü alana konulan tane ve çevresindeki iyon grubu farklı yönlere hareket edeceklerdir. Bu olaya "elektroforesis" adı verilir ve bu yöntem taneciğin hareket hızının (elektroforetik hareketlilik) ölçülmesi temeline dayanır. Kil parçacıklarında elektriksel çift tabaka yükünün bu hareketi pozitif elektrota doğru olur ve zıt iyonların bir kısmı negatif elektroda doğru hareket eder. Zıt iyonların diğer kısmı hareket eden parçalara bağlanır ve kayan düzlem (kesme düzlemi) diye ifade edilen kil yüzeyi ile dış sınır tabakası arasında yer alır. Parçacığın zeta potansiyeli kayan düzlemdeki potansiyeli temsil eder.

Deneysel çalışmalar için seçilen örneklerin zeta potansiyeli ölçümleri mikro işlem donanımlı Zeta-Meter 3.0+ marka cihazda (Şekil 8.31), 100V akım; 52,3 Mohms/cm özgül iletkenlik ve K faktörü= 0,71 cm⁻¹ şartları altında yapılmıştır. Ölçüme başlamadan önce 0.5 g tartılan bentonit örnekleri falkon tüplerinin içerisine konularak üzerlerine 50 ml saf su eklenmis ve elde edilen süspansiyon 6000 rpm hızında ve 4 dk boyunca Hettich Universal 320 marka santrifüjde çöktürülmüştür (Şekil 8.31). Santrifüj işlemi sonucunda çözeltinin berrak olan kısmından alınan sıvı zeta ölçüm cihazının pleksiglastan imal edilmiş olan hücresi içerisine konulmuştur. Konulan sıvının oda sıcaklığında (22.5 ± 1 °C) Crison marka pH metre ile pH değeri okunarak kaydedilmiştir (Şekil 8.31). Zeta metre cihazına ait hücrede yer alan bölmelere siyah ve beyaz kapaklar iyice yerleştirilerek taşan sıvı kurulanmış ve konulan sıvıda herhangi bir hava kabarcığının oluşmamasına özen gösterilmiştir. Hücrenin elektrot uçları standart şekilde uygun kapaklara yerleştirilmiş ve akım verilerek oda sıcaklığında ölçümler yapılmıştır. Zeta metre cihazının yanında bulunan aparatta iyon hareketinin yönüne göre okuma 6,3 skalasında sekizli aralıkların olduğu kısımlarda her süspansiyon için ortalama 10 adet ölçüm şeklinde

yapılmış ve elde edilen zeta potansiyel değerlerinin cihaz tarafından belirlenen ortalaması ve standart sapması kaydedilmiştir (Çizelge 8.19). Ölçüm işleminin ardından sıvının tekrar pH değeri okunarak kaydedilmiştir (Çizelge 8.19). Her örnek için zeta potansiyeli ölçümü ikişer defa farklı zaman aralıklarında tekrar edilmiştir.



Şekil 8.31 : Zeta potansiyeli ölçümünde kullanılan a: Hettich marka santrifüj, b: Crison marka pH metre ve c: Zeta-Meter 3.0+ marka zeta metre cihazı.

Çizelge 8.19 : Edirne-Lalapaşa Alanı'ndan derlenen örneklerinin katyon değişim kapasiteleri (KDK), zeta potansiyeli ölçümü öncesi ve sonrası pH değerleri ile zeta potansiyeli ve standart sapma değerleri.

Örnek No	Ortalama KDK Değeri (meq/g)	pH (ilk)	pH (son)	Zeta potansiyeli (mV)	Standart sapma (Zeta potansiyeli)
DML	0.245	6.68	6.70	-17.4	3.890/1.632
TSK-güney	0.572	8.05	8.08	-11.7	1,007/0.942
TSK-batı	0.763	7.72	7.75	-9.5	1.906/1.289
CML	0.490	6.46	6.48	-12.8	2.812/0.960
SNK-3	0.245	6.38	6.44	-15.4	2,703/1,562
SNK-2	0.190	6.48	6,60	-11.2	0.921/1.226
SNK-1	0.218	6.43	6.43	-11.8	0.566/1.554
AHM	0.517	6.69	6,71	-12.7	1,523/1,281
YMR	0.599	7.00	7.03	-15.8	1.406/1.945
KVK	0.436	6.51	6.72	-12.3	1.539/1.679

Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait Ca-bentonit örneklerinde zeta potansiyeli değerleri -9.5 ile -17.4 mV aralığında bulunmuştur. Bu değerler dispersiyonun kararsızlığını işaret eder. Teorik olarak zeta potansiyelinin malzemenin tane boyutuna bir ölçüde bağlı olduğu bilinirse de, Lalapaşa bentonit örneklerinde tane boyutu (Çizelge 8.5) ile zeta potansiyeli arasında açık bir ilişki bulunamamıştır. Ancak, yine de tane boyutu artışı ile zeta potansiyel negatif değerinin arttığını ifade eden zayıf bir korelasyon (0.23) vardır (Şekil 8.32a).

Örneklerdeki kil dışı mineral oranlarının zeta potansiyeli üzerindeki etkisi incelendiğinde, örnekler arasında en yüksek oranda kil dışı mineralleri içeren (toplam kuvars + feldspat + mika oranı % 30 civarındadır) SNK-3 ve DML kodlu örneklerin en yüksek zeta potansiyel negatif değerlerine (-15.4 ve -17.4mV) sahip olduğu görülmektedir.

Örneklerin zeta potansiyel ölçümlerinde, ölçüm öncesinde ve sonrasında yapılan pH ölçümlerde önemli bir fark oluşmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 8.19). Ca-bentonitler üzerinde yapılan çalışma azlığına karşın, Na-bentonitler için aynı pH aralığında yapılan bazı çalışmalarda Na-bentonitin, pH değerinden bağımsız olarak tüm pH aralıklarında, eksi değer aldığı belirlenmiştir. Genel olarak, smektitlerin zeta potansiyellerinin pH= 2-12 aralığında negatif değerlerde olduğu rapor edilmiştir (Pashley, 1985; Sondi ve Pravdic, 1996). Ancak, Duran ve diğ. (2000) tarafından, çok düşük pH değerlerinde pozitif zeta potansiyel değerleri oluştuğu da rapor edilmiştir. Edirne-Lalapaşa Ca-bentonit örneklerinde, zeta potansiyeli ile pH arasında açık bir ilişki saptanmamıştır. Ancak, Şekil 32b'de pH azalmasıyla zeta potansiyeli negatif değerinin arttığı zayıf bir ilişki olarak görülmektedir (R²: 0.21). Diğer taraftan, Lalapaşa Bölgesinde jeolojik yaş ile pH arasında bir ilişki olup, Eosen İslambeyli Formasyonu'ndan Oligosen Pınarhisar Formasyonu'na doğru, pH artışı bulunmaktadır. Jeolojik çevrenin pH ile olan ilişkisi zeta potansiyel değerlerinde açıkça ortaya çıkmamıştır.

Çizelge 8.19'da görüldüğü gibi Lalapaşa bentonit örneklerinin KDK değerleri 21.8 ile 76.3 meq/100g arasındadır. Bentonitlerin KDK değeri üzerinde esasen smektit oranının etkisi önemlidir. Literatürde Na-bentonitlerin KDK değerleri ile zeta potansiyelleri arasında ilişkiden bahseden çalışmalar olmasına karşın Ca-bentonitler için bu tür çalışma görülmemiştir. Edirne-Lalapaşa Alanı Ca-bentonitlerinde KDK değerlerinin artışı ile zeta potansiyel negatif değerinin azaldığına dair zayıf bir ilişki görülmüştür (R²: 0.29; Şekil 32c). SNK kodlu örneklerin KDK değerleri yaklaşık 20 meq/100g civarında iken zeta potansiyel değerleri -11 ile -15 mV aralığındadır. TSKbatı kodlu örnek ise tüm örnekler arasında saf smektite en yakın olandır (Çizelge 8.2a; % 90-95 smektit) ve bu örnek hem en yüksek KDK değerlidir hem de en düşük negatif zeta potansiyel değerli olan örnektir (Çizelge 8.19).

Edirne-Lalapaşa Alanı Ca-bentonitlerinde zeta potansiyeli ile smektitlerin bazı katyonları ve tabaka yükleri arasındaki ilişki özel olarak incelenmiştir. (Çizelge 8.4 ve 8.20; Şekil 32d-j). Örneklerde tetrahedral yük (tetrahedral Al) 0.02-0.37, oktahedral yük 0.54-1.35 ve tabakalar arası yük 0.77-1.51 arasındadır (Çizelge 8.4). Katyonlar ise oktahedral alanda Al (2.65-3.00), Fe (0.19-0.63), Mg (0.57-1.24) ve tabakalar arası alanda K (0.02-0.37), Na (0.02-0.16), Ca (0.32-0.67) şeklindedir. Smektitlerdeki tüm tabaka yüklerinin (tetrahedral yük; oktahedral yük ve tabakalar arası yük) zeta potansiyeli üzerinde açık bir etkisi görülmemektedir (Şekil. 32d, e ve f). Oysaki tabakalar arası değişebilir katyonlar (K⁺, Na⁺, Ca⁺²) düşünüldüğünde zeta potansiyeli ile olan bir zayıf ilişkiden bahsedilebilmektedir. Na⁺+K⁺ arttıkça zeta potansiyel negatif değeri artmakta, buna karşın Ca⁺² azaldıkça zeta potansiyel negatif değeri artmakta, buna karşın Ca⁺² azaldıkça zeta potansiyel negatif değeri artmakta, buna karşın Ca⁺² azaldıkça zeta potansiyel negatif değeri artmakta yük arasında doğrudan bir ilişki görülmemiş ise de smektitin bazal mesafesi (d₀₀₁) üzerinde de etkili olan değişebilir katyonların zeta potansiyeli üzerinde bir etkisi olduğu söylenebilir.



Şekil 8.32 : Edirne-Lalapaşa Alanı Ca-bentonit örneklerinde zeta potansiyel değerleri ile tane boyutu (a), pH (b), KDK (c), tetrahedral yük (d), oktahedral yük (e), tabakalar arası yük (f), Na⁺+K⁺ (g), Ca⁺² (h), oktahedral Al⁺³ (i) ve oktahedral Mg⁺² (j) arasındaki ilişkileri gösteren diyagramlar.

Lalapaşa Ca-bentonitlerinin zeta potansiyel değerleri ile en belirgin ilişki smektitlerin oktahedral alüminyum ve oktahedral magnezyum değerleri arasında görülmüştür (Şekil 32i ve j; Çizelge 8.4 ve 8.19). Oktahedral demir için ise bu tür bir ilişki görülmemiştir. Zeta potansiyeli negatif değeri oktahedral Al⁺³ artışı ile artmaktadır (korelasyon katsayısı 0.51; Şekil 32i). Tersi olarak, zeta potansiyel negatif değeri Mg⁺² artışı ile azalmaktadır (korelasyon katsayısı 0.53; Şekil 32j). Dolayısıyla, Cabentonitlerin zeta potansiyel değerleri üzerindeki en önemli etkinin, smektitlerin tetrahedral ve tabakalar arası katyonlarından ziyade oktahedral tabaka katyonları tarafından oluşturulduğu belirlenmiştir.

8.3 Malzeme Karakterizasyonu Genel Değerlendirmesi

Bentonit malzeme karakterizasyonlarını ve teknolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Eosen-İslambeyli Formasyonu'na ait yedi ve Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait üç örnek olmak üzere toplam on adet örnek ile çalışılmıştır. Öncelikle, örneklerin karakterleri (XRD, DTA, TGA, SEM, tüm kaya kimyasal ve smektit kimyasal-yapısal verileri) açıklanmıştır. Sonrasında ise pH tayini, şişme indeksi (SI), su emme kapasitesi, yağ emme kapasitesi, jelleşme katsayısı, kolloidal yetenek tayini, filtrasyon (süzme), viskozite (süspansiyon), katyon değiştirme kapasitesi (KDK), yüzey alanı (BET) ve zeta potansiyeli ölçümleri uygulanmıştır.

Örnekler, genelde beyazımsı bej-bej-gri renklerde, iki örnek (KVK ve DML) ise sarıyeşil renklidirler. İslambeyli Formasyonu örneklerinde major oksit değerleri oldukça geniş aralıklıdır. SiO₂/Al₂O₃ oranı 2.62-4.47, MgO % 1.89-4.94 ve CaO % 1.20-3.07 şeklindedir. Na₂O+K₂O toplamı (% 0.36-5.74) büyük ölçüde feldspat ve mika kaynaklıdır ve iki tür feldspat varlığını da işaret eder. Na₂O+K₂O toplamı % 0.50'den düşük örneklerin tümü yüksek smektitlidir. SNK kodlu üç örnek (Lalapaşa-Sinanköy lokasyonu) yüksek potasyumludur ve Na₂O+K₂O toplamları % 3.33-5.74 aralığındadır. Yüksek Al değerli SNK-2 kodlu örnek belirgin amorf içerikli olarak yorumlanmıştır.

Örnekler genelinde, kil mineralleri olarak başlıca smektit ve düşük oranlarda illit, kaolinit ve klorit ile kil dışı mineraller olarak kuvars, feldspat, mika ve kalsit bulunur. Tüm örneklerde ana bileşen olan smektitin bazal mesafesi, SNK-2 kodlu örnek hariç yüksek şiddetli, simetrik ve keskindir ve yüksek kristalinite dereceli Casmektitleri işaret eder (Brindley, 1980; Wilson, 1987). XRD verilerinin bazılarına

göre smektitlerin % 10-40 oranında I/S türü karışık katman gösterdiği, ancak diğer bazı XRD verilerine göre ise smektitlerin karışık katman içermediği anlaşılmıştır (I_{002}/S_{003} mesafe değeri; I_{001}/S_{002} mesafe değeri ve $\Delta 2\theta^{\circ}$; Reynolds, 1980; Moore ve Reynolds, 1997).

KVK örneğinde feldspat-smektit dönüşümü belirgin olup özellikle feldspat tanelerinde çoğu zaman morfoloji korunmuş ancak psödomorfik olarak smektite dönüşüm gerçekleşmiştir. Diğer örneklerde volkanik cam-smektit dönüşümü yaygındır ve bazılarında feldspat-smektit ve hatta mika-smektit dönüşümleri de ayrıca saptanmıştır. Smektitler yaprak (*flake*) şeklinde oluşum gösterirler ve bu yaprakların birlikteliği tabaka, bal peteği (*honeycomb*), mısır gevreği (*cornflake*), sünger (*sponge*), gül buketi benzeri (*rose-like*) morfolojilerde gözlenmiştir.

Smektitlerdeki tetrahedral yük, örnekler genelinde 0.02-0.37 arasında değişir. Sadece Eosen-İslambeyli Formasyonu örnekleri kendi içinde düşünüldüğünde ve de Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örnekleri ile birlikte düşünüldüğünde, üst seviyelere doğru tetrahedral yükte azalma vardır. Oktahedral yük 0.54-1.35 arasında ve tabakalar arası yük 0.77-1.51 arasında olup, her ikisi için de üst seviyelere doğru artış bulunur.

Smektit grup minerallerde adsorbe suyun düşük sıcaklıkta (100-200 °C), yapısal suyun (hidroksil) ise 450-500 °C aralığında başlayarak 600-750 °C arasında tamamlanan bir şekilde kaybedildiği, 800-900 °C arasında ise kristal yapının yıkıldığı ve yeni faz dönüşümlerinin (mullit, kristobalit, kordiyerit) meydana geldiği bilinmektedir (Grim, 1968; Parker, 1988). Saf smektite yakın bulunan AHM kodlu örneğin DTA eğrisinde yaklaşık 100 °C'de uç veren ana endotermik pik gevşek bağlı tabakalar arası suyun çıkışı ile ilişkilidir ve bu pik yaklaşık 150 °C'de bir omuza sahiptir. Bu omuz tabakalar arası suyun ikinci aşama çıkışını gösterir ve muhtemelen farklı bağlı su moleküllerinin bulunmasından kaynaklanmış olup değişebilir katyonların cins ve miktarına bağlı bir değişikliği işaret eder (Greene-Kelly, 1957; Weir ve Greene-Kelly, 1962; Post ve diğ., 1997). DTA eğrisinde, 650 °C civarındaki endotermik pik hidroksil uzaklaşmasını (dehidroksilasyon), 900-1000 °C arasındaki yine küçük endotermik-ekzotermik pikler ise muhtemelen faz dönüşümü ve yapı yıkılmasını ifade ederler. TGA eğrisinde 200 °C'ye kadar hızlı bir ağırlık kaybı oluşmuştur (% 13), 200-600 °C arasında önemli bir kayıp olmamıştır (% 2.5) ve 600-

700 °C arasında ise % 2.5 ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. 1000°C'deki toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 18'dir.

İslambeyli Formasyonu (Eosen)'na ait örneklerin tane boyutları homojen dağılımlıdır, ancak formasyonun en üst seviye örneklerinin taneleri alt-orta seviye örneklerine nazaran daha büyük boyutludur. Genelde özgül yüzey alanları ile tane boyutu arasında negatif bir ilişkiden söz edilebilir. Ancak, iri tane boyutlu DML kodlu örnekte, beklenenin aksine özgül yüzey alanının yüksek değeri ise ilginçtir ve bu sonuç, muhtemelen Oligosen birimlerdeki smektitlerin ve yanısıra diğer kil minerallerinin (illit ve kaolinit) yapısı ile ilişkili olabilir.

Örneklerin nem içerikleri ile smektit içerikleri arasında doğru bir ilişki vardır. Bölgedeki (Lalapaşa) bentonit ocaklarına ait örneklerde nem içerikleri % 7-12 mertebesindedir. Yoğunluklar (2.06-3.42 g/cm³) ise kil mineral oranları, özellikle smektit oranlarındaki artış ile azalma gösterir. Kükürt değerleri örnekler geneli için % 0.03-0.16 ve İslambeyli Formasyonu için % 0.03-0.15 mertebesindedir ve örneklerdeki smektit içeriklerindeki artış ile de doğru ilişkilidir. Karbon değerleri örnekler genelinde % 0.08-0.39 ve İslambeyli Formasyonu için % 0.09-0.21 aralığında olup özellikle formasyonun alt seviyelerinden üste doğru bir artış gösterir.

Örneklerdeki pH değerleri 7.51-8.54 arasındadır. Örneklerin yüksek smektit içerikli Ca-bentonit olmaları açısından, bu pH değerlerinin Ca-smektitleri de bir anlamda temsil ettiği düşünülebilir. Ancak, İslambeyli Formasyonu genelinde pH'ın smektit veya diğer bileşenlerin etkisinin yanısıra, ortam ve zamana bağlı olarak değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerine doğru pH artmıştır ve bu artış, muhtemelen yine üst seviyelere doğru karbonat içeriklerindeki artışla da kısmen ilişkilidir. Düşük oranda karbonat varlığında bile pH'ın arttığı Kaufhold ve diğ. (2008) tarafından rapor edilmiştir. Diğer taraftan, smektitlerde Na⁺ yerine Ca⁺² geçmesi sonucunda da kalsiyum iyonlarının hidrolizi ile pH değerinin yükselebildiği açıklanmıştır (Kaufhold ve diğ., 2008).

Örneklerin şişme indeksi (SI) değerleri 2-7 ml/2g arasındadır. Smektitlerde Na⁺ varlığında fazla, Ca⁺² varlığında ise az suyun yapıya girmesi söz konusudur. Az su giren Ca-bentonitler bu nedenler düşük SI değerleri verir (Luckham ve Rossi, 1999) ve dolayısıyla, bu çalışmada bulunan SI değerleri Ca-bentonitler için beklenen sonuçlardır. Diğer taraftan, Lalapaşa bentonit örnekleri için, SI değerleri ile nem

içerikleri arasında doğru bir ilişki vardır ve de tane boyutu küçüldükçe SI değerlerinde de artış olduğu söylenebilir.

Bentonit örnekleri genelinde su emme kapasitesi büyük ölçüde smektit içeriklerine bağlı görülmektedir ve % 123-204 arasında bulunmuştur. Bentonit ocaklarına ait örnekler bazında ise su emme kapasitesi yaklaşık % 150-200 arasındadır. Örneklerin yağ emme değerleri ise % 37-67 arasında, bentonit ocaklarının örnekleri için ise yaklaşık % 40-50 arasındadır. Volkanik cam kökenli smektit içeren örneklerde feldspat kökenli smektit içeren örneklere nazaran yağ emme değerleri yüksek bulunmuştur. Yağ emme ve su emme değerleri arasında ise negatif ilişki saptanmıştır.

Bentonit jel süspansiyonları tiksotropi adı verilen zamana bağlı akış gösterebilirler. Lalapaşa bentonit örneklerinin çoğunun süspansiyonlarında akma görülmediği, tabanda çökme meydana geldiği görülmüştür, bazılarında ise jelleşme meydana gelmiş ve 1 dakikayı geçen akma kaydedilmiştir. Süspansiyon içerisindeki sıvı faz, jelin boşluklarında hareketsiz kalmış ve akışkanlık olmamıştır. Bu sonuç, Lalapaşa örneklerinin Ca-bentonit olmalarının ifadesidir ve yorumlanabilir bir jelleşme bulunmamıştır.

Kil mineralleri küçük tane boyutları, geniş yüzey alanları, yüzey yükleri ve değişebilir katyonları nedeniyle sulu ortamda kolloidal davranış gösterirler ve özellikle montmorillonit, liyofilik (taneciklerin ortamca çekilmesi) ve de liyofobik (taneciklerin ortamca itilmesi) özellikler gösterebilmektedir (Hunter ve Alexander, 1963; Güven, 1992; Lagaly, 1986, Van Olphen, 1977). Taneciklerin birleşerek aglomeratlar ve bunların da birleşerek büyük kümeler (flok) oluşturması ve bunların hızla çökmesi flokülasyon (koagülasyon) olarak bilinir. Lalapaşa örneklerinin çökelti miktarları % 10-20 arasında değişmektedir ve TS 5360 (1987)'e göre döküm sanayi için çökelti miktarı en çok % 20 olmalıdır. Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'na ait üç örnekte çökelti miktarları diğer örneklere nazaran yüksek değerlerdedir (% 19-20). İslambeyli Formasyonun ise en alt seviyesine ait örnekte (KVK) çökelti miktarı en yüksektir (% 16) ve bu sonuçlar muhtemelen feldspat-smektit dönüşümlü örneklerde volkanik cam-smektit dönüşümlü örneklere nazaran daha yüksek çökelti miktarını işaret eder.
Kil ile hazırlanan çamurlarda bir kısım su serbest haldedir ve bu suyun iyi bir çamurda az olması beklenir. Filtrasyon işlemi sırasında su süzüldükten sonra filtre kağıdı üzerinde bir pasta oluşur ve bu pastanın kalınlığı filtrasyon suyu miktarı ile orantılıdır. TS 977 (1993)'ye göre sondaj bentonitin (Na-bentonit) filtrasyon değeri en çok 15 ml olmalıdır. Lalapaşa örneklerinin bağıl süzüntü hacimleri ise 78-296 ml arasında değişmektedir ve bu yüksek değerler Ca-bentonitler için beklenilen bir sonuçtur.

Bentonitler görünür ve plastik viskozite olarak iki farklı viskozite davranışı gösterirler ve Na-bentonitlerin jelimsi yapı oluşturmaları sebebiyle viskoziteleri yüksek iken Ca-bentonitlerde fazla jelleşme gözlenmediğinden viskoziteleri düşüktür. Van Olphen (1963), Luckham ve Rossi (1999) ve Abend ve Lagaly (2000) tarafından bentonit-su sistemlerinde görünür viskozitenin önemli derecede pH'a bağlı olduğu, tane konsantrasyonunun artması ile süspansiyonun viskozitesinin arttığı ve tane boyutu ile viskozitenin ters orantılı olduğu belirtilmiştir. pH değerlerinde artış olduğunda görünür viskozite artacaktır, çünkü OH⁻ iyonlarından dolayı tane kenarlarındaki yük yoğunluğu negatif olmaktadır (Abend ve Lagaly, 2000). Edirne-Lalapaşa örneklerinin plastik viskoziteleri 0.5-2.5 cp, görünür viskoziteleri 1.25-3 cp ve akma noktaları 0-2.5 cp aralıklarında bulunmuştur. Bentonit ocaklarına ait örnekler için plastik viskozite 1-2 cp ve görünür viskozite 1.75-2 cp arasındadır ve akma noktası <1 cp'dir. Görünür viskozite ile smektit oranları arasında bir ilişki saptanmamıştır.

Örneklerin KDK değerleri smektit içeriklerindeki artışa açıkça paralel bir artış göstermiştir. Smektitlerde yer değiştirebilir katyonlarının yer aldığı tabakalar katyon değişimin gerçekleştiği başlıca alanlardır. Lalapaşa örneklerinde smektitlerin tabakalar arası katmanları Ca'ca zengin, Na ve K'ca fakirdir (saflaştırılmış smektit analizlerinin sonuçları) ve bu nedenle Lalapaşa örnekleri için katyon değişimi başlıca Ca kontrollü olmuş olmalıdır. Lalapaşa bentonit örnekleri genelinde KDK değerleri 19-76 meq/100g aralığındadır ve bu KDK aralığı Taylor (1985) tarafından endüstriyel Ca-montmorillonitler için verilen 40-120 meq/100g değer aralığı ile uyumludur. SNK kodlu örnekler hariç, Eosen-İslambeyli Formasyonu örnekleri (yaklaşık 44-60 meq/100g) ve de Oligosen-Pınarhisar Formasyonu örnekleri (57-76 meq/100g) endüstriyel kullanımlı bulunmuştur.

Bentonitlerin özgül yüzey alanları birçok silikat malzemelere göre yüksektir. Özgül yüzey alanı belirlenen (BET yöntemi) üç örnekten KVK için 43.52 m²/g ve AHM için 42.64 m²/g özgül yüzey alan değerleri bulunmuştur. SNK-2 kodlu örnekte özgül yüzey alanı değeri alınamamıştır ve bunun nedeni, muhtemelen bu örneğin allofan benzeri yapısından dolayıdır. Bu örneğin de aralarında bulunduğu Sinanköy lokasyonuna ait bir kısım örneklerde smektit dışı bileşenlerin önemli oranda bulunmamasına karşın, XRD verilerinde smektit bazal piki (d₀₀₁) beklenen şiddette gözlenmemiştir. Kaufhold ve diğ. (2010), bentonitlerin çok farklı özgül yüzey alanlarına sahip olmalarını, yapılarındaki mikro-poröz farklılıklara, özellikle de yarı kristal (quasi-crystalline) bölgelerin bulunmasına bağlamışlardır. SNK-2 kodlu örneğin çok düşük özgül yüzey alanı göstermesi de bu genellemenin bir ifadesi olmalıdır. KVK ve AHM kodlu örnekler için bulunan özgül yüzey alanı değerleri Cabentonitlerin BET-azot adsorpsiyonu yöntemiyle rapor edilen bazı özgül yüzey alanı değerleriyle uyumludur. Bentonitin özgül yüzey alanının termal işlemler veya asit aktivasyonu ile artış gösterdiği de rapor edilmiştir. Önal ve diğ. (2002) tarafından Kütahya Bölgesi'ne ait Ca-bentonit örneğinde; doğal malzemede 43 m²/g, termal işlem (2 saat; 500 °C) sonrası 90 m²/g ve asit (% 98 H₂SO₄; MERCK) aktivasyonu sonrası 134 m²/g değerleri verilmektedir. KVK ve AHM kodlu örneklerin doğal özgül yüzey alan değerleri de burada verilen Kütahya Ca-bentonitine benzerdir ve muhtemelen, Edirne-Lalapaşa bentonitleri de asit aktivasyonu ve/veya ısıl işlemler ile daha yüksek özgül yüzey alan değerleri göstereceklerdir.

KVK ve AHM özgül yüzey alanları benzerdir. Bu nedenle, KVK'nın feldspat dönüşümlü smektitleri içermesi ve AHM'nin ise volkanik cam dönüşümlü smektitleri içermesindeki farklılık, onların özgül yüzey alanı değerleriyle ilişkilendirilememiştir. KVK ve AHM kodlu Edirne-Lalapasa örneklerinin özgül yüzey alanlarının, Nabentonitlerden daha yüksek yüzey alanlı olan Ca/Mg-bentonitler için beklenen değerleri gösterdiği söylenebilir. 36 farklı bentonit üzerinde çalışan Kaufold ve diğ. (2010), Ca-bentonitlerin Na-bentonitlere göre daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olduklarını, bunun ise muhtemelen iki değerlikli katyonların (Ca, Mg) varlığı durumundaki yüklerden oluşan geniş boşluklardan dolayı olabileceğini açıklamışlardır.

Zeta potansiyeli bir taneciğin bir dispersiyonda kazandığı net yüktür (volt). Tüm tanecikler çok büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyele sahipse, tanecikler

birbirini iterler ve dispersiyon kararlı olur. Eğer, tanecikler düşük zeta potansiyeline sahip ise taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından dispersiyon kararsızlığı (topaklanma ve çökelme) oluşur. Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait Ca-bentonit örneklerinde elektroforesis yöntemiyle belirlenen zeta potansiyel değerleri -9.5 ile -17.4 mV aralığında bulunmuştur ve bu değerler dispersiyon kararsızlığını işaret etmektedir. Özellikle, İslambeyli Formasyonu bentonit örnekleri için pH arttıkça zeta potansiyelinin negatif değerinin de arttığı görülmüştür. pH artışıyla kil parçacık yüzeyinin işareti tersinir olabilmektedir (Van Olphen, 1977) ve kil parçacıklarının kenarlarının pH <7-8'de pozitif yüklü olduğuna dair açıklamalar bulunmaktadır (Hunter ve Alexander, 1963; Nikole ve Hunter, 1970). Ayrıca, SNK kodlu örneklerin haricinde, örneklerin KDK değerleri arttıkça zeta potansiyel değerlerinde de genel bir yükselme görüldüğü söylenebilir. Diğer taraftan, kil dışı mineralleri daha yüksek oranda içeren örnekler için daha yüksek negatif zeta potansiyel değerleri bulunmuştur ve buna göre, smektit dışı mineral taneciklerinin de zeta potansiyeli sonuç değerleri üzerinde etkisi olmuş olduğu söylenebilir. Öte yandan, iri tane boyutlu örneklerde yüksek negatif zeta potansiyel değerleri saptanmıştır ki bu veriler de muhtemelen, tane boyutu ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki olabileceğini gösterir.

Smektit tabaka yükleriyle zeta potansiyeli arasında belirgin ilişki saptanmamıştır. Zeta potansiyel değerleri açısından en belirgin ilişki ise smektitlerin oktahedral ve tabakalar arası katyonları ile olan karşılaştırılmasından ortaya çıkmaktadır (Ekinci-Şans ve diğ., 2017). Buna göre, zeta potansiyelinin özellikle oktahedral alandaki Al⁺³ ve Mg⁺² ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Oktahedral Al⁺³ arttıkça zeta potansiyelinin negatif değeri artmaktadır. Oktahedral Mg⁺² arttıkça da zeta potansiyeli negatif değeri azalmaktadır. Na-bentonitlerde tanecikler birbirlerinden ayrı durabilmektedirler ve tanelerin zeta potansiyelleri yüksektir. Ca-bentonitlerde ise tanelerin zeta potansiyelleri düşük olup tanecikler kümeleşirler ve süspansiyonlar genelde çökme gösterir. Ca-bentonitlerin zeta potansiyeli hakkında çalışma azlığına karşın, Na-bentonitlerin zeta potansiyel değerleriyle ilgili yapılan çalışmalarda smektitlerin değişebilir katyon türlerinin önemi açıklanmıştır. Edirne-Lalapaşa örnekleri için zeta potansiyeli üzerinde özellikle tabakalar arası katyonların da (K, Na, Ca) etkisi olduğu düşünülebilir.

Edirne-Lalapaşa Alanı bentonit örneklerinin jeolojik-stratigrafik, mineralojik, kimyasal ve teknolojik karakterlerini karşılaştırabilmek ve dolayısıyla çalışmanın genel bir sonucunu özetlemek için Çizelge 8.21 oluşturulmuştur. Bu çizelgede, örnekler jeolojik-stratigrafik, mineralojik ve kimyasal çalışmaların verilerine göre gruplandırılmıştır. Edirne-Lalapaşa Alanı bentonit örneklerinin genel verileri, zaten coğrafi olarak bir anlam ifade etmektedirler ve en azından bu bölgenin bentonitleri hakkında önemli bilgi sunarlar. Ancak, daha önemlisi, bu bölgenin örnekleri hem jeolojik-stratigrafik farklılıklara sahip olmaları, hem kimyasal farklılıklara sahip olmaları, hem de smektit oluşumu ve smektit dönüşümündeki birincil bileşenin farklılıklarına sahip olmaları açılarından da önemlidirler. Dolayısıyla bu tür örnek grupları sonucunda, sadece bir coğrafi bölgenin bentonitlerine ait karakteristikler değil, aynı zamanda smektitleşme farklılıkları ile bentonit teknolojik sonuçlarının karşılaştırması açısından da önemli veriler ortaya çıkmıştır. Tüm bu parametrelerin etkisinde ve Çizelge 8.21'de bulunan tüm verilerin yorumlanmasıyla aşağıdaki genel sonuçlar açıklanabilmektedir.

1) Örneklerin smektit içeriklerindeki artış ile belirgin olarak; örneklerin nem içeriği, su emme kapasitesi, şişme indeksi ve katyon değişim kapasitesi artmaktadır.

2) Örneklerin smektit içeriklerindeki artış ile negatif ilişkili olan parametreler ise tane boyutu, yoğunluk, yağ emme, bağıl süzüntü hacmi ve görünür viskozitedir.

3) Örneklerin smektit içeriklerindeki artış ile belirgin bir ilişkisi bulunmayan parametreler çökelti miktarları (kolloidal yetenek) ve plastik viskozitedir.

4) Bentonit örneklerinin, genel anlamda, yağ emme ve su emme değerleri arasında negatif ilişki vardır.

5) Bentonit örneklerinin, genel anlamda, özgül yüzey alanları ve tane boyut irilikleri arasında negatif ilişki vardır.

6) Bentonit örneklerinin pH değerleri smektit karakterinden ziyade jeolojik ortamastratigrafiye bağlı bulunmuştur.

7) Edirne-Lalapaşa bentonit örnekleri Ca-bentonitlerdir ve bu nedenle jelleşme özellikleri anlamlı değildir ve belirgin bir jelleşme göstermezler.

8) Bentonitlerin zeta potansiyelleri pH'ın, tane boyutunun ve smektit dışı minerallerin varlıklarının ve de oranlarının etkisinde olduğu gibi, özel olarak smektit

oktahedral tabaka katyonları ile ve kısmen de tabakalar arası katyonlarla ilişkili bulunmuştur. Smektitlerde oktahedral Al^{+3} ve değişebilir katyonlardan Na^++K^+ arttıkça bentonit örneklerinin zeta potansiyeli negatif değeri artmaktadır ama oktahedral Mg^{+2} ve değişebilir katyonlardan Ca^{+2} arttıkça zeta potansiyeli negatif değeri azalmaktadır.

9) Aynı formasyonun (İslambeyli Formasyonu), başlıca feldspatlardan dönüşümlü smektitlerini içeren bentonit örneklerinin (Çizelge 8.20; KVK), başlıca volkanik cam dönüşümlü smektitlerini içeren bentonit örneklerine (Çizelge 8.20; YMR, AHM, CML) göre; çökelti miktarları (kolloidal yetenek) daha yüksek, buna karşın, tane boyutları, bağıl süzüntü hacimleri, yağ emmeleri, plastik ve görünür viskoziteleri, katyon değişim kapasiteleri ve de zeta potansiyeli negatif değerleri daha düşüktür.

10) Smektitlerin XRD bazal piklerindeki keskinlik artışı bentonit örneklerinin teknolojik parametre değerlerine olumlu etki yapmaktadır. Özellikle, İslambeyli Formasyonu'nun yayvan bazal piklere sahip SNK kodlu örnekleri ile keskin bazal piklere sahip diğer örnekleri arasındaki farklılık bu sonucu yansıtmaktadır.

11) Edirne-Lalapaşa Alanı bentonitleri, özellikle de işletilmekte veya işletme aşamasında olan ocaklara ait bentonitler, herhangi bir forma getirilmeksizin ve aktive edilmeksizin, tüvanan halde gerçekleştirilen analiz/deney/test sonuçlarına göre, Cabentonitler için tanımlanmış bazı standartlar açısından endüstriyel hammadde olarak sınıflanabilirler.

12) Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinin teknolojik analiz ve deney sonuçları (Çizelge 8.20) literatürdeki Ca-bentonitler için verilen sonuçlara benzerdir. Murray (2007), Ca-montmorillonitlerin Na-montmorillonitlere göre daha düşük özgül yüzey alanı (50-80 m²/g), daha düşük katyon değiştirme kapasiteli, daha düşük şişme indeksli (2-3) ve daha düşük viskoziteli olduklarını belirtmiştir.

13) Edirne-Lalapaşa Alanı bentonitlerinin teknolojik verileri hakkında kısıtlı bir literatür bulunmaktadır (Orhun, 2006; Chimeddorj, 2007; Bulut ve diğ., 2009). Çizelge 8.21'de, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla birlikte önceki literatüre ait bazı veriler de verilerek bir karşılaştırma yapılmıştır. Önceki literatür, her ne kadar az sayıda örnek sonucunu temsil etse de; şişme, su emme, jelleşme, çökelti miktarı, pH, bağıl süzüntü hacmi, görünür viskozite ve KDK verileri bu çalışmadaki sonuçlarla, çökelti miktarı hariç büyük ölçüde benzerdir.

Analiz / Test / Deney	Tüm Örnekler Geneli	Eosen İslambeyli	Eosen Islambevli	Eosen İslambeyli	Eosen İslambeyli	Oligosen Pinarhisar	Oligosen Pınarhisar
	Genen	Formasyonu Geneli	Formasyonu Alt Seviye (KVK)	Formasyonu (SNK)	Formasyonu (YMR+AHM+CML)	Formasyonu (TSK)	Formasyonu (DML)
рН	7.51-8.54	7.51-8.54	7.51	7.90-8.54	7.73-8.19	8.18-8.50	8.32
C (%)	0.08-0.39	0.09-0.21	0.09	0.09-0.21	0.13-0.16	0.13-0.39	0.08
S (%)	0.03-0.16	0.03-0.15	0.11	0.03-0.09	0.07-0.15	0.13-0.16	0.03
Tane Boyut (d₀9₀) (μm)	35-194	35-194	36	35-194	40-74	37-49	85
Yük (T)	0.02-0.37	0.03-0.37	0.37	0.03-0.07	0.07-0.25	0.09-0.24	0.02
Yük (O)	0.54-1.35	0.54-1.35	0.62	1.20-1.35	0.54-0.88	0.94-1.22	1.05
Yük (TA)	0.77-1.51	0.77-1.43	0.99	1.25-1.43	0.77-1.06	1.02-1.51	1.08
Al (O)	2.65-3.00	2.69-3.00	2.69	2.79-2.86	2.84-3.00	2.65	2.95
Nem İçeriği (%)	2.9-20.4	2.9-12.0	11.3	2.9-6.9	7.3-12.0	12.9-20.4	3.8
Yoğunluk (g/cm³)	2.06-3.02	2.42-3.42	2.48	3.02-3.42	2.42-2.88	2.06-2.35	2.29
Şişme İndeksi (ml/2g)	2-7	2-6	6	2-4	6	7	5
Yağ emme kapasitesi (%)	37-67	37-67	37	50-67	40-52	40-43	45
Su Emme Kapasitesi (%)	123-204	123-204	161	123-139	156-204	195-196	140
Çökelti Miktarı (%)	10-20	10-16	16	11-13	10-13	19-20	20
Jelleşme Katsayısı	(-)-33	(-)-25	-	(-)-25	25-33	-	-
Bağıl Süzüntü Hacmi (ml)	78-296	78-296	78	262-296	130-220	124-142	196
Plastik Viskozite (cp)	0.5-3	1-2	1	1.5-2	1-2	0.5-2.5	2
Görünür Viskozite (cp)	1.25-3	1.25-2	1.25	1.75-2	1.75-2	1.75-2.5	3
KDK (meq/g)	0.190-0.763	0.190-0.599	0.436	0.190-0.245	0.490-0.599	0.572-0.763	0.245
BET Yüzey Alanı (m²/g)	?	?	43.52	-	42.64	-	-
Zeta potansiyeli (mV)	(-9.5)-(-17.4)	(-11.2)-(-15.8)	-12.3	(-11.2)-(-15.4)	(-12.7)-(-15.8)	(-9.5)-(-11.7)	-17.4

Çizelge 8.20 : Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait bentonit örneklerinin teknolojik parametrelerinin; örnekler genelinde, formasyon bazında ve stratigrafik seviyeler ile mineralojik-kimyasal sonuçlar bazında gruplandırılması ve bu gruplara ait değerlerin karşılaştırılması.

Testler	Orhun (2006) (2 örnek)	Chimeddorj (2007) (1 örnek)	Bu çalışma (10 örnek)
Şişme (ml/2g)	-	6	2-7
Su emme (%)	-	134	123-204
Jelleşme	11	-	(-)-33
Çökelti miktarı (%)	2.5	-	10-20
рН	7.5	6.4	7.5-8.5
Bağıl süzüntü hacmi (ml)	132-180	-	78-296
Görünür viskozite (cp)	1.75 (% 5)	1.75 (% 6)	1.25-3 (% 6)
KDK (meq/g)	0.43	0.65	0.19-0.76

Çizelge 8.21 : Bu çalışmada elde edilen teknolojik deney sonuçlarının literatür karşılaştırılması.





9. TARTIŞMA

9.1 Jeoloji

Trakya Havzası'nın tektonik ortamı ve oluşumu hakkında bazı farklı görüşler vardır. Bu görüşlerin önemli bölümü, Trakya Havzası'nın Neo-Tetis okyanusal kıtası kuzey kolunun Geç Kretase-Erken Tersiyer sürecinde kuzeye dalması sonucu gelişmiş bir yay önü havza (*fore-arc basin*) olduğu şeklindedir (Şengör ve Yılmaz, 1981; Görür ve Okay, 1996; Yılmaz ve diğ., 1997; Okay ve Tüysüz, 1999). Trakya Havzası'ndaki sedimantasyonun Orta Eosen'de başladığı ve Oligosen'e kadar transgresif olarak sürdüğü rapor edilmiş (Turgut ve diğ., 1983) ve bu sedimentlerle eş zamanlı olarak bölgedeki ilk volkanik faaliyetin ise kalkalkalin karakterde olduğu bildirilmiştir (Yılmaz ve Polat, 1998).

Çalışma alanlarında (Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar Alanları) Trakya Tersiyer Havzası Istranca Masifi üzerine uyumsuzlukla gelir. Tersiyer birimler alttan üste doğru; Eosen-İslambeyli Formasyonu, uyumlu geçişle Eosen-Kırklareli Kireçtaşı, uyumsuzlukla Oligosen-Pınarhisar/Süloğlu Formasyonları, uyumsuzlukla Pliyosen-Trakya Formasyonu, uyumsuzlukla Kuvaterner çökeller ve alüvyon olarak özetlenebilir. Bu çalışmanın ana konusunu oluşturan İslambeyli Formasyonu'nun Istranca Masifi üzerinde aşınmalı uyumsuz olduğu belirgindir. İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli Kireçtaşı'na geçişi için ise genelde yanal ve düşey yönde dereceli geçiş, kısmen de muhtemel bir açısal uyumsuzluktan bahsedilmektedir ve transgresyonun İslambeyli Formasyonu'nu aştığı lokasyonlarda ise Kırklareli Kireçtaşı'nın doğrudan Istranca Masifi üzerine açısal uyumsuzlukla geldiği belirtilmektedir (Yurtsever ve diğ., 1993; Çağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002). Bu çalışmada, her iki çalışma alanında da İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli Kireçtaşı'na dereceli, uyumlu geçtiği sonucuna varılmıştır.

İslambeyli Formasyonu Edirne-Lalapaşa Alanı'nda sedimanterlerden ve bunlarla katkılı piroklastiklerden, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise sadece sedimanterlerden oluşur. İki çalışma alanında da sedimanterler açısından alttan üste doğru farklılıklar vardır. Bunlar genel görünüm olarak altta (formasyonun depolanma sürecinin başlangıcında) yığışım çökelleri şeklindedirler, tabakalanma göstermezler veya az belirgin tabakalıdırlar ve iri tanelidirler. Muhtemelen yüksek enerjili bir süreçte, alüvyal yelpaze şeklinde akarsu-kıyı çökelleri ve deniz dibi kanal çökelleri olarak depolanmıştırlar. Formasyonun orta-üst seviyeleri ise daha düzenlidir; muhtemelen sığ deniz ortamında daha sakin bir depolanmayı işaret ederler, ince-orta tabakalıdırlar, ince tanelidirler ve karbonat oranı yükselmiştir. Dolayısıyla, İslambeyli Formasyonu'nun depolanması başlangıçta detritiklerin taşınması-çökelmesi şeklinde iken sonraki aşamada kısmen detritiklerin taşınması-çökelmesi kısmen de kimyasal-organik çökelme şeklindedir. Bu nedenle, Kuzey Trakya'da İslambeyli Formasyonu'nu bir bütün şeklinde düşünmek de zorlaşmaktadır. Bugüne değin, Kuzey Trakya'da Kırklareli Kireçtaşı'nın altındaki tüm çökeller "İslambeyli Formasyonu" olarak tanımlanmıştır. Ancak, bu çalışmanın ana konusu olmamakla beraber formasyonun muhtemelen üye seviyesinde farklılıkları bulunduğu düşünülmüştür ve böyle bir ayırım önerilebilir.

İslambeyli Formasyonu'nun silisiklastikleri büyük ölçüde Istranca Masifi kaya birimlerinin parçalarıdır. Istranca Masifi ise gnays ve şistlerden oluşan Paleozoyik bir temel, onları kesen metagranit plütonlar ve Triyas metasedimanter bir örtüden oluşur (Natal'in ve diğ., 2012). Ancak, masifin çalışma alanlarındaki birimleri başlıca gnayslar, şistler ile metagranitlerdir ve İslambeyli Formasyonu'nun çalışma alanlarındaki karakteri de büyük ölçüde bu birimlerin parçalarını işaret eder.

İslambeyli Formasyonu Üst Eosen'de, muhtemelen ilerleyen denizin en son ulaşabildiği Istranca Masifi'ne ait yüksek sırttan taşınmış ve çökelmiş olmalıdır. Formasyonun alt kaba yığışım ürünlerinin kalınlığı oldukça azdır (bazı lokasyonlarda 1 m gibi) ve bu kalınlığın yaklaşık 30 m'yi geçmediği düşünülebilir. Bunun üzerine gelen daha ince taneli ve daha tabakalı çökeller ise bundan biraz daha kalındır. Ancak, kalınlıklar yanal olarak değişkenlikler de göstermektedir. Sonuç olarak, yüksek enerjili depolanma süreci oldukça kısa bir süreç olmalıdır ve hemen üzerine sakin bir döneme geçilmiş, istif karbonat katkı açısından zenginleşmiş ve daha sonra tümüyle resifal karbonat çökelimi (Kırklareli Kireçtaşı) gelişmiştir. Resifal düzeylerin (sırtların) ana denizin kuzeyinde, ondan ayrı, daha sığ ve ılık bir ön deniz meydana getirmiş olduğu ve bu nedenle Üst Eosen'de denizin muhtemelen sığ ve ılık olduğu düşünülebilir. İslambeyli Formasyonu bugün için birincil malzemesinden oldukça farklılaşmış olarak yüksek derecede killeşmiş (başlıca smektit grup) olarak görülmektedir. Her iki çalışma alanında da belirgin smektit varlığı mevcut iken Edirne-Lalapaşa Alanı'nda cok daha yüksek oranda smektit vardır. Bunun başlıca nedeni, bu çalışma alanında İslambeyli Formasyonu'nun silisiklastikleri içerisinde volkanik katkıların (tüf, tüfit seviyeleri) bulunmasıdır. Çünkü formasyonun silisiklastik seviyelerinde bazı mineral tanelerinin smektite olan dönüşümüne ilaveten piroklast katkılı seviyelerdeki volkanik camdan smektite olan dönüşüm de eklenmiştir. Zaten Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki piroklast katkılı seviyelerin çoğu endüstriyel hammadde anlamında bentonit özelliğindedir ve bazılarında üretim yapılmaktadır. İslambeyli Formasyonu'nun birincil malzemesinden (Istranca Masifi elemanları) farklı olarak belirgin killeşmiş olması, özellikle formasyonun depolanması sonrasındaki süreçlerde önemli değişimleri ifade etmektedir. Başlangıçta (depolanma öncesi veya depolanma süreci) kısmen, ancak ilerleyen süreçte (depolanma sonrası) yoğun biçimde deniz suyundan etkilenmiş bir çökel grubunun, zaman ve ılık deniz suyu etkisiyle smektite dönüşümü söz konusu olmuştur.

İslambeyli Formasyonu tüm Kuzey Trakya'da olduğu gibi iki çalışma alanında da Istranca Masifi'nin eteklerinde oldukça dar bir şerit halindedir. Formasyonun kalınlığı oldukça değişkendir. Hatta, önceki çalışmalarda (Umut ve diğ., 1988; Cağlayan ve Yurtsever, 1998; Çağlayan, 2002) bahsedilen 1-100 m arasındaki çok farklı değişkenlik bu çalışma sonucunda da iddia edilebilir. Örneğin, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nın yakın dışındaki Eriklice-Dolhan mevkisinde Istranca Masifi ile Kırklareli Kireçtaşı arasında bazen 1 m civarı kalınlıkta izlenebilen çok ince seviyeler İslambeyli Formasyonu'nun çökelleridir. Ölçülü arazi kesitlerinin denetiminden ve jeolojik kesitlerden edinilen sonuçlara göre çalışma alanlarında İslambeyli Formasyonu'nun en fazla kalınlığı; Edirne-Lalapaşa Alanı için 60-70 m ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı için ise 80-90 m olarak verilebilir. Ancak, iki çalışma alanında da formasyonun bir bütün olarak ölçülü kesitinin alınabileceği tek bir lokasyon bulunamamıştır. En başarılı kesitlerin Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Lalapaşa yakın batısında ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise Çayırdere yakın doğusunda alınabileceği söylenebilirse de dikey bütünlük ancak farklı lokasyonların denetlenmesi sonucu anlaşılabilmektedir.

İslambeyli Formasyonu muhtemelen paleo-topoğrafyaya bağlı olarak cepler şeklinde genişlemeler de gösterir. Tane boyu ve bileşen türü değişikliklerine bağlı olarak formasyonun silisiklastiklerinde farklılıklar vardır. Kuvarsça veya feldspatça daha zengin kanallar bulunur, mika oranları da değişkendir ve bunlar Istranca Masifi kaya birimlerinin özelliklerini de bir açıdan yansıtan farklılıklardır. Bu tür yanal değişimlere karşın, formasyonun dikey değişimi daha belirgindir ve bunun başlıca nedeni formasyonun orta-üst seviyelerindeki tane boyu incelmesi, karbonatça zenginleşme ve kısmen renk değişimidir.

İslambeyli Formasyonu, üst seviyelerinde karbonatça (kalsit) zenginleşerek Kırklareli Kireçtaşı'na geçer. Bu geçiş zonu aynı zamanda Kırklareli Kireçtaşı'nın alt seviyelerinin kumlu-killi olması ile de belirginleşir. Kırklareli Kireçtaşı, Edirne-Lalapasa Alanı'nda çoğunlukla yataya yakın konumda, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise genelde yataya yakın, yerel 30°'ye varan eğimlidir. Genelde fosilli, mikritik-sparitik kireçtaşıdır ve rekristalize kireçtaşına geçişlere de sahiptir. Kalsit dışı mineral (+ kaya) parçaları özellikle alt seviyelerinde % 35 gibi oranlara varmaktadır. Alt seviyelerine ait bazı örneklerde zeolit (holandit-klinoptilolit) varlığı saptanmıştır. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Sinanköy batısında izlenmiş olduğu gibi İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerindeki piroklast katkı Kırklareli Kireçtaşı'nın en alt seviyelerinde de devam etmiştir ve bu seviyelerde tüfik kireçtaşı geçişi söz konusudur. Kırklareli Kireçtaşındaki zeolitleşme bu piroklastlardaki camsı malzemeden itibaren gelişmiş olabileceği gibi kireçtaşı diyajenezi sürecinde; matriksten itibaren veya Kırklareli Kireçtaşı'nın alt seviyelerinde belli oranda var olan feldspat parçalarından dönüşümle de meydana gelmiş olabilir. Ancak, bunlara dair mikroskop (SEM) verisi elde edilememiştir. İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerinde ve de Kırklareli Kireçtaşı'nın alt seviyelerinde zeolit bulunmaşı bir anlamda da zeolitli mineral fasiyesinin açık sistemde litostratigrafik sınırlara bağlı olmaksızın meydana gelmiş olduğunu işaret eder.

Pınarhisar/Süloğlu Formasyonları (Oligosen) Kırklareli Kireçtaşı üzerine uyumsuz olarak gelmektedir ve hem Istranca Masifi'ne hem de Kırklareli Kireçtaşı'na ait elemanları içerir. Bu çalışmada, Oligosen çökeller de kısmen çalışılmış ve özellikle Eosen-İslambeyli Formasyonu'nun kil mineralojisi ile karşılaştırılması amacıyla örneklenmiştir. İncelenen alan ve örnekler çoğunlukla Pınarhisar Formasyonu bazındadır. Pınarhisar Formasyonu içerisindeki volkanik katkı, İslambeyli Formasyonu'nun volkanik katkısına benzer biçimde, sadece Edirne-Lalapaşa Alanı'nda belirgindir. Pınarhisar Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda kiltaşı, kumtaşı, karbonatlı kumtaşı, kumlu-killi kireçtaşı içerir; Edirne-Lalapaşa Alanı'nda bu litolojilere ilaveten tüf, tüfit düzeyleri de içerir.

9.2 Mineraloji-Petrografi

Çalışma alanlarının birim (formasyon) bazında petrografik-mineralojik bir özeti Çizelge 9.1'de verilmiştir. İslambeyli Formasyonu'nun silisiklastik seviyeleri kilkarbonat matriks içerisinde başlıca kuvars, feldspat, mika ve kayaç parçaları bileşenlidir. Petrografik belirlemelere göre; Edirne-Lalapaşa Alanı için genelde kiltaşı, kumlu kiltaşı, killi kumtaşı litolojileri, Kırklareli-Pınarhisar Alanı için ise çoğunlukla killi kumtaşı, killi kireçtaşı (marn), killi-kumlu kireçtaşı, nadiren kumlukarbonatlı kiltaşı litolojileri belirlenmiştir. İki çalışma alanında da İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyesinde ince kalınlıkta ve yanal geçişli olarak blok-çakılkum (bloklu çakıltaşı-kumtaşı) geçişleri bulunur ve bu nedenle litostratigrafik kesitlerde en alt seviye için bu gösterim yapılmıştır. Ancak, örnekler bazındaki petrografik-mineralojik sonuçlarda (Bölüm 3; Çizelge 3.6 ve 3.13) bloktaşı ve hatta çakıltaşı adlaması yapılmamış, sadece saha gözlemlerinden çakıltaşı varlığı bilindiği için Çizelge 9.1'deki petrografik özete bu ekleme de yapılmıştır.

İslambeyli Formasyonu'nun volkanik-piroklastik bileşenleri Edirne-Lalapaşa Alanı'nda formasyonun alt-orta seviyesine karşılık gelecek şekilde başlayarak formasyonun içerisine katkı olmuşlardır. Bunlar çoğunlukla silisiklastikler içerisinde ve onların petrografik tanımlarını değiştirmeyecek oranda/karakterde çimento konumundadırlar. Bu tür örneklerin XRD verilerinde amorf malzeme bulunması piroklastik katkı için bir belirteç olabilse de örneklerin bazılarında volkanik camın önemli oranda dönüşümlerinden dolayı amorf madde varlığını anlamak da zorlaşmaktadır. Formasyonun orta-üst parçasındaki birkaç seviyesinde ise yoğun piroklastik getirim sonucu tüf seviyeleri yer alır. Formasyonun kil mineral (esasen smektit) içeriği birincil volkanik katkının çokluğu ile ilişkili/orantılı görülse de birincil mineral tanelerinden ve boşluklardan gelişen smektit oluşumu nedeniyle, silisiklastik seviyelerde de belirgin smektit oluşumu bulunur. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda; Yumru Tepe mevkisinde (YMR kesiti içerisinde Y-11 kodlu örnek), Ahmetbey mevkisinde (AHM kesiti; A-1a, A-1b kodlu örnekler) ve Çömlekakpınar

mevkisinde (CML kesiti; C-6 kodlu örnek) işletilen-üretilen veya işletilme aşamasında bentonit seviyeleri büyük ölçüde piroklastik seviyelerdir. Sinanköy mevkisinde (SNK kesiti) bazı seviyeler de bentonit karakterindedir, ancak burada bir işletme-üretim söz konusu değildir.

Birim	Edirne-Lalapaşa Alanı		Kırklareli-Pınarhisar Alanı			
	Petrografi	Mineraloji	Petrografi	Mineraloji		
Pınarhisar Formasyonu (Oligosen)	Tüf Tüfik killi kumtaşı Tüfik kiltaşı Tüfik kireçtaşı Kireçtaşı Killi kireçtaşı Kumlu kiltaşı Killi kumtaşı Killi kumtaşı Killi-karbonatlı Kumtaşı Kumtaşı-Çakıltaşı	XRD Smektit İllit-Mika Klorit-Kaolinit Kuvars Feldspat Zeolit Kalsit <u>+ Mikroskop</u> Piroksen, Amfibol, Gröna, Opak mineral	Kireçtaşı Kumlu-killi Kireçtaşı Kiltaşı Karbonatlı Kumtaşı Kumtaşı- Çakıltaşı			
Kırklareli Kireçtaşı (Eosen)	Kireçtaşı Kumlu-killi kireçtaşı	<u>XRD+Mikroskop</u> Kalsit Kuvars Feldspat Muskovit Biotit Zeolit	Kireçtaşı Kumlu-killi Kireçtaşı	<u>XRD+Mikroskop</u> Kalsit Kuvars Feldspat Muskovit Biotit Zeolit		
İslambeyli Formasyonu (Eosen)	Tüf Tüfik kireçtaşı Tüfik kiltaşı Tüfik kumtaşı Kiltaşı Kumlu kiltaşı Killi kumtaşı Kumtaşı-Çakıltaşı	XRD Smektit İllit-Mika Klorit-Kaolinit Kuvars Feldspat Zeolit Kalsit <u>+ Mikroskop</u> Piroksen, Amfibol, Gröna, Opak mineral	Kireçtaşı Killi kireçtaşı Killi-kumlu Kireçtaşı Karbonatlı- Kumlu kiltaşı Kitaşı Kumlu kiltaşı Killi kumtaşı Kumtaşı- Çakıltaşı	XRD Smektit İllit-Mika Klorit-Kaolinit Kuvars Feldspat Zeolit Kalsit Jips <u>+ Mikroskop</u> Piroksen, Amfibol, Gröna, Opak mineral		
Istranca Masifi (Paleozoik)	Gnays Metagranit Amfibol şist Kuvars-feldspat şist Amfibolit/serpantinit	<u>Mikroskop</u> Kuvars K-feldspat Plajiyoklaz Biyotit/Klorit Muskovit/Serisit Amfibol Serpantin Profillit <u>Tali; % <5</u> Piroksen, Gröna, Epidot, Sfen, Apatit, Opak mineral	Gnays (Metagranit)	<u>Mikroskop</u> Kuvars K-feldspat Plajiyoklaz Biyotit/Klorit Muskovit/Serisit <u>Tali; % <5</u> Piroksen, Gröna, Epidot, Sfen, Apatit, Opak mineral		

Çizelge 9.1 : Edirne-Lalapaşa ve Kırklareli-Pınarhisar Alanları'nda Istranca Masifi, İslambeyli Formasyonu, Kırklareli Kireçtaşı ve Pınarhisar Formasyonu'nun petrografik ve mineralojik genel derlemesi.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu'nun piroklastik seviyeleri petrografik olarak dasitik-riyodasitik özelliktedir. Volkanik camları hemen tümüyle kil minerallerine (başlıca smektit) dönüşmüş durumdadır ve bu özellik SEM gözlemlerinde açıkça görüldüğü gibi optik mikroskopta da anlaşılabilir. Formasyonun tüfit seviyeleri ise çoğunlukla daha az piroklast daha çok detritik içermesi nedeniyle tüfik ön ekli olarak tanımlanmıştır ve genelde tüfik kiltaşı, tüfik kumtaşı, tüfik kireçtaşı türündedirler.

İslambeyli Formasyonu'ndaki kil mineralleri başlıca dioktahedral smektit (Casmektit) ve az veya iz oranlarda illit, klorit ve kaolinittir. Formasyonun smektit içeriği Edirne-Lalapaşa Alanı'nda; kiltaşı, tüf ve tüfik kiltaşı düzeylerinde % 50'nin üzerindedir ve % 95'e kadar çoğalan oranda tahmin edilmiştir. Tüfik kumtaşı, tüfik kireçtaşı, kumlu kiltaşı düzeylerinde ise % 30-65 aralığındadır. Formasyonun Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise smektit içeriği düşük-orta düzeydedir ve % 50'nin altındadır. Bu alanda, illit-mika ve kaolinit-klorit grup mineralleri de toplam kil mineralleri grubuna dahil edildiğinde, bazı düzeyler için kiltaşı tanımlaması uygun düşebilmektedir. Özetle, yaklaşık bir sonuç olarak; İslambeyli Formasyonu'nun toplam kil mineral içeriği Edirne-Lalapaşa Alanı'nda % 50'nin üzerindedir ve smektit ana mineral konumundadır, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise % 50'nin altındadır. İslambeyli Formasyonu'nun mineral oranlarındaki (XRD-modal analiz bazında) dikey değişim Şekil 9.1 (Edirne-Lalapaşa Alanı) ve Şekil 9.2a, b ve c'de (Kırklareli-Pınarhisar Alanı; sırasıyla İslambeyli-Akören kesiti, Çayırdere kesiti ve Poyralı kesiti) verilmiştir.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, İslambeyli Formasyonu'nun en önemli minerali smektittir (Şekil 9.1). Formasyonun alt parçasında feldspat ile smektitin göreli çoğalması dikkat çekicidir ve bu sonuç KVK kesiti örneklerinin SEM analizlerinde saptanmış olan feldspat-smektit dönüşümünü doğrular niteliktedir. Formasyonun orta-üst parçası için ise böyle bir ilişkiden bahsetmek zordur. Çünkü bu seviyelerde volkanik cam-smektit dönüşümü daha yaygındır ve feldspat-smektit dönüşümünün rolü önemsizleşmiştir. Şekil 9.1'de illit-mika minerali büyük oranda mikayı temsil eder. Çünkü illitin formasyon genelindeki ihmal edilebilir derecede azlığı kil fraksiyonu çalışmalarından anlaşılmıştır. Formasyonun dikey genelinde mika devamlılığı söz konusu ise de alt seviyelerde daha zengin bir mika varlığı bulunur. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Istranca Masifi içerisinde mikaca zengin şisti kayaçlar yaygın olarak izlenmemiştir. Muhtemelen, Istranca Masifi içerisinde, bugün gözlenmeyen, ancak jeolojik süreçte var olmuş olan mikaca zengin şisti kayaçların aşınması ve taşınması söz konusu olabilir ve bu kütlelerin elemanları İslambeyli Formasyonu'nun depolanmasının ilk aşamalarında formasyonun tabanında yer almış olabilirler. Öte yandan, formasyonun kuvarsça ve kısmen de feldspatça zengin cepleri mevcuttur ve bu sonuç taşınan birincil kaya türlerinin farklılıklarının neticesidir. Klorit-kaolinit bileşeni formasyonun alt parçasındaki KVK kesiti için kaolinit olarak belirlenmiştir ve ihmal edilir bir orandadır. Orta-üst seviyelerdeki klorit-kaolinit bileşeni ayırtlanmamıştır ancak bu seviyelerde de bu bileşenin oranı düşüktür. Formasyonun sadece bir seviyesinde zeolit (holandit-klinoptilolit) varlığı bulunur ve bu seviye ilginç olarak smektitçe fakirdir (Şekil 9.1). Zeoliti oluşturan şartlara muhtemelen kısa bir zaman aralığında ve sadece bir seviyede ulaşılmış olmalıdır. Bunun öncesinde ve muhtemelen sonrasında da ortam şartları smektit lehine devamlılık göstermiştir. Formasyonun karbonat (kalsit) içeriği ise orta-üst parçada zenginleşmektedir (Şekil 9.1).



Şekil 9.1: İslambeyli Formasyonu, Edirne-Lalapaşa Alanı genel kesitinde (KVK+YMR+AHM+SNK+CML kesitleri geneli; K, Y, A, S, C kodlu örnekler) mineral oranlarının dikey değişimi.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli Formasyonu genelinde smektit düşükorta düzeydedir (Şekil 9.2a, b ve c). İslambeyli-Akören lokasyonuna ait İS kodlu örneklerin derlendiği kesit (Şekil 9.2a) İslambeyli Formasyonu'nun en alt seviyelerini temsil eder. Kuvars ve feldspat mineralleri bu kesit için ana minerallerdir. İllit-mika bileşeni yaklaşık eş oranlarda illiti ve mikayı temsil eder. Feldspat ve smektitin göreli oranı bu çalışma alanında da formasyonun alt parçası için söz konusudur (Şekil 9.2a). Smektit, formasyonun tabanında da belirgin olarak vardır ve başlıca feldspat (+ mika) dönüşümlüdür. Klorit-kaolinit bileşeni (klorit biraz daha yüksek orandadır) her iki minerali de içerir ve belli seviyelerde % 20'ye varan oranlara ulaşır. Zeolit formasyonun bu alt parçasının en üstünde kendini düşük oranda gösterir (Şekil 9.2a). En altta % 10 düzeyinde olan kalsit daha sonra bulunmaz ve kesitin üst seviyelerinde yaklaşık % 30 düzeyinde ortaya çıkar.



Şekil 9.2a : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli-Akören (İS) kesiti (İS kodlu örnekler) için mineral oranlarının dikey değişimi.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli Formasyonu için, Çayırdere lokasyonuna ait CY kodlu örneklerin derlendiği kesit (Şekil 9.2b) İS kodlu örnekler kesiti ile yanal ve düşey geçişlidir. Bu kesitteki (Şekil 9.2b) kalsit seviyeleri ve de zeolit seviyesi İS kesiti (Şekil 9.2a) ile deneştirildiğinde de bu geçişler anlaşılmaktadır. CY kesitinin de kendi içinde feldspat ve smektit tercihleşmesi bulunmaktadır. Burada ilginç olan husus, CY kesitinde klorit-kaolinit bulunmamasıdır. Bu yanal farklılık, muhtemelen ortam koşulları veya kırık unsurlar ile ilişkili olabilir ve dolayısıyla klorit varlığı ancak dar ölçeklerde söz konusudur.



Şekil 9.2b : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Çayırdere (CY) kesiti (CY kodlu örnekler) için mineral oranlarının dikey değişimi.

Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, İslambeyli Formasyonu için, Poyralı lokasyonuna ait PY kodlu örneklerin derlendiği kesit (Şekil 9.2c) formasyonun üst parçasını temsil eder. Belirgin karbonat (kalsit) artışı söz konusudur. Esasen Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nın bazı lokasyonlarında İslambeyli Formasyonu ile Kırklareli Kireçtaşı arasındaki geçiş zonlarının hangi tarafa dahil edileceği hususu tartışmalı olmaktadır. Ama şu açıktır ki İslambeyli Formasyonu'nun üst parçası yüksek karbonatlıdır. Kuvars ve feldspat azalmıştır (Şekil 9.2c). Zeolit (holandit-klinoptilolit) çok düsük oranda vardır. Muhtemelen matrikste-boşluklarda otijen oluşumdur. Volkanik camdan dönüşüm ürünü olduğu düşünülmemiştir, çünkü bu çalışma alanında formasyon içerisinde belirgin piroklast getirimi saptanmamıştır. Düşük oranda da olsa zeolitin varlığı ve yokluğu arasındaki oynamalar (Şekil 9.2c) ortam şartlarının kısa süreçlerde değişim gösterdiğini açıklar. Benzer sonuç smektit bileşeninin katkısından da çıkarılabilmektedir. İllit-mika bileşeni bu kesit için mika ağırlıklıdır. Klorit-kaolinit bileşeni ise kloriti işaret eder ve bazı seviyelerde % 10'nun üzerindedir. Formasyonun bu üst parçası olan Poyralı kesitinde farklı bir bulgu ise jips varlığıdır. Jips, Poyralı kesitinin alt seviyelerinde (Sekil 9.2c), ama İslambeyli Formasyonu genel kesitinin oldukça üst seviyelerinde düşük oranda da olsa ortaya çıkmıştır.



Şekil 9.2c : İslambeyli Formasyonu, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, Poyralı (PY) kesiti (PY kodlu örnekler) için mineral oranlarının dikey değişimi.

Çalışma alanlarında, İslambeyli Formasyonu'nun smektit oranını piroklastik katkı büyük ölçüde belirlemiştir. Özellikle, Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki piroklastik katkı ile smektit içeriği arasında doğru orantı bariz şekilde belirgindir. Ancak, İslambeyli Formasyonu'nun birincil depolanmasındaki feldspat içeriğinin de formasyonun smektit içeriğini etkilediği düşünülmüştür ve buna dayanak olacak birçok veri bulunmaktadır (SEM incelemeleri; feldspat-smektit dönüsümleri). Muhtemelen, formasyonun birincil depolanmasında yer alan feldspatça zengin zonların/seviyelerin bugünkü smektit içerikleri, başlangıçtaki kuvarsça zengin seviyelerin bugünkü smektit içeriklerine göre daha yüksek olmuştur. Diğer taraftan, feldspatın K-feldspat veya plajioklaz türü olmasının, smektite dönüşüm açısından önemli bir farklılık göstermediği düşünülmüştür. Çünkü SEM çalışmalarından da görüldüğü üzere, iki tür feldspattan da hemen hemen tümüyle smektite dönüşümler bulunmaktadır. Burada etkili olan husus, toplam feldspatın birincil çökeldeki miktarı/hacmidir. Hesaplamalar göstermiştir ki İstranca Masifi'nin toplam feldspat oranı ile İslambeyli Formasyonu'nun toplam feldspat oranı % 50-100 arasında değişen oranda farklıdır. Özetle; İslambeyli Formasyonu'nun smektit içeriği 1) birincil volkanik camsı madde varlığı ile ve 2) birincil bazı minerallerin, özellikle feldspatların varlığı ile oldukça ilişkilidir.

Kırklareli Kireçtaşı genel anlamda mikritik-sparitik kalsit çimentolu fosilli kireçtaşıdır. Bu kireçtaşları; Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda daha çok olmak üzere boşlukludur. Ana mineral birincil kalsittir, ayrıca boşluk ve fissürlerde ikincil iri kalsitler ile kuvars, feldspat, mika mineral parçaları ve de kayaç parçaları bulunur. Ayrıca, kireçtaşlarının alt seviyelerinde smektit türü kil mineralleri ve zeolit (holandit-klinoptilolit) minerallerinin düşük orandaki varlıkları XRD ile belirlenmiştir. Kuvars, feldspat ve mika mineral parçaları ile genelde Istranca Masifi'ne ait kayaç parçalarını da özellikle alttaki İslambeyli Formasyonu'na geçiş zonlarında olmak üzere belirgin oranlarda içerir. Bu açıdan, bu seviyelerde kumlu kireçtaşı geçişleri söz konusudur.

Oligosen Pınarhisar Formasyonu genelde kumtaşı, killi kumtaşı, killi-karbonatlı kumtaşı, tüf, tüfik kireçtaşı, tüfik kumtaşı, tüfik kiltaşı kumlu-killi kireçtaşı düzeylerini içerir. Ancak, belirgin olarak Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda, en azından haritalanan alanlar için volkanik katkı bulunmaz, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda ise belirgin volkanik katkı vardır. Özellikle tüf düzeylerinde smektit ana mineral durumundadır ve % 90 mertebesine ulaşır, diğer litolojilerde smektit genelde % 50'nin altındadır. Oligosen Pınarhisar Formasyonu için belirlenen genel mineraloji (XRD); smektit, illit-mika, klorit-kaolinit, kuvars, feldspat, kalsit, zeolit (holandit-klinoptilolit) şeklindedir ve bu açıdan İslambeyli Formasyonu'na benzerlik gösterir.

9.3 Jeokimya

Çalışma alanlarının bulunduğu bölgelerdeki Istranca Masifi kaya birimleri, jeokimyasal ayrım diyagramlarında başlıca peralüminyumlu, kalkalkalen granitgranodiyorit işaret etmiştir (Shand,1943; Irvine ve Baragar, 1971; Peccerillo ve Taylor, 1976; Cox ve diğ., 1979; De La Roche ve diğ., 1980; Middlemost, 1994). Istranca Masifi iz element profili Edirne-Lalapaşa Alanı için homojen değildir, Kırklareli-Pınarhisar Alanı için göreli homojendir. Bu sonuç, muhtemelen Edirne-Lalapaşa Alanı'nda masife ait kaya türlerinin daha çok çeşitlilikte olmasından kaynaklanmıştır. İslambeyli Formasyonu'nun silisiklastikleri ise her ne kadar petrografik adlama olarak farklı olsalar da başlıca kuvars-sedimanter ve kısmen mafik-felsik magmatikleri işaret etmişlerdir (Roser ve Korsch, 1988). İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki piroklastikçe zengin örnekleri ise kalkalen karakterde ve çoğunlukla dasit bileşimli bulunmuştur (Cox ve diğ., 1979; Middlemost, 1994).

İslambeyli Formasyonu'nun elemanları büyük ölçüde Istranca Masifi kaynaklı ise de masifin kaya birimlerindeki birincil kimya İslambeyli Formasyonu'nun bugünkü kimyası ile benzemez. İslambeyli Formasyonu iz elementler ve nadir toprak elementleri açısından (UCC ve REE kondrit bazında); Kırklareli-Pınarhisar Alanı için Istranca Masifi'ne benzerdir ve kısmen fakirleşmiş, ancak Edirne-Lalapaşa Alanı için masife göre zenginleşmiştir. Bu zenginleşmenin önemli nedeni Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki volkanik katkıdır. İslambeyli Formasyonu çalışma alanları genelinde UCC' ye göre Cs, Rb, Ba, K, Nb, Ta, Sr, P, Hf, Zr ve Ti fakirleşmesi ve Th, La, Ce, Nd, Sm ve Tb zenginleşmesi gösterir. Diğer taraftan formasyon, kondrite göre LREE açısından daha çok, HREE açısından daha az zenginleşmiştir ve negatif Eu anomalisi göstermiştir.

Özetle, Istranca Masifi ile İslambeyli Formasyonu arasındaki kimyasal farklılık iki çalışma alanında da öncelikle kimyasal alterasyon etkisinin, ayrıca Edirne-Lalapaşa Alanı'nda volkanik katkı etkisinin sonucudur. Istranca Masifi'ne ve İslambeyli Formasyonu'na ait kimyasal alterasyon indeksleri (*chemical index of alteration*; CIA) ve plajioklaz indeksleri (*plagioclase index of alteration*; PIA) farklıdır (Çizelge 9.2). Hesaplanmış CIA indeksleri; Istranca Masifi'nin Edirne-Lalapaşa Alanı için 54.59 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı için 55.87'dir. PIA değerleri ise Istranca Masifi'nin Edirne-Lalapaşa Alanı için 56.42 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı için 59.34'dür. İki alan bütününe bakıldığında da Istranca Masifi genel ortalaması CIA: 55.23 ve PIA: 57.88 şeklindedir (Çizelge 9.2). Eğer masifin Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait serpantinit örneği hariç tutulursa gerek bu alan için gerekse masif genel ortalaması için değerleri daha düşük olmaktadır. Serpantinit örneğinin CIA (98.77) ve PIA (100.00) değerleri göz ardı edilirse masifin CIA ve PIA değer aralıkları CIA: 49.19-61.79 ve PIA: 49.01-68.34 şeklinde olmaktadır (Çizelge 9.2).

İslambeyli Formasyonu'nun CIA ve PIA değerlerinin hesaplanmasında % 10'dan yüksek kalsit içerikli örnekler hariç tutulmuştur. Dolayısıyla Çizelge 9.2'de verilen değerlerde bu tür örneklerin etkisi yoktur. Bu şekilde hesaplanmış CIA değerleri İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı için 75.66 ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı için ise 62.63'dür (Çizelge 9.2). Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun PIA değerleri de Edirne-Lalapaşa Alanı için 81.84 ve KırklareliPınarhisar Alanı için 67.25'dir (Çizelge 9.2). Bu değerler İslambeyli Formasyonu'nun yüksek alterasyonunu işaret eder. CIA değerleri, feldspatça zengin granitik-granodioritik kayaçlarda 45-55, şeyllerde 70-75, smektit-illit için 70-85 ve kaolinit-gibsit-klorit için 100 olarak ve PIA değerleri ise taze plajioklazlarda 50, plajioklazın smektit/kaolinite dönüşümleri için 100 olarak rapor edilmiştir (Nesbitt ve diğ., 1980; Taylor ve McLennan, 1985; Fedo ve diğ., 1995). İslambeyli Formasyonu'nun her iki çalışma alanındaki silisiklastiklerinin birincil feldspatları hacimce büyük ölçüde smektite dönüşmüşlerdir; diğer mineral taneleri ve boşluklarda da smektit gelişmiştir ve formasyonun Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki piroklastik seviyelerinde ise volkanik cam tüme yakın hacimde smektite dönüşmüştür. Sonuç olarak, tüm bu dönüşümlerin jeokimyasal yansıması CIA ve PIA indekslerinde de izlenmiştir.

Çizelge 9.2 : Istranca Masifi, İslambeyli Formasyonu ve Pınarhisar Formasyonu'nun genel ve ayrıca alanlar bazındaki CIA (*Chemical Index of Alteration*) ve PIA (*Plagioclase Index of Alteration*) ortalama ve aralık değerleri.

BİRİM	CIA		PIA	
	Ortalama	Aralık	Ortalama	Aralık
Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) (Edirne-Lalapaşa Alanı) (14 örnek)	72.43	51.48-98.02	76.91	52.48-99.09
İslambeyli Formasyonu (Eosen) (Genel) (32 örnek)	69.15	52.47-97.89	74.55	53.26-98.91
İslambeyli Formasyonu (Eosen) (Kırklareli-Pınarhisar Alanı) (9 örnek)	62.63	52.47-70.98	67.25	53.26-78.35
İslambeyli Formasyonu (Eosen) (Edirne-Lalapaşa Alanı) (23 örnek)	75.66	54.44-97.89	81.84	55.65-98.91
Istranca Masifi (Paleozoik) (Genel) (30 örnek)	55.23	49.19-98.77 (1 örnek hariç: 49.19-61.79)	57.88	49.01-100.00 (1 örnek hariç: 49.01-68.34)
Istranca Masifi (Paleozoik) (Kırklareli-Pınarhisar Alanı) (7 örnek)	55.87	52.82-61.79	59.34	54.19-68.34
Istranca Masifi (Paleozoik) (Edirne-Lalapaşa Alanı) (23 örnek)	54.59	49.19-98.77 (1 örnek hariç: 49.19-55.86)	56.42	49.01- 100.00 (1 örnek hariç: 49.01-63.57)

Kayaçların alterasyon dereceleri için Nesbitt ve Young (1982; 1984; 1989) ve Nesbitt ve diğ. (1996) tarafından geliştirilen major oksit üçgen diyagramlarında Istranca Masifi örnekleri granitik alanda ve taze feldspat bileşimine yakındırlar (Şekil 9.3a, b). Buna karşın, İslambeyli Formasyonu örnekleri (% 10'dan yüksek kalsit içerikli örnekler hariç) aynı diyagramlarda granit ve taze feldspat bileşimlerinden, K-feldspat-plajioklaz hattından uzaktır ve Al₂O₃ ucuna, Al₂O₃- (FeO*+MgO) hattı ile smektit alanına yakındırlar (Şekil 9.3a, b).



Şekil 9.3 : Istranca Masifi ve İslambeyli Formasyonu örneklerinin a) Al₂O₃-(CaO+Na₂O)-(FeO*+MgO) ve b) Al₂O₃-(CaO+Na₂O+K₂O)-(FeO*+MgO) üçgen diyagramlarındaki (Nesbitt ve Young, 1982; 1984; 1989) gösterimi.

Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'nun (Edirne-Lalapaşa Alanı) CIA ve PIA değerleri de Istranca Masifi'ne göre farklıdır (Çizelge 9.2). Bu grup için de % 10'dan yüksek kalsit içerikli örnekler hesaplamaya dahil edilmemiştir. CIA: 72.43 ve PIA: 76.91 değerleri Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'nun da alterasyonunu işaret eder ve bu alterasyon değerleri Eosen-İslambeyli Formasyonu için olandan daha yüksektir.

Özetle, Istranca Masifi (Paleozoik) \rightarrow İslambeyli Formasyonu (Eosen) \rightarrow Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) dizgesi için CIA ve PIA indeksleri, yuvarlatılmış değerler olarak;

CIA: $55 \rightarrow 69 \rightarrow 72$

PIA: $58 \rightarrow 75 \rightarrow 77$ şeklindedir.

Bu sonuç; 1) Her iki feldspat türünün de belirgin alterasyonunu ve muhtemelen plajioklazların bir miktar daha yüksek alterasyonunu ifade eder. 2) Alterasyonun Oligosen'de muhtemelen daha yüksek dereceye ulaştığını ve dolayısıyla Eosen-İslambeyli Formasyonu'ndaki bugün için gözlenen smektitleşmenin de büyük ölçüde; çökelmeden hemen sonra değil, daha sonra ve daha uzun bir süreçte gelişmiş olabileceğini işaret eder.

İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki alt ve orta-üst parçaları (seviyeleri) jeolojik ortam açısından ve petrografik açıdan farklı olduğu gibi jeokimyasal açıdan da oldukça farklıdır. İslambeyli Formasyonu genelinde alttan üst seviyelere doğru SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃+TiO₂ ve K₂O gibi major oksitler azalmakta, toplam nadir toprak elementler (ΣREE), MgO, CaO ve Zr artmaktadır. Formasyonun dikey ölçekteki jeokimyasal farklılığı başlıca mineral bileşim farklılıkları (litolojik farklılıklar) ile ilişkilidir. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda formasyonun alt seviyelerinden üst sevivelerine doğru, diğer bir ifade ile piroklastik içeriği yükseldikçe ve bir açıdan da smektit oranı yükseldikçe Ba, Sr, Sc, Hf, Nb, Ta, Zr, Y, Mo, Pb, Cu, Th/U, SREE ve Ce/Ce* artar; buna karşın, Co, Rb, Sr ve Eu/Eu* azalır. Formasyonun alt parçası (KVK kesiti) ile orta-üst parçasının (YMR, AHM, SNK, CML kesitleri) jeokimyasal karşılaştırması volkanik etki açısından da yorumlanabilir ve bu kimyasal sonuçlar smektit oluşumundaki volkanik etkiyi gösterir (Zielinski, 1982; Setti ve diğ., 2004). Ayrıca, smektitik seviyelerde üst kıta kabuğuna (UCC) göre bazı element (K, Sr, Ba, Nb ve Ti) azalmaları, İslambeyli Formasyonu ile Istranca Masifi'ndeki LREE/MREE+HREE oranlarındaki artış ve genel negatif Eu anomalisi smektitin felsik magmatik ve volkanik kökenli plajioklaz, K-feldspat ve mika fraksiyonlaşmasından ve de volkanik camdan oluştuğunu gösterir (Zielinski, 1982; Summa ve Verosub, 1992; Honty ve diğ., 2008). LREE/MREE+HREE oranındaki artışın çözeltideki bu elementlerin atom ağırlıklarının ve duraylılık sabitlerinin azalması ile de ilişkili olduğu Juteau ve diğ. (1978) tarafından rapor edilmiştir.

Th/U oranının üst kıtasal kabuktaki (UCC; *Upper Continental Crust*) ortalama değeri 3.8 olup (Taylor ve McLennan, 1985; Condie, 1993; McLennan, 2001), Istranca Masifi'nin Th/U oranı ortalaması 16.98'dir. Bu değer İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı örneklerinde ortalama 20.18'dir ama farklı olarak, formasyonun alt silisiklastik parçası (KVK kesiti) için ortalama 5.99, silisiklastik + piroklastik orta-üst parçası için ortalama 25.14'dür. İslambeyli Formasyonu'nun, piroklastik içermeyen Kırklareli-Pınarhisar Alanı örneklerinde ise bu oran Edirne-Lalapaşa Alanı'nın alt silisiklastik parçasına benzer olarak ortalama 5.66'dır. Bu farklılık İslambeyli Formasyonu'nun genel bir alterasyonunu gösteriyorsa da volkanik etkinin önemini belirgin olarak göstermektedir.

İslambeyli Formasyonu örnekleri, tektonik ortam olarak başlıca aktif kıtasal kenarı ve kısmen olgunlaşmamış yay ortamını işaret etmiştir (SiO₂-log K₂O/Na₂O diyagramı; Roser ve Korsch, 1986 ve K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₃ diyagramı; Maynard ve diğ., 1982). İslambeyli Formasyonu'nun tektonik ortamı, güney Trakya yakınındaki Lemnos Adası'nın (KD Yunanistan) Geç Eosen-Erken Oligosen denizaltı kanal çökellerine (*submarine fans*) ve sığ deniz çökellerine benzerlik gösterir. Bu çökeller Maravelis ve Zelilidis (2010) tarafından metamorfik, plütonik magmatik ve kısmen de volkanik birimlerin orojenik yeniden oluşum sedimanter malzemesi olarak tanımlanmıştır.

Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'nun tektonik ortamı jeokimyasal verilere göre aktif kıtasal kenar, olgunlaşmış yay ve kısmen pasif kıta kenarı olarak tanımlanmıştır. Oligosen içerisindeki klastikler kuvarsça zengin sedimanter ve felsik-ortaç magmatik kökenli ve piroklastikler ise kalkalkalen andezit-dasit-riyolit olarak değerlendirilmiştir. Oligosen örneklerinde de negatif Eu anomalisi bulunur ve Ba, Sr ve Zr fakirleşmesi ile Th, U, La, Ce, Nd, Hf, Sm ve Tb zenginleşmesi belirgindir ve LREE genel olarak HREE'e göre daha zenginleşmiştir.

9.4 İslambeyli Formasyonu Mineral Parajenezlerinin Oluşum Şartları ve Smektit Oluşumu

Çalışma alanlarında İslambeyli Formasyonu genelinde XRD ile belirlenen mineral birliği "smektit + illit-mika + klorit-kaolinit + kuvars + feldspat + zeolit + kalsit + jips" şeklindedir. Bu mineral birliğinin çalışma alanları arasında oransal farklılıkları vardır ama varlık açısından tek farklılık Edirne-Lalapaşa Alanı'nda jips bulunmamasıdır. Her iki çalışma alanı için kil mineralleri ve zeolit (holandit-klinoptilolit) beraberliği vardır. Jips smektitle birliktedir ama zeolitle birlikte saptanmamıştır. Düşük oranda kalsit muhtemelen çökelmeden hemen sonra, ama daha belirgin oranda kalsit ise resifal karbonat çökelimi başlangıcıyla mineral birliğine eklenmiştir.

Smektit, silisiklastik ve piroklastik birimler içerisinde kimyasal alterasyon, diyajenetik veya hidrotermal alterasyon ürünü olarak bulunabilmektedir (Elliott, 1993; Christidis ve diğ., 1995; Christidis ve Dunham, 1997; Christidis ve Scott, 1997; Christidis, 1998; Yalçın ve Gümüşer, 2000; Ddani ve diğ., 2005; Caballero ve diğ., 2005; Kadir, 2007; Arslan ve diğ., 2010; Christidis ve Huff, 2009; Külah ve diğ., 2014; Osborn ve diğ., 2014) ve çözeltiden doğrudan çökelme (*direct precipitation*) (neoformasyon) veya volkanik camın, feldspatların, mikaların ve

ferromagnezyen minerallerin alterasyonu (*weathering*) şeklinde oluşabilmektedir (Grim ve Güven, 1978; Weaver, 1989; Christidis ve diğ., 1995; Bauluz ve diğ., 2000a; 2000b).

Çalışma alanlarındaki İstranca Masifi'nin kaya grupları (metagranitler, gnayslar ve şistler) petrografik verilere göre iki tür feldspat içerir: K-feldspat (ortoklaz ve mikroklin) ve plajioklaz (albit-oligoklaz). Feldspatlarda pertitleşme ile karlsbad ve kafes ikizlenmeleri yaygındır, albit ikizlenmesi kısmidir. Serisitleşme bölgesel değişkendir. Karbonatlaşma nadirdir. Killeşme özellikle şistlerde kısmi ve yereldir. Bunun dışında belirgin alterasyon izlenmez. Dolayısıyla, güncel görünümde Istranca Masifi kaya gruplarında yüksek derece bir alterasyon olduğu söylenemez ve İslambeyli Formasyonu'nun silisiklastiklerinin alterasyonu büyük ölcüde depolanma sonrasında gelişmiştir. Formasyonun piroklastikleri (volkanik cam) ise yine büyük ölçüde depolanmadan sonra smektite dönüşmüşlerdir. Diğer taraftan, formasyonun depolanması esnasındaki hidrolojik koşullar da (denizin muhtemelen sığ ve ılık olması) smektit oluşumunda etkili olmuştur. Ana birincil bileşen karakterinin yanısıra çözelti bileşiminin ve özellikle deniz suyu bileşiminin genelde killeşme üzerinde ve özel olarak smektitleşme üzerinde etkisi önemlidir. Dolaşım sıvılarının karakterinin zamanla ve dolayısıyla formasyonun dikey ölçeğinde değişmiş olduğu açıktır, çünkü dikey mineral parajenezlerinde farklılıklar vardır. Ancak, İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapasa ve Kırklareli-Pınarhisar Alanları'nda bu dolasım sıvılarının alansal (yanal) olarak çok önemli değişiklik göstermiş olduğu düşünülmemektedir.

İslambeyli Formasyonu smektit formları çeşitlilik gösterir; bal peteği, mısır gevreği, sünger, gül buketi benzeri morfolojilere sahiptirler. Formasyon genelinde smektit oluşumu iki türde gözlenmiştir: 1) Feldspat, mika ve kuvars mineralleri (taneleri) ve de muhtemelen volkanik cam üzerinde ve de boşluk ve fissürler içerisinde, özetle hemen tüm zeminler üzerinde çözeltiden doğrudan çökelme (*direct precipitation*) (Şekil 9.4 ve 9.5). 2) Çözünme-çökelme (*dissolution-precipitation*) şeklinde kısmen psödomorfik dönüşümler (Meunier, 2005) şeklinde de oluşan; başlıca volkanik camdan, feldspatlardan ve ayrıca mikalardan itibaren kristalleşme (devitrifikasyon, alterasyon, psödomorfoz) (Chamley, 1989; Vitali ve diğ., 1999; Christidis, 2011, Kadir ve diğ., 2014) (Şekil 9.6, 9.7 ve 9.8). Ayrıca, smektit oluşum sürecinde birincil

materyalin dönüşümü üzerinde biyolojik işlemler de etkili olmuş olabilir. Bu tür etkiler Surdam ve diğ. (1984) ve Kadir ve diğ. (2008) tarafından rapor edilmiştir.



Şekil 9.4 : İslambeyli Formasyonu çökellerinde mika tanelerinin kenar kesimlerinde kıvrımlanma ile birlikte smektit oluşumunun başlangıç ve ilerlemiş safhalarına ait SEM görünümü (Edirne-Lalapaşa Alanı, Sinanköy mevkisi, S-44 kodlu örnek).

Sonuç olarak; hem piroklastikler hem de Istranca Masifi kökenli silisiklastikler içerisindeki birincil elemanlardan; volkanik camdan (Şekil 9.7), feldspattan (Şekil 9.8) ve mikadan (Şekil 9.4) smektit oluşumu bazı kimyasal değişimlere neden olmuştur. Bu değişim başlıca Al, Fe, Mg ve Ca zenginleşmesi ve Si, Na ve K fakirleşmesi ile sonuçlanmıştır. Böylece, tetrahedral yük/oktahedral yük oranı (xt/xo) 1'den küçük olacak şekilde montmorillonitik smektitler meydana gelmiştir (Güven, 1988). Montmorillonitin moleküler formülü Brindley ve Brown (1980) tarafından (M⁺_x·nH₂O)(Al_{2-y}Mg_x)Si₄O₁₀(OH)₂ şeklinde verilmiş olup burada M⁺: Na⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺²'dır ve ideal olarak x: 0.33'tür. İslambeyli Formasyonu smektitleri için ortalama yapısal formül [(Si_{7.80} Al_{0.20}) (Al_{2.75} Fe_{0.42} Mg_{0.93}) (Ca_{0.38} K_{0.08} Na_{0.04})] şeklindedir (Çizelge 9.3). Formasyonun smektiti düşük tetrahedral yüklüdür. Tabakalar arası (*interlayer*) ana katyon Ca'dur ve Mg hemen tümüyle oktahedral alanda olup, tabakalar arası alanda değildir.

Öte yandan, formasyonun farklı seviyelerine ait smektitlerin yapısal formüllerinde de farklılık vardır. Özellikle, Edirne-Lalapaşa Alanı alt seviyesinde (KVK kesiti) büyük ölçüde feldspattan dönüşümlü smektitler ile büyük ölçüde volkanik cam dönüşümlü orta-üst seviye (YMR, AHM, SNK, CML kesitleri) smektitleri arasındaki kimyasal farklılık açıktır (Çizelge 9.3). Bu farklılık, feldspattan ve volkanik camdan dönüşümle olan smektitler arasındaki kimyasal farkı da genel anlamda vurgulamaktadır.

Çizelge 9.3 : İslambeyli Formasyonu'nun (Edirne-Lalapaşa Alanı) alt seviye ve ortaüst seviyeleri temsil eden smektitlerinde ortalama yapısal formüller.

Smektitlerin Derlendiği Seviye	Smektit Yapısal Formülü
İslambeyli Formasyonu / Orta-Üst Seviyeler (YMR, AHM, SNK, CML Kesitleri Ortalaması)	$\begin{array}{l} ({\rm Si}_{7.82}{\rm Al}_{0.18})({\rm Al}_{2.87}{\rm Fe}_{0.21}{\rm Mg}_{0.99})\\ ({\rm Ca}_{0.41}{\rm K}_{0.05}{\rm Na}_{0.03}) \end{array}$
İslambeyli Formasyonu / Alt Seviye (KVK Kesiti Ortalaması)	$\begin{array}{l} (Si_{7.77}Al_{0.23})(Al_{2.62}Fe_{0.60}Mg_{0.84})\\ (Ca_{0.34}K_{0.10}Na_{0.05}) \end{array}$
İslambeyli Formasyonu / Tüm seviyeler (Tüm Kesitler Genel Ortalaması)	$\begin{array}{l} ({\rm Si}_{7.80}{\rm Al}_{0.20})({\rm Al}_{2.75}{\rm Fe}_{0.42}{\rm Mg}_{0.93})\\ ({\rm Ca}_{0.38}{\rm K}_{0.08}{\rm Na}_{0.04}) \end{array}$



Şekil 9.5 : İslambeyli Formasyonu çökellerinde fosil tanesi üzerinde çözeltiden çökelme ile oluşan smektit oluşumu (Edirne-Lalapaşa Alanı, Sinanköy mevkisi, S-31 kodlu örnek).



Şekil 9.6 : İslambeyli Formasyonu çökellerinde piroklastik seviye (tüf) örneğinde smektit oluşumu. Smektit yaprak kenarları genelde 0.5-2 μm arası uzunluklardadır (Edirne-Lalapaşa Alanı, Ahmetbey Değirmeni mevkisi, A-1a kodlu örnek).



Şekil 9.7 : İslambeyli Formasyonu çökellerinde volkanik camdan itibaren gelişmiş katman şeklinde smektit oluşumunun SEM görünümü. Smektit yapraklarının boyutları 0.5-3 µm arasındadır (Edirne-Lalapaşa Alanı, Çömlekakpınar mevkisi, C-6 kodlu örnek).



Şekil 9.8 : İslambeyli Formasyonu çökellerinde feldspattan itibaren psödomorfik smektit oluşumu. Smektit oluşumu başlangıcı genellikle feldspatın pertitik zonlarında ve dilinim düzlemlerinde küçük holler/boşluklar şeklinde olup, süreç ilerledikçe tüm minerale yayılmaktadır (üstte Edirne-Lalapaşa Alanı, K-62b kodlu örnek, altta Kırklareli-Pınarhisar Alanı, H-105 kodlu örnek).

İslambeyli Formasyonu'nun depolanmasından sonra feldspat taneleri öncelikle yapısal hatlarından, kenarlarından, boşluklarından, muhtemelen pertitik zonlarından, ikiz ve dilinim düzlemlerinden itibaren kısmen bozulmuş ve çözülmüş; feldspat mekanik duraylılığını kaybederek poröz duruma geçmiştir (Şekil 9.8). Akışkanlar mikro fissürler-porlar içerisinde oldukça yavaş hareket edecektir. Çözünme zonları tümüyle sıvı ile etkileşimde olduğundan çözülmüş elementler su akıntısıyla yıkanmış ve hemen ilişkili porlarda çökmüş olmalıdır (*dissolution-precipitation*). Böylece, alkalice azalmış amorf jel oluşabilmiştir. Bu esnada, diğer mineraller de çözünmüş solüsyonun bileşimini etkilemiş olabilir. Çözelti, çözünmeden sonra smektit kimyası açısından doygunlaşarak çekirdeklenme-büyüme süreci ile smektit oluşmuş olmalıdır.

Smektit oluşum sürecinde, deniz suyunun kimyasının başlangıçta muhtemelen sabite yakın kaldığı ve muhtemelen Mg'ca zengin olduğu düşünülebilir. Smektitin deniz suyundan önemli Mg kazanabileceği rapor edilmiştir (Zielinski, 1982; Christidis ve Dunham, 1993). Deniz suyu, yine muhtemelen, en azından ilerleyen zamanda (İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyeleri ve resifal Kırklareli Kireçtaşı) Ca'ca da zenginleşmiş olmalıdır. Smektitlerde tabakalar arası (interlayer) katyonların türü tamamen katı malzemenin sıvı ile olan etkileşim şartlarına ve bu sıvının kimyasına bağlıdır (Velde, 1992). Bu açıdan, yüksek Ca'lu İslambeyli smektitleri için Mg'un yanı sıra Ca'ca zengin sıvı teması gerçekleşmiştir. Ancak, kayaç-su etkileşim süresi (interaction time) uzun olmuş olmalıdır. Bu nedenle, esasen düşük sıcaklığa rağmen, reaksiyon süresinin uzunluğundan dolayı yüksek derece alterasyon meydana gelmiştir. Tüm bu işlemler-oluşumlar sonrasında sadece az çözünür mineraller (bazı Fe- ve/veya Al-oksitler ve/veya hidroksitler) kalmış olacaktır. Ana mineral yapısı tümüyle bozulmuş ve değişmiştir. Çözünme zonları psödomorfoz görünümüne geçmiş ve smektit K- ve Na- feldspatla yer değiştirmiştir. Bu dönüşüm "Feldspat (Kve Na- zengin) + Çözelti A (Mg- ve Ca- zengin) = Smektit (Mg- ve Ca- zengin) + Çözelti B (K- ve Na- zengin)" şeklinde özetlenebilir. Bu alterasyon, bir yüksek sıcaklık silikat mineralinin (burada feldspat) hidrate olmasıdır ve sonuç mineralin (burada smektit) kristalin su (OH) içermesiyle sonuçlanmıştır (Velde, 1992).

Istranca Masifi'nin feldspat ve mika hacmi İslambeyli Formasyonu'nda bulunmaz. Bu hacim eksilmesi petrografi çalışmalarında (optik mikroskop ve SEM) belirgin olarak görülmüştür ve kimyasal olarak da doğrulanmıştır. İslambeyli Formasyonu'nun birincil silikat mineralleri kısmen taşınma-çökelme sürecinde, büyük ölçüde de çökelmeden sonraki süreçte alterasyon geçirmiş olmalıdır. Çökelmeden sonraki süreç kısmen akarsu ve uzun süreçte de kıyı-sığ deniz ortamlarında olmuş olmalıdır. Birincil mineral taneleri ve formasyonun silisiklastikleri ile harmanlanmış olan piroklastik ürünlerin volkanik camları yer altı suyu ve büyük ölçüde deniz suyu etkisinde, açık hidrolojik sistem tipinde (*open hydrological system*); sığ ve ılık-sıcak sığ denizel bir ortamda alterasyon geçirmeye devam etmiş olmalıdır. İslambeyli Formasyonu'nun başlangıçtaki boşluk hacmi de Istranca Masifi'ne göre çok daha büyük olmalıdır ve tüm bu boşluklar da çökelme sonrası süreçte büyük ölçüde smektit ile dolgulanmıştır.

İslambeyli Formasyonu'nda illit aksesuar denilebilecek orandadır. Genelde smektite henüz dönüşmemiş ya da smektit dönüşümünün başlangıç aşamalarındaki bazı mineral tanelerinin üzerindeki küçük iplikçikler ve de smektit oluşumu sonrasında, smektit yapraklarının ucundaki (kenarındaki) yapılar illit olarak düşünülmüştür. Bu durumda; hem smektit oluşumundan önce veya onunla birlikte illit oluşumu hem de smektit oluşumundan sonra illit oluşumu söz konusudur. Bu ise Al ve K konsantrasyonunun zamansal olarak değişimler gösterebildiğini işaret eder. Alkalin ortamda K'un lokal konsantrasyonu ve yeterli Al bulunmasının, smektit yapraklarının (*flake*) kenarında, yerinde çökelme şeklinde (*in-situ precipitation*) illit oluşturabileceği rapor edilmiştir (Braide ve Huff; 1986; Ziegler, 2006; Elliott ve diğ., 1999).

İki çalışma alanında da İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerinde holanditklinoptilolit türü zeolit mineral varlığı saptanmıştır. Zeolit oranı düşüktür. Muhtemelen, formasyonun çökelmesinin son aşamalarında yükselen alkalin şartlarda K, Na, Ca zenginleşmesi sonucu zeolitleşme meydana gelmiştir ve bu oluşum da açık hidrolojik sistemi işaret eder. İslambeyli Formasyonu alttan üste doğru pH artışı gösterir (Şekil 9.9). pH örnekler genelinde 7.51-8.26 aralığındadır ve Edirne-Lalapaşa Alanı için alttan üste doğru sırasıyla; KVK: 7.51, YMR: 7.73, AHM: 8.19, SNK: 8.26 ve CML: 8.19 olarak bulunmuştur. pH artışı ile uyumlu olarak, altta smektit üstte smektit + zeolit varlığı açık hidrolojik sistem tipi dikey zonlanmayı Kuzey Trakya'da, bu çalışmada belirlenmiş olan İslambeyli gösterir. Formasyonu'nun zeolitli seviyeleri Trakya Tersiyer Havzası'nın zeolit içeren muhtemelen en alt seviyeleridir. Dolayısıyla, ortamın İslambeyli Formasyonu çökeliminin sonrasındaki kısa bir dönem için alkalın şartlara ulaştığı açıklanabilir.



Şekil 9.9 : Edirne-Lalapaşa Alanı'nda İslambeyli Formasyonu, Kırklareli Kireçtaşı ve Pınarhisar Formasyonu pH değerleri.

Trakya havzasının güneyinde, Keşan Bölgesinde, Üst Eosen-Oligosen volkanikklastikler içerisinde holandit-klinoptilolit, mordenit ve analsim türü zeolitlerin açık sistem türde, birbirleriyle alternatif seviyeler şeklinde bulunduğu bildirilmiştir (Esenli ve diğ., 1997; İçöz ve Türkmenoğlu, 1997; Esenli ve diğ., 2005; Yanık ve diğ., 2010). Güney Trakya'daki bu zeolitli seviyeler Kırklareli Kireçtaşı olarak tanımlanmış resifal kireçtaşlarının güney Trakya'daki eşleneği üzerindedir. Güney Trakya'da kireçtaşları altındaki çökellerde (İslambeyli Formasyonu'nun eşleneği) zeolit varlığı bilinmemektedir. Dolayısıyla ve muhtemelen, zeolit üretebilecek alkalin şartlara Trakya Havzası'nın kuzeyinde daha erken (Üst Eosen) ulaşılmış olmalıdır, güney Trakya'da ise Eosen-Oligosen aralığında ancak ulaşılmış olmalıdır.

İslambeyli Formasyonu'nda dolomit bulunmaz. Formasyonun üst seviyeleri kalsitçe zenginleşir ve zaten dereceli olarak Kırklareli Kireçtaşı'na geçilir. Büyük oranda deniz suyundan kazanıldığı düşünülen Mg muhtemelen büyük ölçüde smektit oluşumu ile tüketilmiş olmalıdır ve smektit+dolomit birliği oluşmamıştır. Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerinde jips varlığı saptanmıştır. Jips varlığı XRD ile belirlenmiş olup, sadece iki örnekte ve çok az oranda saptanmıştır. Bu örneklerin SEM incelemelerinde açıkça jips oluşumları belirlenemiş, bazı küçük tane boyutlu oluşumların jips olma ihtimali düşünülmüştür. Düşük oranda da olsa İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli Kireçtaşı'na geçiş düzeylerindeki üst seviyelerinde jips bulunması dolaşım sıvılarındaki zamansal bazı değişimleri ifade eder. Muhtemelen iklim şartları olarak kurak döneme geçilmiş ve belirgin bir SO₃ artışı meydana gelmiş olmalıdır. SEM çalışmalarından görülmediği üzere, iri jips kristallerinin oluşmadığı düşünülürse, kristalleşmenin hızlı olduğu ve jips oluşum şartlarının kısa sürdüğü sonucuna varılabilir. Diğer taraftan, İslambeyli Formasyonu'nun karbonatça zengin üst seviyeleri organik maddece de zengindir. Organik madde varlığının da jips oluşumunda etkin olabildiği, özellikle de pH'ı 7.5'dan yüksek olan ortamlarda oldukça etkin olduğu bildirilmiştir (Cody ve Cody, 1988). İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki üst seviyelerinde pH 8'in üzerindedir. Ayrıca, jipslerin küçük tane boyutları zayıf alkalin koşulları gösterir.

İslambeyli Formasyonu'nun silisiklastiklerinde ve piroklastiklerinde bazı elementlerin zenginleşmesi ve bazılarının fakirleşmesi söz konusudur. Bu tür farklılıkların da açık sistem tip alterasyonun jeokimyasal özelliklerinden olduğu belirtilmiştir (Münch ve diğ., 1996; Christidis, 1998). Smektitçe zengin İslambeyli Formasyonu, alt parçalarında (seviyelerinde) akarsu-kıyı ortamında, yüzeysel alterasyon ile diyajenetik işlemlerin etkilerini ve orta-üst parçalarında sığ denizel ortamda diyajenetik proseslerin etkilerini göstermiştir.

9.5 Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) Mineral Parajenezleri ve Smektit Oluşumu

Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) mineral birliği "kil mineralleri (smektit, illit-mika, klorit-kaolinit) + zeolit (holandit-klinoptilolit) + kuvars + feldspat + kalsit" şeklindedir. Kuvars ve feldspat dışındakiler aynı parajeneze dahil edilebilirler. Özellikle volkanik seviyelerde kil mineralleri + zeolit varlığı söz konusudur. Kil mineral türü başlıca smektittir, ancak belirgin farklılıklar olarak 1) smektit oranı Eosen-İslambeyli Formasyonu'ndaki kadar yüksek değildir ve 2) smektit grup dışındaki illit-mika ve klorit-kaolinit grup minerallerin oranı ise İslambeyli Formasyonu'ndakine göre daha yüksektir. Oligosen çökellerdeki smektit formları İslambeyli Formasyonu smektitlerine benzerdir. Çoğunlukla mısır gevreği ve bal peteği morfolojisi gözlenmiştir (Şekil 9.10). Bu smektitlerde yaprak açıklıkları biraz daha uzundur; (Şekil 9.10) ancak bir ayırtman parametre olarak önerilebilecek

farklılıktan bahsetmek zordur. Edirne-Lalapaşa Alanı, Taşlısekban Köyü lokasyonuna ait T-6 kodlu örneğin SEM incelemelerinden görüldüğü üzere volkanik camın smektite dönüşüm süreciyle eş zamanlı olarak muhtemel silis (opal) yumrularının da smektite dönüşmüş oldukları anlaşılmaktadır (Şekil 9.10).



Şekil 9.10 : Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) çökellerinde tüf düzeyleri büyük ölçüde smektit dönüşümü sonucu bentonit karakterindedir. Volkanik cam-smektit dönüşümü yaygındır. Düzenli-yaygın smektit oluşumlarında yaprak boyları İslambeyli Formasyonu smektitlerine göre daha uzuncadır. Ana kayanın başlangıçtaki silis yumruları (muhtemelen opal-CT) da smektit dönüşümüne maruz kalmışlardır (Edirne-Lalapaşa Alanı; Taşlısekban mevkisi, T-6 kodlu örnek). İslambeyli Formasyonu'na (Eosen) benzer olarak, Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) smektitinin de yapısal formül ve tabaka yükleri montmorillonit işaret eder. Çizelge 9.4'de her iki grubun smektitlerine ait yapısal formüller karşılaştırılmıştır. Oligosen içerisinden olan smektitler kimyasal olarak Eosen-İslambeyli Formasyonu smektitine kısmen benzerse de ondan daha düşük Al (tetrahedral ve oktahedral), daha düşük Fe ve ondan daha yüksek Mg içermektedir (Çizelge 9.4).

Çizelge 9.4 : İslambeyli Formasyonu (Eosen) ve Pınarhisar Formasyonu (Oligosen) smektitlerinin yapısal formüllerinin karşılaştırılması.

Formasyon	Smektit Yapısal Formülü		
Oligosen-Pınarhisar Formasyonu	$(Si_{7.91}Al_{0.09})(Al_{2.65}Fe_{0.21}Mg_{1.24})(K_{0.02}Na_{0.02}Ca_{0.47}Mg_{0.02})$		
Eosen-İslambeyli Formasyonu	$(Si_{7.80}Al_{0.20})(Al_{2.75}Fe_{0.42}Mg_{0.93})(K_{0.08}Na_{0.04}Ca_{0.38})$		

9.6 Bentonit Malzeme Karakterizasyonu

İslambeyli Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, bugün için işletilmekte veya işletme aşamasında olan bentonit ocakları bulunmaktadır. Bu seviyeler İslambeyli Formasyonu'nun jeolojisi, mineralojisi ve petrografisinin ele alındığı 3. bölümde bahsedilen YMR, AHM ve CML kesitlerine ait seviyelerdir ve piroklastikçe zengin seviyelerdir. Ayrıca, İslambeyli Formasyonu'nun bu çalışma alanındaki diğer bazı seviyelerinde de bentonitik geçişler vardır, ancak üretimleri söz konusu değildir. Yine, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda Oligosen yaşlı Pınarhisar Formasyonu içerisinde de bentonit seviyeleri bulunur ve bunların da üretimleri söz konusu değildir. Bu tez calışmasında, Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki tüm bu bentonitik seviyelerin jeolojik ve petrografik-mineralojik çalışmalarına ek olarak teknolojik deneysel verilerini elde etmek ve bentonit malzeme karakterizasyonlarını ortaya koymak için de çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve bu amaçla 10 adet örnek derlenmiştir. Bu örneklerin malzeme tanımı, kimyasal karakterleri, petrografik-mineralojik verileri (XRD, DTA/TGA, SEM+EDX) 8. bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu tez kapsamında; jeoloji ve petrografinin ele alındığı 3. bölümün bazı verileri de kullanılarak 8. bölüm teknolojik amaçlı olarak kendi içinde özel bir bütün olarak sunulmuştur. Bu nedenle, malzeme karakterizasyonuna ait sonuçların tartışılması da 8. bölümün kendi içinde ve bölüm sonunda verilmiş olup, burada ayrıca ele alınmamıştır.
10. SONUÇLAR

• Bu tez çalışmasında; Kuzey Trakya'da, Trakya Tersiyer Havzası'nın kuzey kenarında, İslambeyli Formasyonu'nu özellikle kil mineralojisi açısından incelemek üzere seçilmiş iki çalışma alanı 1) Edirne-Lalapaşa Alanı ve 2) Kırklareli-Pınarhisar Alanı'dır. Bentonit oluşumlarını da içeren İslambeyli Formasyonu (Eosen) tüm kuzey Trakya'da olduğu gibi bu çalışma alanlarında da Istranca Masifi (Paleozoik) üzerinde uyumsuz olarak yerleşmiştir. İslambeyli Formasyonu Trakya Tersiyer Havzası'nın litostratigrafik olarak kuzey kenarındaki en alt çökellerini kapsamaktadır.

• Çalışma alanlarında İslambeyli Formasyonu üzerine Kırklareli Kireçtaşı (Üst Eosen) gelmektedir ve İslambeyli Formasyonu'nun Kırklareli Kireçtaşı'na dereceli, uyumlu geçtiği sonucuna varılmıştır. Kırklareli Kireçtaşı üzerinde ise Oligosen yaşlı çökeller uyumsuz olarak bulunurlar ve bunlar Pınarhisar ve Süloğlu formasyonları olup, Edirne-Lalapaşa Alanında her ikisi de, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda sadece Pınarhisar Formasyonu yer almaktadır. Bunlar üzerine uyumsuzlukla Ergene ve Trakya Formasyonları (Miyosen-Pliyosen) ve daha sonra güncel alüvyon gelmektedir.

• Istranca Masifi'nin çalışma alanlarındaki birimleri gnays, metagranit, kuvarsfeldspat şist, amfibol şist, amfibolit/serpantinit olup, kaya çeşitliği açısından Edirne-Lalapaşa Alanı daha heterojen, Kırklareli-Pınarhisar Alanı ise daha homojendir ve büyük oranda gnayslardan oluşur. Jeokimyasal olarak Istranca Masifi kaya birimleri peralüminyumlu, kalkalkalen granit-granodioritleri işaret etmiştir. Masifin iz element profili de Kırklareli-Pınarhisar Alanı için daha homojendir. Çalışma alanlarında Istranca Masifi'nin genel mineral birliği ise "kuvars, K-feldspat (ortoklaz, mikroklin), plajiyoklaz (albit-oligoklaz), muskovit, serisit, biyotit, klorit, amfibol, serpantin mineralleri, profillit, piroksen, gröna, epidot, sfen, apatit, opak mineraller" şeklindedir.

• Istranca Masifi'nin kaya grupları iki tür feldspat içerir: K-feldspat (ortoklaz ve mikroklin) ve plajioklaz (albit-oligoklaz). Feldspatlarda pertitleşme vardır. Ayrıca, yerel ve kısmi serisitleşme, nadir karbonatlaşma ve killeşme varsa da bu daha ziyade sistlerde yaygındır. Gnays ve metagranitlerde önemli alterasyon yoktur. İstranca Masifi'nin iki çalışma alanı ortalaması olarak kimyasal alterasyon indeksi (CIA) 55 ve plajioklaz alterasyon indeksi (PIA) 58'dir. Istranca Masifi'nin Th/U oranı yaklaşık 17 olup, üst kıtasal kabuk ortalamasına (3.8) göre yüksektir. Tüm bu değerler bir değişim ifade etse de güncel görünümde Istranca Masifi kaya gruplarında yüksek derece bir alterasyon olduğu söylenemez. Bu nedenle İslambeyli Formasyonu'ndaki derecesi, yüksek alterasyon onun büyük ölçüde kaynaklandığı birincil elemanlarındaki (Istranca Masifi) ilksel bir alterasyona bağlanamaz.

• Istranca Masifi (Paleozoik) ve İslambeyli Formasyonu (Eosen) örnekleri, tektonik ortam olarak başlıca aktif kıtasal kenar ve kısmen olgunlaşmamış yay ortamlarını işaret etmiştir. İslambeyli Formasyonu'nun klastikleri karbonat çökelimi ve volkanik katkı hariç büyük ölçüde Istranca Masifi kaya birimlerinin parçalarıdır. İslambeyli Formasyonu yine orta-üst seviyelerindeki karbonat katkı hariç, Edirne-Lalapaşa Alanı'nda silisçe zengin klastiklerden ve bunlarla katkılı piroklastiklerden, Kırklareli-Pınarhisar Alanı'nda ise sadece silisçe zengin klastiklerden oluşur. Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki piroklastikler Trakya Tersiyer Havzası'nın kuzey Trakya'daki ilk volkanik ürünleridir.

• İslambeyli Formasyonu'nun klastik seviyeleri kil-karbonat matriks içerisinde başlıca kuvars, feldspat, mika ve kayaç parçaları bileşenlidir. Petrografik olarak Edirne-Lalapaşa Alanı için genelde kiltaşı, kumlu kiltaşı, killi kumtaşı (çakıltaşı) litolojileri, Kırklareli-Pınarhisar Alanı için ise çoğunlukla killi kumtaşı (çakıltaşı), killi kirectası (marn), killi-kumlu kirectası, nadiren kumlu-karbonatlı kiltası litolojileri belirlenmiştir. Formasyonunun klastikleri farklı petrografik seviyelerden oluşmuş ise de jeokimyasal olarak genelde kuvars-sedimanter ve kısmen mafik-felsik magmatikleri etmişlerdir. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, İslambeyli isaret Formasyonu'nun orta-üst seviyelerinde yoğunlaşan volkanik katkı genelde petrografik tanımları değiştirmeyecek oranda, çimento konumundadırlar. Bazı tüf seviyeleri ise jeokimyasal ve petrografik olarak dasitik-riyodasitik özelliktedir.

• İslambeyli Formasyonu depolanma ve ortam özellikleri açısından birbirinden farklı iki parçalıdır. Her şeyden önce, formasyon her iki çalışma alanında da özellikle üst seviyelerinde karbonatça zenginleşmektedir. İslambeyli Formasyonu, alt parçasında iri taneli, genelde tabakalanma göstermeyen, yüksek enerjili ortam ürünü ve yığışım karakterinde, orta-üst parçasında ise ince taneli, genelde tabakalı, düşük enerjili-daha sakin ortam ürünü karakterindedir. Dolayısıyla, İslambeyli Formasyonu'nun depolanması, başlangıçta detritiklerin taşınması-çökelmesi şeklinde iken sonraki aşamada kısmen detritiklerin taşınması-çökelmesi kısmen de kimyasal-organik çökelme şeklindedir.

• İslambeyli Formasyonu'nun dikey bütünlüğü farklı lokasyonların denetlenmesi ancak anlaşılabilmektedir. Formasyonun belli seviyelerinin ideal sonucu, gözlenebileceği lokasyonlar; Edirne-Lalapaşa Alanı için Lalapaşa batısı (Kavakdere ve Yumru Tepe), Sinanköy batısı (yakın batı ve Ahmetbey Değirmen mevkisi) ve Çömlekakpınar Köyü çevresi ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı için ise Çayırdere Köyü doğusu, Akören-İslambeyli köyleri arası ve Poyralı kuzeyindeki bazı lokasyonlardır. İslambeyli Formasyonu'nun kalınlığının Edirne-Lalapaşa Alanı için en fazla 60-70 m ve Kırklareli-Pınarhisar Alanı için ise en fazla 80-90 m olabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak formasyonun tüm kalınlığı ve ayrıca kaba ve ince taneli parçalarının kalınlıkları yanal olarak oldukça değişkendir ve ayrıca formasyon, paleo-topoğrafyaya ve birincil taşınan eleman türüne bağlı olarak cepler şeklinde farklılıklar gösterir. Muhtemelen yüksek enerjili depolanma süreci kısa sürmüştür ve sakin bir döneme geçilerek, istif karbonat katkı açısından zenginleşmiş ve daha sonra tümüyle resifal karbonat çökelimi (Kırklareli Kireçtaşı) yer almıştır. Bu sakin dönemde (Üst Eosen) muhtemelen sığ ve ılık bir denizin varlığı söz konusudur.

• İslambeyli Formasyonu yüksek derecede alteredir. Büyük ölçüde Istranca Masifi kökenli olan İslambeyli Formasyonu klastiklerinin feldspat ve mika hacmi masife göre azalmıştır. Örneğin, İslambeyli Formasyonu'nun feldspat hacminin Istranca Masifi'ne oranla % 50'den fazla azaldığı anlaşılmaktadır ve bu açıklık özellikle smektitle dengelenmiştir. İslambeyli Formasyonu'nun, iki çalışma alanı ortalaması olarak ve tüm örnekler genelindeki kimyasal alterasyon indeksi (CIA) 69 ve plajioklaz alterasyon indeksi (PIA) 75'dir. Alterasyon Edirne-Lalapaşa Alanı'nda (CIA: 76 ve PIA: 82) Kırklareli-Pınarhisar Alanı'na (CIA: 63 ve PIA: 67) göre daha yüksektir. Çünkü Edirne-Lalapaşa Alanında klastiklerin yanısıra piroklastiklerin de

İslambeyli alterasyonu toplam etkiye eklenmiştir. Formasyonu birincil malzemesinden oldukça farklılaşmış olarak yüksek derecede killeşmiştir (başlıca smektit grup). Bu dönüşüm depolanma esnasında, ama çok daha önemli olarak depolanma sonrasındaki değişimlerden kaynaklanmıştır. Özellikle zaman ve muhtemelen 111k deniz suyu; "birincil minerallerden (özellikle feldspat ve mika) + formasyona katkı olan piroklastların volkanik camlarından + doğrudan çökelme" şekillerinde smektite dönüşümü kontrol etmiştir. Diğer taraftan İslambeyli Formasyonu'nun Th/U oranı, volkanik katkılı Edirne-Lalapaşa Alanı için yaklaşık 20 ve volkanik etki bulunmayan Kırklareli-Pınarhisar Alanı için yaklaşık 6'dır. İlginç olarak, bu oran Edirne-Lalapaşa Alanı'nın volkanik etki bulunmayan alt parça klastiklerinde de 6 ve volkanik katkılı orta-üst parçasında ise 25'dir.

• İslambeyli Formasyonu'nun XRD ile belirlenen genel mineral bileşimi, kil mineralleri (+kil-mika grubu) olarak; smektit, illit-mika, klorit-kaolinit ve kil (kil-mika grubu) dışı mineraller olarak ise kuvars, feldspat, zeolit (holandit-klinoptilolit), kalsit ve jips şeklindedir. Bunların yanısıra petrografik ve binoküler mikroskop incelemelerinden düşük oranlarda piroksen, amfibol, gröna ve opak mineral saptanmıştır. İllit-mika başlığında daha çok mika minerallerinin bulunduğu anlaşılmış, klorit-kaolinit başlığında ise yanal ve düşey değişken olarak her iki mineralin de bulunduğu anlaşılmıştır. Smektit içeriği iki çalışma alanında da belirgindir, ancak Edirne-Lalapaşa Alanı'nda çok daha yüksek orandadır. Edirne-Lalapaşa Alanı için smektit oranı istisnalar dışında % 50-95 arasında iken Kırklareli-Pınarhisar Alanı için % 50'den düşüktür. Bunun başlıca nedeni Edirne-Lalapaşa Alanı'nda formasyondaki volkanik katkıların (tüf, tüfit seviyeleri) smektite dönüşümü zenginleştirmiş ve sonuçtaki smektit içeriğini yükseltmiş olmasıdır. Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki iyi kalite bentonit özelliğindeki seviyeler bu tür volkanik katkılı olanlardır.

İslambeyli Formasyonu'nun iz element profili her iki çalışma alanı için nispeten homojendir. İki alanda da formasyonun alttan üst seviyelerine doğru SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃+TiO₂ ve K₂O azalması, MgO, CaO ve Zr ve de toplam nadir toprak elementler (ΣREE) artışı vardır. Özellikle Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki klastik alt parça ile klastik+piroklastik orta-üst parça jeokimyasal olarak da farklıdır. Smektit içeriği de yükselmiş olan volkanik katkılı orta-üst parçada Ba, Sr, Rb, Sc, Hf, Nb, Ta, Zr, Y, Mo, Pb, Cu, Th/U, ΣREE, HREE/MREE+LREE oranı ve Ce/Ce* artmış, Co, Rb, Sr ve Eu/Eu* azalmıştır. Formasyon genelinde negatif Eu anomalisi vardır. İslambeyli Formasyonu'nun jeokimyası da göstermiştir ki smektit oluşumunda felsik magmatik ve volkanik kökenli plajioklaz, K-feldspat ve mika dönüşümlerinin ve de volkanik camdan dönüşümlerin etkisi birliktedir.

• İslambeyli Formasyonu'nun smektitleri bal peteği, mısır gevreği, sünger, gül buketi benzeri görünümlere sahiptir. Smektit oluşumu başlıca; doğrudan çökelme (feldspat, mika ve kuvars mineral taneleri ve volkanik cam üzerinde ve de boşluk ve fissürler içerisinde) ve çözünme-çökelme + psödomorfik dönüşümler (volkanik camdan, feldspatlardan ve ayrıca mikalardan dönüşümler) şeklinde gerçekleşmiştir. İslambeyli Formasyonu smektitleri montmorillonitik dioktahedral Ca-smektittir ve ortalama yapısal formülü [(Si7.80 Al0.20) (Al2.75 Fe0.42 Mg0.93) (Ca0.38 K0.08 Na0.04)] olarak bulunmuştur. Düşük tetrahedral yüklü, yüksek oktahedral yüklüdürler. Bu genel sonucun yanısıra, İslambeyli Formasyonu'nun piroklastik seviyelerindeki smektitlere göre klastik seviyelerindeki smektitlerde oktahedral Al, Mg daha düşük, Fe daha yüksektir.

• İslambeyli Formasyonu'nun çökelmesinden sonraki süreçte klastikler ve piroklastikler kısa süre akarsu ve kıyı, daha uzun süre ise sığ-ılık deniz ortamlarında hem yüzeysel tipte hem de yer altı suyu ve büyük ölçüde deniz suyu etkisinde, açık hidrolojik sistem tipinde alterasyon geçirmiş olmalıdır. Smektit en yaygın oluşumdur. Çok düşük oranda illit, Al ve K konsantrasyonunun değişimlerine bağlı olarak muhtemelen smektit oluşumundan önce de sonra da oluşmuştur. Düşük oranda zeolit (holandit-klinoptilolit) İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerinde ortaya çıkar ve alkalin şartların olduğunu ve pH'ın yükseldiğini ve dikey zonlanma olarak açık hidrolojik sistem oluşumunu düşündürür. Diğer taraftan, Kırklareli Kireçtaşı'nın alt seviyelerinde de zeolit varlığının bulunması ise zeolitli mineral fasiyesinin litostratigrafik sınırlara bağlı olmaksızın meydana gelmiş olduğunun ifadesidir. İslambeyli Formasyonu'nun üst seviyelerinde düşük oranda ortaya çıkan ve smektite eşlik eden ancak zeolitle birliği bulunmayan jips oluşumu ise dönemsel iklim değişimlerini ve dolaşım sıvılarındaki değişimleri açıklar.

• Kuzey Trakya'da, bu çalışmada belirlenmiş olan İslambeyli Formasyonu'nun zeolitli seviyeleri Trakya Tersiyer Havzası'nın zeolit içeren muhtemelen en alt seviyeleridir ve bölge için bir kılavuz seviye olarak düşünülebilecek Kırklareli Kireçtaşı (Üst Eosen)'nın altındadır. Oysaki Trakya havzasının güneyinde bilinen

zeolitli seviyeler Kırklareli Kireçtaşı (Soğucak Kireçtaşı/Formasyonu) olarak tanımlanmış resifal kireçtaşlarının üzerindedir. Trakya Havzası'nın kuzeyi, güneyine göre daha erken alkalin şartlara ulaşmış olmalıdır.

• Çalışma alanlarında İslambeyli Formasyonu üzerine dereceli geçişle gelen ve yerel olarak Istranca Masifi üzerinde bulunan Kırklareli Kireçtaşı genelde fosilli, mikritik-sparitik kireçtaşıdır ve rekristalize kireçtaşına geçişlere de sahiptir. Alt seviyelerinde artış görsen kalsit dışı bileşenler kuvars, feldspat ve mika mineralleri ile kayaç parçalarıdır. Bazı alt seviye örneklerinde zeolit varlığı saptanmıştır.

• Pınarhisar ve Süloğlu Formasyonları (Oligosen) hem Istranca Masifi'ne hem de Kırklareli Kireçtaşı'na ait elemanları içerir. Çalışma alanlarında bu formasyonlar içerisinde kiltaşı, kumtaşı, karbonatlı kumtaşı, kumlu-killi kireçtaşı yaygındır. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda ise piroklastik katkı belirgindir ve bu litolojilere tüf, tüfit düzeyleri de eklenmiştir. Klastikler kuvarsça zengin sedimanter ve felsik-ortaç magmatik kökenli ve piroklastikler ise andezit-dasit-riyolit türü kalkalkalen bulunmuşlardır. Oligosen çökeller de yüksek altere karakterdedir. Alterasyon indeksleri; CIA: 72 ve PIA: 77 olup, Istranca Masifi'ne göre ve hatta İslambeyli Formasyonu'na göre daha alteredirler. Örnekler genelinde başlıca aktif kıtasal kenar, olgunlaşmış yay ve kısmen pasif kıta kenarı işaret eden tektonik ortam verilerine sahip Edirne-Lalapaşa Alanı Oligosen çökellerinde Ba, Sr ve Zr fakirleşmesi ve Th, U, La, Ce, Nd, Hf, Sm ve Tb zenginleşmesi izlenmiştir. Genel olarak LREE, HREE' e göre daha zenginleşmiştir. Belirgin negatif Eu anomalisi vardır. Oligosen çökellerin Edirne-Lalapaşa Alanı'ndaki XRD ile belirlenen mineral birliği smektit, illit-mika, klorit-kaolinit, kuvars, feldspat, zeolit (holandit-klinoptilolit), kalsit şeklindedir. Oligosen çökeller içerisindeki smektit oranı İslambeyli Formasyonu'ndan düşüktür ancak illit ve klorit daha yüksektir. Oligosen seviyelerin smektitleri genelde mısır gevreği ve bal peteği görünümlüdür ve yaprak açıklıkları İslambeyli Formasyonu smektitlerinden biraz daha uzundur. [(Si_{7.91} Al_{0.09}) (K_{0.02} Na_{0.02} Ca_{0.47} Mg_{0.02}) (Al_{2.65} Fe_{0.21} Mg_{1.24})] şeklinde yapısal formüle sahip Oligosen içerisindeki smektitler de montmorillonitik dioktahedral Ca-smektittir ve Eosen-İslambeyli Formasyonu smektitlerine göre daha düşük tetrahedral ve oktahedral Al'lu, daha düşük Fe'li ve daha yüksek Mg'lu bulunmuşlardır.

• Bentonitik malzeme karakterizasyonlarını belirlemek amacıyla toplam 10 adet temsili örnekle çalışılmıştır. Eosen-İslambeyli Formasyonu'nun; Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Lalapaşa ilçesi batı-kuzeybatısı (YMR, CML, KVK), güneyi (SNK-1, SNK-2, SNK-3) ve güneybatısından (AHM) olmak üzere 7 örnek seçilmiştir. Oligosen-Pınarhisar Formasyonu'nun Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, Domurcalı Köyü doğusu (DML), Taşlısekban köyü batısı (TSK-batı) ve güneyinden (TSK-güney) olmak üzere de 3 örnek seçilmiştir. Bu örneklerden YMR, AHM, CML kodlu olanlar işletilmekte olan bentonit ocaklarına aittir. Örnekler üzerinde şişme indeksi, pH tayini, filtrasyon (süzme), su emme, yağ emme, jelleşme, kolloidal yetenek, viskozite (süspansiyon), katyon değiştirme kapasitesi, yoğunluk, tane boyut dağılımı, BET-özgül yüzey alanı ve zeta potansiyeli analiz/test/deneyleri uygulanmıştır.

• Örneklerin ortalama nem içerikleri % 2.93-20.41 aralığında bulunmuş olup, major oksit değerleri; SiO2: % 50.14-65.34; Al2O3: % 14.76-22.07, Fe2O3: % 1.09-4.07, MgO: % 1.71-4.94, CaO: % 1.20-3.38, Na2O: % 0.05-3.03, K2O: % 0.18-4.53 ve LOI: % 4.10-21.91 aralıklarındadır. Tüm örneklerin ana minerali dioktahedral Casmektittir ve XRD-modal analiz yöntemiyle belirlenen örnekler genelindeki smektit içeriği % 60-92.5 arasında değişim gösterir. DTA eğrileri; 100 °C ve 150 °C'lerde tabakalar arası su ve ayrıca farklı bağlı su moleküllerinin çıkışını gösteren endotermik pikler, 650 °C'de kristal su çıkışını gösteren endotermik pik ve 900-1000 °C arasında ise faz dönüşümü ile yapı yıkılmasını gösteren endotermik-ekzotermik pikler gösterir. TGA eğrisinde ise büyük oranı (%13) 200 °C'nin altında olmak üzere yaklaşık % 17 civarında toplam ağırlık kaybı belirlenmiştir. Örneklerin pH değerleri 7.51-8.54 arasında değişmektedir. Örneklerin şişme indeksi değerleri 2-7 ml/2g arasında olup şişme indeksi değerlerinin örneklerin smektit içeriklerine bağlı olduğu açıkça görülmüştür. Örneklerin bağıl süzüntü hacimleri 118-352 ml arasındadır ve en yüksek değer SNK kodlu örneklerde bulunmuştur. Örneklerin plastik viskozite değerleri 0.5-2.5 cp, görünür viskoziteleri değerleri 1.25-3 cp ve akma noktası değerleri 0-2.5 cp aralıklarındadır. Örnekler genelinde görünür viskozite değerleri ile smektit oranları arasında bir ilişki görülmemektedir. Özgül yüzey alanı değerleri Edirne-Lalapaşa Alanı'na ait KVK kodlu örnek için 43.52 m²/g ve AHM kodlu örnek için 42.64 m²/g bulunmuştur. SNK-2 kodlu örnekte özgül yüzey alanı değeri elde edilememiştir. KVK ve AHM kodlu örneklerinin özgül yüzey alanlarının Ca/Mg içerikli bentonitler için beklenen değerlerdedir. Örneklerin katyon değişim

kapasiteleri 0.190-0.761 meq/g aralığındadır ve örneklerin smektit içerikleriyle doğru orantılı bir artış göstermiştir. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda bugün için üretim yapılan üç bentonit seviyesinden derlenen örneklerde (YMR, AHM, CML) ise bu kapasite yaklaşık 46-60 meq/100g (0.462-0.598 meq/g) aralığında bulunmuştur. Örneklerin yağ emme değerleri 0.37-0.67 ml/g arasında değişmektedir. Örnekler genelinde yağ emme ve smektit içeriği arasında belirgin olmamakla birlikte negatif ilişki görülmüştür. Bentonit örneklerinin smektitlerinde oktahedral Al⁺³ ve değişebilir katyonlardan Na⁺+K⁺ arttıkça bentonit örneklerinin zeta potansiyeli negatif değeri artmaktadır. Oktahedral Mg⁺² ve değişebilir katyonlardan Ca⁺² arttıkça da zeta potansiyeli negatif değeri azalmaktadır. Edirne-Lalapaşa Alanı'nda, özellikle işletilmekte veya işletme aşamasında olan ocaklara ait Ca-bentonitler, tüvanan halde gerçekleştirilen analiz/deney/test sonuçlarına göre endüstriyel hammadde olarak sınıflanabilirler.

KAYNAKLAR

- Abdioğlu E. & Arslan M. (2005). Mineralogy, geochemistry and genesis of bentonites of the Ordu area, NE Turkey. *Clay Minerals*, 40, 131-151.
- Abend, S. & Lagaly, G. (2000). Sol-gel transitions of bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, *16*, 201-227.
- Akartuna, M. (1953). Çatalca-Karaköy bölgesinin jeolojsi, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Monografileri, 13, 183-204.
- Akbulut, A. (1996). Bentonit. Ankara: MTA Eğitim Serisi.
- Albayrak, M., Çubukçu, A. ve Acar, A. (2007). Keşan-Enez arasındaki zeolit içeren birimlerinin mineralojik özellikleri, S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Dergisi, 22, 1-3.
- Alemdar, A. (2001). Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- API (1997). Standard procedure for field testing water-based drilling fluids (API RP 13B-1). Retrieved from https://vdocuments.site/api-rp-13b-1-field-testing-for-water-based-drilling-fluids.html.
- Arslan, M., Abdioğlu, E. and Kadir, S. (2010). Mineralogy, geochemistry and origin of bentonite in Upper Cretaceous pyroclastic units of the Tirebolu area, Giresun, Northeast Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 58, 120-141.
- ASTM (2006). Standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liners (ASTM D5890). Retrieved from http://globalsynthetics.com.au/wpcontent/uploads/2016/05/TECHNIC AL-NOTE-SWELL-INDEX.pdf.
- Aydın, Y. (1982). Yıldız Dağları (Istranca) Masifi'nin jeolojisi (Doçentlik tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barrer, R.M. & Tinker, P.B. (1984). *Clay Minerals; Their Structure, Behavior and Use.* London: first ed. Royal Society of G.B.
- Batchelor, R.A. & Bowden, P. (1985). Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. *Chemical Geology*, 48, 43-55.
- Bauluz, B., Peacor, D.R. and Elliott, W.C. (2000a). Coexisting altered glass, Fe-Ni oxides, and spherules at the K-T boundary. Denmark, Stevns Klint: Earth and Planetary Science Letters.
- Bauluz, B., Peacor, D.R. and Lopez, J.M.G. (2000b). Transmission Electron microscopy study of illitization in pelites from the Iberian Range,

Spain: Layer-by-layer replacement. *Clays and Clay* Minerals, 48, 374-384.

- Bergaya, F., Theng, B. and Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier.
- Bhatia, M.R. (1983). Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *Journal of Geology*, *91*, 611-627.
- Boynton, W.V. (1984). Geochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In P. Henderson (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry* (pp. 63-114). Amsterdam: Elsevier.
- Braide, S.P. & Huff, W.D. (1986). Clay mineral variation in Tertiary sediments from the eastern Flank of the Niger Delta. *Clay Minerals*, 21, 211-224.
- **Brindley G.W.** (1980). Order-disorder in clay mineral structures. In G.W. Brindley & G. Brown (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (pp. 125-195). London: Mineralogical Society.
- Brindley, G.W. and Brown G. (1980). Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. London: Mineralogical Society.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Bulut, G., Chimmeddorj, M., Esenli, F. and Çelik, M.S. (2009). Production of desiccants from Turkish bentonites. *Applied Clay Science*, 46, 141-147.
- **Bürküt, Y.** (1966). Istranca kristalen masifinin petrojenezi. *Madencilik Dergisi, 3*, 165-180.
- Chamley, H. (1989). Clay sedimentology. Berlin: Springer-Verlag.
- Caballero, E., Jimenez de Cisneros, C., Huertas, F.J., Huertas, F., Pozzuoli, A. and Linares, J. (2005). Bentonites from Cabo de Gata, Almeria Spain; a mineralogical and geochemical overview. *Clay Minerals, 40*, 463-480.
- Chimeddorj, M. (2007). Farklı bentonitlerin nem alıcı (desikant) özelliklerinin belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, İstanbul.
- Christidis, G.E. (1998). Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals*, *46*, 379-399.
- Christidis G.E. (2011). Industrial clays. In G. E. Christidis (Ed.), Advances in the Characterization of Industrial Minerals (pp. 341-414). London: Mineralogical Society.
- Christidis, G. & Dunham, A.C. (1993). Compositional variations in smectites. Part I: Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, 28, 255-273.

- Christidis, G., Scott, P.W. and Marcopoulos, T. (1995). Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos and Kimolos, Greece: geological, mineralogical and geochemical evidence. *Clays and Clay Minerals*, 43, 63-77.
- Christidis, G. & Dunham, A.C. (1997). Compositional variations in smectites. Part II: Alteration of acidic precursors. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, 32, 253-270.
- Christidis, G. & Scott, P.W. (1997). The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean islands of Milos and Kimolos, Greece. *Mineralium Deposita*, *32*, 271-279.
- Christidis, G.E. & Huff, W.D. (2009). Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements*, *5*, 93-98.
- **Chung, F.H.** (1975). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures III; simultaneous determination of a set of reference intensities. *Journal of Applied Crystallography*, 8, 17-19.
- **Ciullo, P.A.** (1996). Industrial Minerals and Their Uses: A handbook and Formulary. United States of America: Noyes publication.
- Cody, R.D. & Cody, A.M. (1988). Gypsum nucleation and crystal morphology in analog saline terrestrial environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 247-255.
- **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.
- **Corroll, D.** (1959). Ion exchange in clays and other minerals. *Bulletin of Geological Society of America*, 70, 749-780.
- Cox, K.G., Bell, J.D. and Pankhurst, R.J. (1979). The interpretation of igneous rocks. London: George, Allen and Unwin
- **Çağlayan, M.A.** (2002). Burgaz, Edirne ve Kırklareli paftaları, 1/250000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Ankara: MTA Yayınları.
- **Çağlayan, M.A. ve Yurtsever, A.** (1998). Burgaz-A3, Edirne-B2 ve B3, Burgaz-A4 ve Kırklareli-B4, Kırklareli-B5 ve B6, Kırklareli-C6 paftaları, 1/100000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, 20,21,22,23, Ankara: MTA Yayınları.
- **Çelik, M.S.** (2004). Electrokinetic Behavior of Clay Surface. In: F. Wypych and K.G. Satyanarayana (Eds.), *Interface and Science* (Vol.1, pp. 57-89). London: Elsevier.
- **Çinku, K.** (2006). Aktivasyon yöntemleri ile bentonitten su bazlı kıvamlaştırıcı üretiminin araştırılması (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., El Wartiti, M., Fontaine, C., Boukili, B. and El Mahi, B. (2005). Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif, Northeast Morocco. *Clays and Clay Minerals*, 53, 250-267.

- **De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G. and Bruland, K.W.** (1985). Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 194-1959.
- **De La Roche, H., Leterrier, J., Grandclaude, P. and Marchal, M.** (1980). A classification of volcanic and plutonic rocks using R1R2-diagram and major element analyses-its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology*, 29, 183-210.
- **Derjaguin, B. & Landau, L.D.** (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Phys. Chim.*, *14*, 633-662.
- Doust, H. ve Arıkan, Y. (1974). Trakya Havzasının Jeolojisi. 2. Türkiye Petrol Kongresi, (s.227-248). Ankara.
- Duran, J.D.G., Ramos-Tejada, M.M., Arroyo, F.J. and Gonzalez-Caballero, F. (2000). Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions, 1. Rheological properties and interparticle energy of interaction. J. Colloid and Interface Sci., 229, 107-117.
- Ece Ö.I., Ekinci, B., Schroeder P.A., Crowe D. and Esenli F. (2013). Origin of the Düvertepe kaolin–alunite deposits in Simav Graben, Turkey: Timing and styles of hydrothermal mineralization. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 255, 57-78.
- Ekinci-Şans, B., Esenli, F., Kadir, S. ve Elliott, W.C. (2015). Genesis of smectite in siliciclastics and pyroclastics of the Eocene İslambeyli Formation in the Lalapaşa region, NW Thrace, Turkey. *Clay Minerals*, 50(4), 459-483.
- Ekinci-Şans, B., Güven, O., Esenli, F., Çelik, M.S. (2017). Contribution of cations and layer charges in the smectite structure on zeta potential of Cabentonites. *Applied Clay Science*, 143, 415-421.
- Elliott W.C. (1993). Origin of the Mg smectite at the Cretaceous/Tertiary (K/T) boundary at Stevns Klint, Denmark. *Clays and Clay Minerals*, 41, 442-452.
- Elliott, W.C., Edenfield, A.M., Wampler, J.M. and Matisoff, G. (1999). Kinetics of the smectite to illite transformation at Carro Negro, New Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 47, 286-296.
- Ercan, T. (1992). Trakya'daki Senozoyik volkanizması ve bölgesel yayılımı. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 41, 37-50.
- Ercan, T., Türkecan, A., Guillou, H., Satır, M., Sevin, N.D. ve Şaroğlu, F. (1998). Marmara Denizi çevresindeki Tersiyer volkanizmanın özellikleri. *MTA Dergisi*, 120, 199-221.
- **Esenli, F. & Genç, C.** (2005). Mantle peridotite xenoliths in alkali basalts from the East Thrace region (NW Turkey). *Geologica Carpathica*, *56* (4), 359-368.
- **Esenli, F. & Sirkecioğlu, A.** (2005). The relationship between zeolite (heulanditeclinoptilolite) content and the ammonium-exchange capacity of pyroclastic rocks in Gördes, Turkey. *Clay Minerals, 40*, 557-564.

- Esenli, F., Uz, B., Eren, R.H., Çoban, F., Manav, H., Yavuz, O. and Kumbasar, I. (1997). Alteration products of pyroclastic rocks in Thrace, Turkey. In H. Papunen, (Ed.), *Proceedings of the 4. Biennial SGA Meeting-Mineral Deposits* (pp. 713-716). Finland, Turku, August 11-13.
- Esenli, F., Uz, B., Suner, F., Esenli, V., Ece, Ö.I. and Kumbasar, I. (2005). Zeolitization of tuffaceous rocks in the Keşan region, Thrace, Turkey. *Geologia Croatica*, 58, 151-161.
- Evinç, H. (1982). Türkiye Bentonit Envanteri. Ankara: MTA Eğitim Serisi.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. and Young, G.M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications in weathering conditions and provenance. *Geology*, 23, 921-924.
- Fil, B.A., Özmetin, C. and Korkmaz, M. (2014). Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. *Bulgarian Chemical Communications*, 46(2), 258-263.
- Floyd, P.A. & Leveridge, B.E. (1987). Tectonic environment of the Devonian mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. J. Geol. Soc. London, 144, 531-542.
- Genç, Ş.C. (1998). Evolution of the Bayramiç magmatic complex, northwestern Anatolia. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 85, 233-249.
- Grim, M. (1962). Applied Clay Mineralogy. New York: McGraw Hill.
- Grim, R.E. (1968). Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill Book Company.
- Grim, R.E. & Güven, N. (1978). Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Amsterdam: Elsevier.
- Grene-Kelly, R. (1957). The Montmorillonite Minerals (Smectites). In R. C. Mac Kenzie (Ed.), *The differantial Thermal Investigation of Clays* (pp. 103-104). London: Mineralogical Society.
- Görür, N. & Okay, A.I. (1996). A fore-arc origin for the Thrace Basin, NW Turkey. *Geol. Rdsch.*, 85, 662-668.
- Güngör, N. (1981). Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstütüsü, İstanbul.
- Güven, N. (1988). Smectites. In S.W. Bailey (Ed.), *Hydrous Phyllosilicates Reviews in Mineralogy* (pp. 497-559). Washington, D.C.: Mineralogical Society of America.
- Harvey, C.C. & Murray, H.H. (1997). Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science*, 11, 285-310.
- Harward, M.E. & Brindley, G.W. (1965). Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions. *Clays and Clay Mineral*, *13*, 209-22.

- Haskin, M.A. & Haskin, L.A. (1966). Rare earths in European shales: a redetermination. *Science*, 154, 507-509.
- Heier, K.S. & Billings, G.K. (1970). Handbook of Geochemistry. In K. H. Wedepohl (Ed.), *Rubidium* (pp. 37-C-1 to 37-N-1). Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag.
- Holmes, A.W. (1966). l. Bölge Trakya'nın jeolojik etüdü ve stratigrafisi (Rapor No. 368). Ankara: TPAO Kurumsal Raporu.
- Honty, M., Clauer, N. and S'ucha, V. (2008). Rare-earth elemental systematics of mixed-layered illite-smectite from sedimentary and hydrothermal environments of the Western Carpathians (Slovakia). *Chemical Geology*, 249, 167-190.
- Hunter, R.J., & Alexander, A.E. (1963). Surface properties and flow behavior of kaolinite, Parts I, II and III. *Jour. Colloid Sci.*, 18, 820.
- Irvine, T.N. ve Baragar, W.R.A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8, 523-548.
- İçöz, S. ve Türkmenoğlu, A. (1997). Keşan Yöresi Eosen-Oligosen yaşlı klastiklerin kökenine yönelik mineralojik, petrografik ve jeokimyasal inceleme. İçinde İ. Işık (Ed.), *Trakya. 8. Ulusal Kil Sempozyumu* (s.37-48). Türkiye, Kütahya: Dumlupınar Üniversitesi, 24-27 Eylül.
- **Inel, O. & Tümsek, F.** (2000). The measurement of surface areas of some silicates by solution adsorption. *Turkish Journal of Chemistry*, 24, 9-19.
- İslamoğlu, Y. ve Taner, G. (1995). Pınarhisar (Kırklareli) bölgesinin Tersiyer mollusk faunası ve stratigrafisi. *MTA dergisi*, 117, 149–169.
- Jonas, E.C. and Thomas, G.L. (1960). Hydratation properties of potassium deficient clay micas. *Clays and Clay Minerals*, 8, 183-192.
- Jones T. R. (1983). The properties and uses of clays which swell in organic solvents. *Clay Minerology*, 18, 399-410.
- Juteau, T., Bingöl, F., Noack, Y., Whitechurch, H., Hoffert, M., Wirrmann, D. and Courtois, C. (1978). Preliminary results: mineralogy and geochemistry of alteration products in leg 45 basement samples. *Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj.*, 45, 613-645.
- Kadir, S. (2007). Mineralogy, geochemistry and genesis of smectite in Pliocene volcaniclastic rocks of the Doğanbey Formation, Beyşehir basin, Konya, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55, 402-422.
- Kadir, S., Önen-Hall, P., Aydın, S. N., Yakicier, C., Akarsu, N. and Tuncer, M. (2008). Environmental effect and genetic influence: a regional cancer predisposition survey in the Zonguldak region of Northwest Turkey. *Environmental Geology*, 54, 391-409.
- Kadir S., Külah T., Eren M., Önalgil N. and Gürel A. (2014) Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of the Güzelyurt alunitebearing kaolinite deposit within the Late Miocene Gördeles ignimbrite, central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 62, 477-499.

- Kasar, S. ve Eren, A. (1986). Kırklareli-Saray-Kıyıköy bölgesinin jeolojisi (Rapor No. 2208). Ankara: TPAO Kurumsal Raporu.
- Kasar, S. (1987). Edirne-Kırklareli-Saray (Kuzey Trakya) Bölgesi'nin jeolojisi, *Türkiye 7. Petrol Kongresi* (pp. 281-291). Ankara, 6-10 Nisan.
- Kaufhold, S. and Dohrmann, R. (2008). Detachment of colloidal particles from bentonites in water. *Applied Clay Science*, *39*, 50-59.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Koch, D., Houben, G. (2008). The pH of aqueous bentonite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, *56* (*3*), 338-343.
- Kaufhold, S., Ufer, K., Kaufhold, A., Stucki, J., Anastácio, A., Jahn, R. and Dohrmann, R. (2010). Quantification of allophane clay from Ecuador. *Clay Clay Minerals*, 58(5), 707-716.
- **Kemper, E.** (1961). The Kırklareli Limestone (Upper Eocene) of the northern basin rim. (Report No. T37c). Germany: Deilman Bergbau GMBH Jeolojik Raporu.
- Keskin, C. (1966). Pınarhisar resif karmaşığı mikrofasiyes incelemesi. İstanbul Üniversitesi Dergisi, 31 (3-4), 109-146.
- Keskin, C. (1971). Pınarhisar Alanının Jeolojisi. Türkiye Jeoloji Bülteni, 14, 31-84.
- Keskin, C. (1974). Ergene Havzası kuzeyinin stratigrafisi, *Türkiye 2. Petrol* Kongresi (pp.137-163). Ankara.
- Koop, K.O., Pavoni, N., Schindler, C. (1969). Geologie Thrakiens IV: Das Ergene- Becken, *Beihefte zum Geologischen Jahrbuch*, 76.
- Koral, H. (1997). Trakya Havzası Doğusunun Neotektoniği, *Trakya'da sanayileşme* ve Çevre Sempozyumu II, (s.302-314). Edirne: TMMOB Makina Mühendisleri Odası, 6-8 kasım.
- Kronberg, B.I. & Nesbitt, H.W. (1981) Quantification of weathering, soil geochemistry and soil fertility. *Journal of Soil Science*, *32*, 453-459.
- Külah, T., Kadir, S., Gürel, A., Eren, M. and Önalgil, N. (2014). Mineralogy, geochemistry and genesis of mudstones in the Upper Miocene Mustafapaşa member of the Ürgüp Formation in the Cappadocia region, central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 62, 267-285.
- Lagaly, G. (1986). Interaction of Alkylamines with Different Type of Layered Compounds. *Solid State Ionics*, 22, 43-51.
- Lagaly G. (1989). Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied. Clay Science*, *4*, 105-123.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkalisilica diagram. *Journal of Petrology* 27, 745-750.
- Lebküchner, R.F. (1974). Betrag zur kenntnis der geologie des Oligosans von mittel Thrakien (Türkei). *MTA Bulletin*, 83, 1-30.
- Less, G., Özcan, E. and Okay, A.I. (2011). Stratigraphy and larger foraminifera of the middle Eocene to lower Oligocene shallow-marine units in the

northern and eastern parts of the Thrace Basin, NW Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 20, 793-845.

- Luckham P.F. & Rossi S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43-92.
- Maravelis, A. & Zelilidis, A. (2010). Petrography and geochemistry of the late Eocene-early Oligocene submarine funs and shelf deposits on Lemnos Island, NE Greece. Implications for provenance and tectonic setting. *Geological Journal*, 45, 412-433.
- Maynard, J.B., Valloni, R. and Yu, H. (1982). Composition of modern deep sea sands from arc-related basins. *Geological Society of London Special Publications*, 10, 551-561.
- McLennan, S.M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2 (4), 1021.
- McLennan, S.M., Hemming., S., McDaniel, D.K. and Hanson, G.N. (1993). Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Geological Society of America Special Papers*, 284, 21-40.
- Mering, J. (1949). X-ray diffraction in disordered layer structures. Acta crystallography, 2, 371-377.
- Middlemost, E.A.K. (1994). Naming materials in magma/igneous rock system. *Earth Sci. Rev.* 37, 215-224.
- Miyashiro, A. (1974). Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *American Journal of Science*, 274, 321-355.
- Meunier, A. (2005). Clays. Berlin: Springer-Verlag, Berlin.
- Mongelli, G. (1993). REE and other trace elements in a granitic weathering profile from Serre, southern Italy. *Chem. Geol.*, *103*, 17-25.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C. Jr. (1997). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York: Oxford University Press.
- Murray, H.H. (2007). Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Amsterdam: Elsevier.
- Münch, P., Duplay, J. and Cocheme, J. (1996). Alteration of silicic vitric Tuffs interbedded in volcanoclastic deposits of the Southern Basin and Range Province, Mexico. Evidences for Hydrothermal Reactions. *Clays and Clay Minerals*, 44, 49-67.
- Nash, V.E. & Marshall, C.E. (1956). The surface reactions of silicate minerals -Part I. *Missouri Univ. Rolla Res. Bull.* 613, 1-36.
- Natal'in, B.A., Sunal, G., Satır, M. and Toraman, E. (2012). Tectonics of the Strandja Massif, NW Turkey: History of a Long-Lived Arc at the Northern Margin of Palaeo-Tethys. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 21, 755-798.

- Nesbitt, H.W., G. Mackovics, G. and Price, R.C. (1980). Chemical processes affecting alkalis and alkaline Earth during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1659-1666.
- Nesbitt, H.W. & Wilson, R.E. (1992). Recent weathering of basalts. American Journal of Science. 292, 740-777.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motion inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M. (1984). Prediction of some weathering trend of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic consideration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1523-1534.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M. (1989). Formation and diagenesis of weathering profiles. *Journal of Geology*, 97, 129-147.
- Nesbitt, H.W., Fedo, C.M. and Young, G.M. (1997). Quartz and feldspar stability, steady and nonsteady-state weathering, and petrogenesis of siliciclastic sands and muds. *Journal of Geology*, *105*, 173-191.
- Nicole, S.K. and Hunter, R.J. (1970). Some rheological and electrokinetic properties of kaolinite suspensions. *Aust. J. Chem.*, 23, 2177-2186.
- Odam, I.E. (1984). Smectite clay minerals: properties and uses. *Philos. Trans. R.* Soc. London, 311, 391-409
- **Okay, A.İ. ve Tansel, İ.** (1992). Pontid-İçi Okyanusu'nun Üst Yaşı hakkında Şarköy'ün kuzeyinden (Trakya) yeni bir bulgu. *MTA Dergisi, 114*, 23-26.
- Okay, A.I. & Tüysüz, O. (1999). Tethyan sutures of northern Turkey. In B. Durand, L. Jolivet, F. Horvath, and M. Serane (Eds.), *The Mediterranean Basins: Tertiary Extension within the Alpine Orogen* (156, pp. 475-515). London: Geological Society London Special Publications.
- Okay, A., Satır, M., Tüysüz, O., Akyüz, S. and Chen, F. (2001). The tectonics of the Strandja Massif: late-Variscan and mid-Mesozoic deformation and metamorphism in the northern Aegean. *International Journal of Earth Sciences*, *90*, 217-233.
- **Okay, A.I. ve Yurtsever, A.** (2006). Istranca Masifinin Metamorfik Kaya Birimleri ile Metamorfizma Sonrası Kretase Kaya Birimleri: Stratigrafi Komitesi Litostratigrafi Birimleri Serisi (2, s.1-41). Ankara: MTA Yayınları.
- Okay, A.I., Özcan, E., Cavazza, W., Okay, N. and Less, G. (2010). Basement types, Lower Eocene Series, Upper Eocene Olistostromes and the Initiation of the Southern Thrace Basin, NW Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences, 19*, 1-25.
- **Orhun, F.** (2006). Lalapaşa (Edirne) Bentonitlerinin Malzeme Özelliklerinin İncelenmesi ve Rutubet Kontrolünde Kullanılabilirliliğinin Araştırılması (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Osborn, S.G., Duffield, L.T., Elliott, W.C., Wampler, J.M., Elmore, R.D. and Engel, M.H. (2014). The timing of diagenesis and thermal maturation of the Cretaceous Marias River shale, disturbed belt, Montana. *Clays and Clay Minerals*, 62, 112-125.
- Osae, S., Asiedu, D., Banoeng-Yakubo, B., Koeberl, C., and Dampare, S. (2006). Provenance and tectonic setting of Late Proterozoic Buem sandstones of southeastern Ghana: Evidence from geochemistry and detrital modes. *Journal of African Earth Sciences*, 44, 85-96.
- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. ve Bozdoğan, İ. (2002). The effect of acid activation on some of the physicochemical properties of a bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, 26/3, 409-416.
- Öztunalı, Ö. ve Üşümezsoy, Ş. (1979). Istranca Masifi'nin "çekirdek" kayaçları ve petrojenetik evrimi. *Altınlı Sempozyumu* (pp. 37-44). İstanbul: Türkiye Jeoloji Kurumu-İstanbul Üniversitesi Yerbilimleri Fakültesi, 6-7 Mart.
- Pamir, H.N. ve Baykal, F. (1947). Istranca Masifi'nin jeolojik yapısı. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 1, 7-43.
- **Parker S.P.** (1988). *McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences*. New York: McGraw-Hill.
- Pashley, R.M. (1985). Electromobility of mica particles dispersed in aqueous aolutions. *Clays Clay Miner.*, 33, 193-199.
- Pearce, J.A., Harris, N.W. and Tindle, A.G. (1984). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956-983.
- Peccerillo, A. & Taylor, S.R. (1976). Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 63-81.
- Perinçek, D. (1987). Trakya Havzası genç fay zonunun sismik özellikleri. *Türkiye 7. Petrol Kongresi* (s. 11-21). Ankara, 6-10 Nisan.
- Permien T. & Lagaly G. (1994). The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. I. Flow behaviour of sodium montmorillonite in water-alcohol. *Clay Minerology*, 29, 751-760.
- Post, L.J., Cupp, L.B. and Madsen, T.F. (1997). Beidellite and associated clays from the De Lamar Mine and Florida Mountain area, Idaho. *Clays and Clay Minerals*, 45 (2), 240-250.
- Reiner, M. & Scott Blair, G.W. (1967). Rheological terminology. In F. R. Eirich (Eds.), *Rheology Theory and Application* (pp. 461-488). New York: Academic Press.
- **Reynolds, R.C.Jr.** (1980). Interstratified clay minerals. In G.W. Brindley and G. Brown (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their Identification* (pp. 229-303). London: Mineralogical Society.

- **Roser, B.P. & Korsch, R.J.** (1986). Determination of tectonic setting of sandstone– mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. *Journal of Geology*, 94, 635-650.
- Roser, B.P. & Korsch, R.J. (1988). Provenance signatures of sandstone–mudstone suites determined using discriminant function analysis of majorelement data. *Chemical Geology*, 67, 119-139.
- Setti, M., Marinoni, L. and Lopez-Galindo, A. (2004). Mineralogical and geochemical characteristics (major, minor, trace elements and REE) of detrital and authigenic clay minerals in a Cenozoic sequence from Ross Sea, Antarctica. *Clay Minerals*, 39, 405-421.
- Shand, S.J. (1943). Eruptive Rocks; Their Genesis, Composition, Classification, and Their Relation to Ore-Deposits with a Chapter on Meteorite. NewYork : Hafner Publishing Co.
- Schandl E.S. & Gorton M.P. (2002). Application of high field strength elements to discriminate tectonic setting in VMS environments. *Economic Geology*,97, 629-642.
- Sirel, E. ve Gündüz, H. (1976). Kırklareli yöresi (Kuzey Trakya) denizel Oligosen'inin stratigrafisi ve nummulites türleri. *TJK Bülteni*, 19, 155-158.
- Siyako, M. (2005). Trakya ve yakın çevresinin Tersiyer stratigrafisi (Rapor No. 4608). Ankara: TPAO Kurumsal Raporu.
- Siyako, M. (2006). Trakya Bölgesi Litostratigrafi Birimleri. İçinde M. Üzer (Ed.), Trakya Havzası Tersiyer Kaya Birimleri (s. 43-83). Ankara: MTA Yayını.
- Siyako, M., Bürkan, K. and Okay, A.I. (1989). Biga ve Gelibolu Yarımadaları'nın Tersiyer jeolojisi ve hidrokarbon olanakları. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 1, 183-199.
- Somasundaran, P., & Fuerstenau, D.W. (1966). Mechanism of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface. J Phys. Chem., 70(1), 90-96.
- Sondi, I. & Pravdic, V. (1996). Electrokinetics of natural and mechanically modified ripidolite and beidellite clays. J. Colloid Interface Sci., 181, 463-469.
- Summa, L.L. & Verosub, K.L. (1992). Trace element mobility during early diagenesis of volcanic ash: applications to stratigraphic correlation. *Quaternary International*, 13-14, 149-157.
- Surdam, R.C., Boese, S.W. and Grossey, L.J. (1984). The Chemistry of Secondary Porosity. In D.A. McDonald and R.C. Surdam (Eds.), *Clastic Diagenesis* (pp. 127-150). Tulsa, Oklohama: American Association of Petroleum Geologists Mem.
- Sümengen, M. ve Terlemez, L. (1991). Güneybatı Trakya Yöresi Eosen Çökellerinin Stratigrafisi. *MTA Dergisi, 113*, 17-30.
- Şengör, A.M.C. & Yılmaz, Y. (1981). Tethyan evolution of Turkey: A plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75, 181-241.

- **Taylor, R.K.** (1985). Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. *J. Chern. Tech. Biotechnol.*, *35A*, 195-207.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Carlton: Blackwell Scientific Publication.
- Taylor, S.R. & McLennan S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews Geophysics*, 33, 241-265.
- **Tetiker S., Yalçın H. ve Bozkaya Ö.** (2009). KB Anadolu'daki Karakaya Karmaşığı birimlerinin diyajenezi-düşük dereceli metamorfizması. *Yerbilimleri*, *30* (3), 193-212.
- Tributh, H. & Lagaly, G. (1986). Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, Kolloidshemie, 30*, 524-529.
- TS 5360 (1987). Döküm bentoniti, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 5360 (1996). Döküm bentoniti, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 977 (1993). Bentonit sondaj işleminde kullanılan, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tulun, T. & Güngör, N. (1999). Rheological characteristics of aqueous Cabentonite dispersions. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 58, 607-615.
- Turgut, S., Siyako, M. ve Dilki, A. (1983). Trakya Havzası'nın Jeolojisi ve Hidrokarbon Olanakları. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, 4, 35-46.
- Turgut, S., Türkaslan, M. and Perinçek, D. (1991). Evolution of the Thrace sedimentary basin and its hydrocarbon prospectivity. *European Association of Petroleum Geoscientists Spec. Publ.*, 1, 415-437.
- Umut, M., İmik, M., Kurt, Z., Özcan, Y., Sarıkaya, H. ve Saraç, G. (1983). Tekirdağ, Silivri (İstanbul), Pınarhisar alanının jeolojisi (Rapor No. 7349). Ankara: MTA Teknik Raporu.
- Umut, M., İmik, M., Kurt, Z., Özcan, I., Ateş, M., Karabıyıkoğlu, M. ve Saraç,
 G. (1984). Edirne ili-Kırklareli ili-Lüleburgaz (Kırklareli ili)-Uzunköprü (Edirne ili) civarının jeolojisi (Rapor No. 7604). Ankara: MTA Teknik Raporu.
- **Umut, M.** (1988). *Kırklareli-C4 Paftası ve İzahnamesi, 1:100000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları.* Ankara: MTA Yayınları.
- Url-1 http://www.edirnekulturturizm.gov.tr/, erişim tarihi 13.01.2015.
- Url-2 http://www.edirneozelidare.gov.tr/, erişim tarihi 15.01.2015.
- Url-3 http://www.ormansu.gov.tr/, erişim tarihi 08.10.2014.
- Url-4 https://www.mgm.gov.tr/, erişim tarihi 10.01.2015.
- Url-5 http://www.pinarhisar.bel.tr/, erişim tarihi 15.01.2015.
- Url-6 http://www.kirklarelikulturturizm.gov.tr/, erişim tarihi 13.01.2015.
- **Ünal, O.T.** (1967). Trakya jeolojisi ve petrol imkanları (Rapor No. 391). Ankara: TPAO Kurumsal Raporu.

- **Üşümezsoy, Ş.** (1982). Istranca Masifi'nin petrojenetik evrimi. *İstanbul Yerbilimleri* Dergisi, 3, 277-294.
- **Üşümezsoy, Ş., ve Öztunalı, Ö.** (1981). Istranca ve Eybek masiflerinde kataklastik dokunun evrimi. *İstanbul Yerbilimleri Dergisi*, 2, 129-137.
- Van Olphen, H. (1977). An Introduction to Clay Colloid Chemistry. New York: first ed. John Wiley and Sons.
- Varol, B., Sirel, E., Ayyıldız, T. ve Baykal, M. (2007). Bozcaada'da (Çanakkale) Soğucak formasyonun'da saptanan yeni paleontolojik ve sedimantolojik Bulgular. *MTA Dergisi*, 135, 83-86.
- Varol, B., Baykal, M. ve Ayyıldız, T. (2009). Trakya Havzası (Bozcaada-Kıyıköy) Tersiyer Karbonatlarının (Soğucak Formasyonu) Sedimantolojik-Stratigrafik Değerlendirilmesi, *MTA dergisi*, 139, 1-15.
- Velde, B. (1992). Introduction to Clay Minerals. London: Chapman and Hall.
- Verwey, E.J.W. & Overbeek, J.T.G. (1948). Theory of Stability of Lyophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier.
- Vitali, F., Blanc, G., Larque, P., Duplay, J. and Morvan, G. (1999). Thermal diagenesis of clay minerals within volcanogenic material from the Tonga convergent margin. *Marine Geology*, 157, 105–125.
- Weaver, C.E. (1989). Clays, Muds, and Shales: Developments in Sedimentology. Amsterdam: Elsevier.
- Weir, A.H. & Greene-Kelly, R. (1962). Beidellite. *The American Mineralogist*, 47, 137-146.
- Wilson, M.J. (1987). X-ray Powder Diffraction Methods. In M.J. Wilson (Ed.), A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy (pp. 26-98). London: Blackie.
- Winchester, J.A. and Floyd, P.A. (1977). Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343.
- Wright, P.C. (1968). Meandu Creek bentonite-a reply. *Journal of Geological* Society, 15, 347-350.
- Yalçın, H. & Gümüşer, G. (2000). Mineralogical and geochemical characteristics of Late Cretaceous bentonite deposits of the Kelkit Valley Region, Northern Turkey. *Clay Minerals*, 35, 807–825.
- Yaltırak, C. & Alpar, B. (2002). Kinematics and evolution of the northern branch of the North Anatolian Fault (Ganos fault) between the Sea of Marmara and the Gulf of Saros. *Marine Geology*, 190, 351-366.
- Yanık, G., Esenli, F., Uz, V., Esenli, V., Uz, B. and Külah, T. (2010). Ceramic properties of kaolinized tuffaceous rocks in Keşan region, Thrace, NW Turkey. *Applied Clay Science*, 48, 499-505.
- Yeniyol, M. (1987). Enez (Edirne) bentonitinin jeolojisi, mineralojisi ve Oluşumu. İçinde A. Türkmenoğlu ve O. Akıman (Editörler), 3. Ulusal kil Sempozyumu, (s.123-137). Ankara, 21-27 Eylül.

- Yılmaz, Y., Tüysüz, O., Yiğitbaş E., Genç, Ş.C. and Şengör, A.M.C. (1997). Geology and Tectonic Evolution of the Pontides. In A.G. Robinson (Ed.), Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region (pp. 183-226), Ankara: AAPG Memoir.
- Yılmaz, Y. & Polat, A. (1998). Geology and evolution of the Thrace volcanism, Turkey. *Acta Vulcanologica*, *10*, 293-303.
- Yurtsever, A., İmik, M., Özcan, İ., Arda, A. ve Çağlayan, A. (1993). Yıldız Dağları (Istranca Masifi)'nin jeolojisi (Rapor No. 9929). Ankara: MTA Kurumsal Raporu.
- Ziegler, K. (2006). Clay minerals of the Permian Rotliegend Group in the North Sea and adjacent areas. *Clay Minerals*, *41*, 355-393.
- Zielinski, R.A. (1982). The mobility of uranium of rhyolite ash to montmorillonite: a case study in the Troublesome Formation, Colorado, U.S.A. *Chemical Geology*, *35*, 185-204.

EKLER

EK A1: Edirne-Lalapaşa Alanı 1/25000'lik jeoloji haritası (CD-Rom'da). **EK A2:** Kırklareli-Pınarhisar Alanı 1/25000'lik jeoloji haritası (CD-Rom'da).





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad	: Bala EKİNCİ ŞANS
Doğum Tarihi ve Yeri	: 02.02.1982
E-posta	: bekinci@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans : 2006, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü
- Yüksek lisans : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uygulamalı Jeoloji Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2009-2016 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.
- 2016-halen yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi'nde mühendis kadrosunda çalışmaktadır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Ekinci-Şans, B., Esenli, F. 2017. Edirne-Lalapaşa (KB Trakya) Bölgesinde Eosen-İslambeyli Formasyonu'nun Bentonit Karakterizasyonu. Ulusal sempozyum - 17. Kil Ulusal Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 4-7 Ekim, 2017 Muğla, Türkiye.
- Ekinci-Şans, B., Güven, O., Esenli, F. & Çelik, M.S. 2017. Contribution of cations and layer charges in the smectite structure on zeta potential of Cabentonites. *Applied Clay Science*, 143, 415-421.
- Ekinci-Şans, B. & Esenli, F. 2016. Clay Mineralogy of the Eocene İslambeyli Formation in the Pinarhisar region (Northern Thrace, Turkey). *International*

Conference - 5th Mediterranean Clay Meeting, September 25-29, 2016 Çeşme, Turkey.

• Ekinci-Şans, B., Esenli, F., Kadir, S. & Elliott, W.C. 2015. Genesis of smectite in siliciclastics and pyroclastics of the Eocene İslambeyli Formation in the Lalapaşa region, NW Thrace, Turkey, *Clay Minerals*, 50(4), 459-483.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Ece, O.I., **Ekinci, B.**, Schroeder, P.A., Crowe, D. & Esenli, F. 2013. Origin of the Düvertepe kaolin-alunite deposits in Simav Graben, Turkey: timing and styles of hydrothermal mineralization. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 255, 57-78.

Esenli, F. & **Şans, B.E.** 2013. XRD studies of opals (4 Å peak) in bentonites from Turkey: Implications for the origin of bentonites. *N. Jb. Miner. Abh. (J. Min. Geochem.)*, 191(1), 45-53.

Shakibaei, S., Kartal, F., **Şans, B. E.**, Esenli, F. & Lav, A. 2012. Susceptibility of zeolite to crushing as one of the main components of landfill liners. International congress - 10th International Congress on Advances in Civil Engineering, October 17-19, 2012 Middle East Technical University, Ankara, Turkey.

Shakibaei, S., Kartal, F., **Şans, B. E.**, Lav, A. & Esenli, F. 2012. Determination of optimum mixture ratios for liners from Turkish zeolites and bentonites. International congress - 3rd International Conference on New Developments in Soil Mechanics and Geotechnical Engineering. June 28-30, 2012 Near East University, Nicosia, North Cyprus.

Şans, B. E. & Esenli, F. 2011. X-ray diffraction study of 4Å peak of opaline phase from some bentonite occurrences from Turkey. International conference - Euroclay 2011, June 26-July 01, 2011 Antalya, Turkey.

Esenli, F., Gültekin, A.H. ve **Ekinci, B.** 2010. Ergene formasyonu kumlarından (Çorlu-Tekirdağ bölgesi) bentonitik malzeme kazanımı, *Kibited Dergisi*, 1(4), 227-238.

Ekinci, B., Ece, I. ve Esenli, F. 2009. Düvertepe (Balıkesir) kaolin (+/-alunit) oluşumlarının jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal oluşumu. Ulusal sempozyum - 14. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 1-3 Ekim, 2009 Trabzon, Türkiye.

Ekinci, B., Ece, I., Esenli, F. & Özdamar, Ş. 2009. Mineralogical, petrographical and geochemical evolution of the hydrothermal kaolin-alunite deposits: Düvertepe district, Balıkesir, Turkey. International conference - 14th International Clay Conference, June 14-20, 2009 Castellaneta Marina, Italy.

Uz, B., Özdamar, Ş., Manav, H., **Ekinci, B.** & Bacak, G. 2009. The mineralogical and petrographical properties of zeolite occurences within tuffs in Selbuku area (Bilecik-NW Turkey). International conference - 14th International Clay Conference, June 14-20, 2009 Castellaneta Marina, Italy.

Ece, I., **Ekinci, B.** & Esenli, F. 2009. Hydrothermal alteration and origin of the kaolin-alunite deposits: Düvertepe district, Simav Graben, Turkey. International congress - 46th Annual Meeting of The Clay Minerals Society, June 5-6, 2009 Montana, ABD.