

**OYSU GRAFİTİNİN JEOLojİK KONUMU, KİMYASAL
VE PETROGRAfİK ÖZELLİKLERİ, ALTINTAŞ-
KÜTAHYA**

**GEOLOGICAL SETTING, CHEMICAL AND
PETROGRAPHICAL PROPERTIES OF OYSU
GRAPHITE, ALTINTAŞ-KÜTAHYA**

HASAN YARADILMIŞ

PROF. DR ALİ İHSAN KARAYİĞİT

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

Œu anda aramızda olmasa
bile her zaman aklımda ve
yanımda olan ve adını taŒımdan onur duyduğum sevgili
dedem **HASAN YARADILMIŒ**'a

ÖZET

OYSU GRAFİTİNİN JEOLojİK KONUMU, KİMYASAL VE PETROGRAfİK ÖZELLİKLERİ, ALTINTAŞ-KÜTAHYA

Hasan YARADILMIŞ

Yüksek Lisans, Jeoloji Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali İhsan KARAYİĞİT

Mayıs 2024, 131 sayfa

Oysu (Altıntaş-Kütahya) civarında yer alan grafit yatağının oluşumu, oluşum koşulları ve bölgedeki Murat Dağı granit intrüzyonunun grafit oluşumunda bir etkisinin bulunup bulunmadığının incelenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Tez kapsamında incelenen Oysu grafitleri, ülkemizde işletilen en önemli bir sahayı oluşturmaktadır. Oysu grafitleri, Geç Triyas-Orta Jura yaşlı Kıyır Formasyonu içerisinde yer almaktadır ve kalınlığı yaklaşık 50 m'lik metamorfik bir zon içerisinde bulunmaktadır ve açık-ocak yöntemiyle işletilmektedir. Üretilen grafit, öğütüldükten sonra fabrikada zenginleştirmek için kimyasal olarak liçing işlemine tabi tutulmaktadır. Bu çalışmada açık ocak işletmesinde üretilen madenden, sondaj karotlarından, liçlenmiş ve konsantre grafit örneklerinden olmak üzere toplam 119 adet grafit ve 4 adet kayaç örneği alınmış ve değerlendirilmiştir. Tez kapsamında alınan örneklerden seçilen örneklerin kaba kimyasal (nem, kül ve uçucu madde), elementer (toplam C ve S), mineralojik (XRD-TK, XRD-KF, SEM-EDS), petrografik, mikro-Raman (mikro-Raman) spektroskopisi, FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve tüm analiz sonuçları tez kapsamında değerlendirilmiştir. İncelenen örneklerin çoğunda X-ışınları toz difraktogram (XRD-TK) yardımıyla kuvars, karbonat

mineralleri (kalsit, dolomit ve iz oranda siderit), kil mineralleri (illit, kaolinit ve klorit), pirit ve az oranda feldspat grubu mineralleri belirlenmiştir. Ayrıca 8 örnekte yapılan SEM-EDS analizleri, örneklerde XRD ile tespit edilenlerin dışında aksesuar mineraller olarak ankerit, apatit, arsenopirit, galen, kalkopirit, monazit, sfalerit, Ti-oksit, zirkon ve margarit? saptanmıştır. Kil fraksiyonu (XRD-KF) yapılan 12 adet sondaj karot örneğinde illit kristalinite değerleri, $0,25-0,29 \Delta \text{ } ^\circ 2\theta$ aralığında saptanmıştır. Parlatma blokları üzerinden yapılan organik/kömür petrografisi analizlerde örneklerin breşik bir dokuya dokuya sahip oldukları, karbonlu (organik/amorf) maddelerin çoğunlukla $<200 \mu\text{m}$ 'den daha küçük, saçınım halinde ve anizotropik tanelerden oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, bazı örneklerde çok nadir olarak ilksel dokularının korunduğu olasılıkla meta-vitrinit maseralleri de tespit edilmiştir. İncelenen örneklerden yapılan vitrinit yansıtma ölçümlerine göre en yüksek 11,00 %R'mak ve en düşük 0,55 %R'min değeri saptanmıştır. Seçilen üç örnekte yapılan mikro-Raman spektroskopisi analizlerinde birinci sıra Raman spektrumundaki tespit edilen D1 bandının pozisyonu ortalama 1348 cm^{-1} ve G bandının pozisyonu 1603 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Ayrıca D1 bandı şiddeti (intensitesi) 63-181 (a.u.) ve G bandı şiddeti 34-91 (a.u.) aralıklarında tespit edilmiştir. Buna ek olarak mikro-Raman analizi yapılan örneklerde D2 bandı tespit edilmemiştir. İncelenen örneklerden yapılan mikro-Raman verileri kullanılarak 313°C veya 342°C pik metamorfizma sıcaklıkları hesaplanmıştır. Mikro-Raman verileri yardımıyla Oysu grafitinin daha düşük yeşilist fasiyesinde metamorfizma geçirmiş organik maddece zengin bir sedimanter kayaktan türediği saptanmıştır. İlk kez bu çalışma kapsamında tüm analitik veriler temel alınarak, Oysu grafitinin semi-grafit (amorf grafit) aşamasında olduğu saptanmıştır. Diğer taraftan incelenen alanın içinde bulunduğu Murat Dağı'nda Paleosen-Erken Eosen yaşlı monzogranit (Baklan Graniti) intrüzyonu ile incelenen grafit oluşumları arasında doğrudan bir dokanak görülmemiştir. Bu nedenle, bu grafit oluşumlarında kontak metamorfizmanın doğrudan bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Grafit, mineraloji, illit kristalinitesi, vitrinit yansıtması, mikro-Raman, Oysu.

ABSTRACT

GEOLOGICAL SETTING, CHEMICAL AND PETROGRAPHICAL PROPERTIES OF OYSU GRAPHITE, ATLINTAŞ-KÜTAHYA

Hasan YARADILMIŞ

Master of Science, Department of Geological Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali İhsan KARAYİĞİT

May 2024, 130 pages

This thesis aims to examine the formation of the graphite deposit located around Oysu (Altıntaş-Kütahya), determine formation conditions, and find out whether the Mount Murat granite intrusion in the region has any impact on the graphite formation. The investigated Oysu graphite field is the most important graphite field in Türkiye. The graphite zone with approximately 50 m thickness is located within the metamorphic rocks of the Late Triassic–Middle Jurassic Kırır Formation, and it is exploited using open-pit mining methods. After grinding, the raw graphite ores are enriched using chemical leaching processes on site in order to concentrate graphite. In this thesis, a total of 119 graphite and 4 rock samples, including open-pit mine, drill cores, and leached and concentrated graphite samples, were obtained and evaluated. Proximate (moisture, ash and volatile matter), ultimate (total C and S), mineralogic (XRD-TK, XRD-KF, SEM-EDS), petrographic, micro-Raman spectroscopy, and FTIR analyses were performed from selected samples, and all analytical results were evaluated within the scope of the

thesis. Quartz, carbonate minerals (calcite, dolomite, and a trace amount of siderite), clay minerals (illite, chlorite, and kaolinite), pyrite, and a minor amount of feldspar minerals were detected in the studied samples according to whole-rock X-ray powder diffractogram (XRD-TK) analysis. Besides XRD results, SEM-EDS analyses performed on eight samples revealed that ankerite, apatite, arsenopyrite, galena, chalcopyrite, monazite, sphalerite, Ti-oxide, zircon, and margarite? are accessories in the samples. Illite crystallinity values of X-ray clay-fraction diffractogram (XRD-KF) analysis from twelve-drill core samples are from 0.25-0.29 Δ °2 θ . According to the organic/coal petrography analyses performed on the polishing blocks, the samples had a brecciated texture, and the carbonaceous (organic/amorphous) substances mostly consisted of dispersed and anisotropic grains smaller than <200 μm . In a few samples, possible meta-vitrinite grains, which preserve primary textures, are also observed barely. According to vitrinite reflectance measurements, the highest %R'max and the lowest %R'min values are measured as 11.00, and 0.55, respectively. The micro-Raman spectroscopy analyses of three selected samples show that the average positions of the D1 band are 1348 cm^{-1} and the G band are 1603 cm^{-1} in the first-order Raman spectra. Moreover, the intensity of the D1 band is detected between 63 and 181 (a.u.), while the intensity of the G band varies from 34 to 91 (a.u.). In addition, no D2 band is detected in the analyzed samples. The peak metamorphism temperatures are calculated as 313 °C or 342 °C according to the micro-Raman data. Thus, the Oysu graphite is derived from organic-rich sedimentary rock, which was developed under lower greenschist metamorphic facies. For the first time in this study, based on all analytical data, it has been determined that Oysu graphite is in the semi-graphite (amorphous graphite) stage. On the other hand, no direct contact was observed between the studied graphites and the Paleocene-Early Eocene-aged monzogranite (Baklan Granite) intrusion on Mount Murat, where the study area is located. Therefore, it can be concluded that contact metamorphism does not have any direct effect on the studied graphites.

Keywords: Graphite, mineralogy, illite crystallinity, vitrinite reflectance, micro-Raman, Oysu.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın ilk aşamasından itibaren çalışmamın devamında ve tamamlanmasında kesintisiz desteği, yardımı ve özverisi nedeniyle hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Ali İhsan KARAYİĞİT'e,

Oysu grafit sahasından örneklerin temin edilmesinde ve tez çalışması kapsamında kullanılmasında, saha çalışmaları ve tez sırasında yaptığı sonsuz katkılarından dolayı Karabacak Madencilik A.Ş. yönetim kurulu başkanı Ahmet KARABACAK'a ve yönetim kurulu üyesi Mesut KARABACAK'a,

Tez çalışmasına değerli katkı ve yorumlarından dolayı jüri üyeleri Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ, Prof. Dr. İsmail Hakkı DEMİREL, Prof. Dr. Abidin TEMEL, Doç.Dr. Mehmet AKBULUT, Doç. Dr. Biltan KÜRKÇÜOĞLU ve Doç. Dr. Hüseyin Evren ÇUBUKÇU'ya,

Tez çalışması kapsamında konfokal Raman ölçümleri sırasında yaptığı katkılar nedeniyle Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU, Doç.Dr. Kıymet Deniz'e (Ankara Üniversitesi) ve Dr. Bruno VALENTIM'e (Porto Üniversitesi), arşivindeki standard grafit örneklerini bizimle paylaşan Doç. Dr. Selami TOPRAK'a (MTA), tez çalışmasının her sürecinde yaptıkları katkı ve desteklerden dolayı jeoloji yüksek mühendisleri Dr. Rıza Görkem OSKAY, Dr. Yılmaz BULUT, Dr. Aleattin TUNCER, Levent BAYRAM ve Başak KARAHAN'a,

Evimden uzak olduğum her anda aklımda ve her zaman bana olan inançlarını kaybetmeyen ve desteklerini sürdüren anneme, babama ve sevgili kız kardeşime, teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	Error! Bookmark not defined.
1. GİRİŞ	1
1.1. Grafit ve Grafitleşme	1
1.2. Grafit Oluşumları ve Kullanım Alanları	10
1.3. Çalışmanın Amacı	15
1.4. Çalışma Alanının Tanıtılması.....	15
2. GENEL BİLGİLER.....	18
2.1. Önceki Çalışmalar	18
2.1.1. Jeoloji ile ilgili çalışmalar	18
2.1.2. Grafitleşme ile ilgili çalışmalar	23
2.1.3. Jeolojik Konum.....	33
2.1.3.1. Afyon Metamorfikleri	38
2.1.3.2. İscehisar Formasyonu.....	39
2.1.3.3. Kıyır Formasyonu	40
2.1.3.4. Şaphanedağı Formasyonu.....	43
2.1.3.5. Budabağ Formasyonu.....	44
2.1.3.6. Kayı Formasyonu.....	44
2.1.3.7. Muratdağı Melanji.....	45
2.1.3.8. Senozoyik Örtü Birimleri	46
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
3.1. Örnekleme Çalışmaları	48
3.2. Laboratuvar Çalışmaları.....	48

3.2.1. Örnek Hazırlama.....	51
3.2.2. Kaba Kimyasal ve Elementer Analizler.....	51
3.2.3. Mineralojik Analizler.....	51
3.2.4. Petrografik Analizler.....	53
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
4.1. Kaba Kimyasal ve Elementer Analizler.....	59
4.2. Mineralojik Analizler.....	66
4.3. Petrografik Analizler.....	94
4.3.1. Organik petrografi analizleri	94
4.3.2. Tavan-tabantaşı örneklerinden yapılan petrografi analizleri.....	104
4.4. Mikro-Raman Spektroskopisi Analizleri	107
4.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR) analizleri	114
5. GENEL SONUÇLAR.....	116
6. KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Grafite ait kafes yapısının üstten (a) ve yandan görünümü (b) ile grafit yapısındaki hücrelerin vektörel dizilimi (c) (Reich ve Thomsen, 2004).	1
Şekil 1.2. Anizotropi gösteren Norveç antrasiti parlatma bloğunun üstten aydınlatmalı mikroskopta genel görünümü.....	3
Şekil 1.3. Madagaskar pulsu grafiti parlatma bloğunun üstten aydınlatmalı mikroskopta genel görünümü.....	4
Şekil 1.4. Brezilya pulsu grafitinin (a-d) ve Kastamonu grafitinin (e-f) parlatma bloklarının üstten aydınlatmalı mikroskopta genel görünümü.	5
Şekil 1.5. Üstten aydınlatmalı mikroskopta sentetik grafitten hazırlanmış parlatma bloğunda grafitlerin genel görünümü.	6
Şekil 1.6. X-ışınları toz difraktogramları üzerinde amorf ve kristalin karbonun görünümü (Li ve ark., 2018).	7
Şekil 1.7. Brezilya grafitinin XRD-TK toz difraktogramı.....	8
Şekil 1.8 Kastamonu grafiti liç sonrası kalan kalıntı örneğinin XRD-TK difraktogramı. 8	
Şekil 1.9. Çalışma kapsamında incelenen Oysu örneklerinin tüvenan ve liç örneklerine ait temsili XRD-TK difraktogramları ve tanımlanan mineraller.....	9
Şekil 1.10. Dünya üzerindeki önemli grafit rezervleri ve üretim yapan ülkeler (https://www.linkedin.com/pulse/graphite-diamond-rough-centre-battery)	13
Şekil 1.11. Ülkemizde metamorfik kuşaklarda tanımlanmış aktif ve tarihi grafit madenleri ile araştırma aşamasındaki sahalar (İlhan ve ark., 2020).	13
Şekil 1.12. İnceleme alanının Google-Earth haritası üzerindeki konumu.	16
Şekil 1.13. Oysu grafit açık ocak işletmesinin Google-Earth haritası üzerindeki görünümü.	17
Şekil 1.14. Oysu grafit i üretim tesislerinin Google-Earth haritası üzerindeki görünümü	17
Şekil 2.1. Anadolu levhası üzerindeki tektonik kuşaklar (Okay ve ark., 1994'ten alınmıştır).	34
Şekil 2.2. Torid-Anatolid Birimleri içerisinde Bolkardağ Kuşağı ve diğer birimlerin konumu (Göncüoğlu ve ark., 2007'den alınmıştır).	34

Şekil 2.3. Afyon ve Tavşanlı zonlarında bulunan temel matamorfik birimler (Okay, 1995'ten alınmıştır).	35
Şekil 2.4. Tez kapsamında yerinde kontrolleri yapılarak revize edilmiş Oysu grafit sahasının jeoloji haritası (Elibol ve ark., 2018).	36
Şekil 2.5. Tez kapsamında incelenen Oysu grafit sahasının genelleştirilmiş stratigrafik istifi (Elibol ve ark., 2018).	37
Şekil 2.6. Kıyır Formasyonu içerisindeki grafit içerikli cevher zonlarının görünüşleri (bakış yönü güneybatı-kuzeydoğu yönüne).	41
Şekil 2.7. Kıyır Formasyonu içerisindeki grafit ocağının uzaktan görünümü (bakış yönü kuzeybatı- güneydoğu yönüne).	41
Şekil 2.8. Kıyır Formasyonu'nda gözlemlenen siyah-gri renkli rekrystalize kireçtaşları ve ikincil karbonat oluşumlarının kıvrım ve foliasyonlar içerisinde görünüşleri.	42
Şekil 2.9. Kıyır Formasyonu içerisindeki grafitler ve grafitli zonda görülen fay zonları (bakış yönü kuzeye doğru).	42
Şekil 2.10. Kıyır Kormasyonu içersinde gözlemlenen siyah-gri renkli rekrystalize kireçtaşları ve ikincil karbonat oluşumlarının görünümü.	43
Şekil 2.11. Oysu grafit sahasının kuzeyinde bulunan dolomitik kireçtaşlı birimler.	44
Şekil 3.1. Organik maddenin birinci sıra mikro-Raman bantları. (a) Dekonvolüt yapılmadan durumundaki spektrum görünümü. (b) Dekonvolüt ile oluşturulan Gauss eğrileri ve tanımlanan bantların konumları (Henry ve ark., 2019).	56
Şekil 3.2. Birinci ve ikinci sıra Raman spektralarının evrimi ve tanımlanan bantların görünüşleri (Rantitsch ve ark., 2016). İlgili şekilde (a) antrasit, (b) semi-grafit ve (c-e) grafitleri göstermektedir.	57
Şekil 3.3. Organik maddenin birinci ve ikinci sıra Raman spektrumlarının genel evrimi ve artan metamorfizmaya bağlı olarak parametrelerin değişimi (Buseck ve Beysac, 2014; Henry ve ark., 2019).	58
Şekil 4.1. SK2015/2 nolu sondajın 10,9-11,2 metresinden alınan CS-01 numunesine ait XRD-TK diyagramı.	66
Şekil 4.2. SK2015/2 nolu sondajın 13,0-13,5 metresinden alınan CS-02 örneğine ait XRD-TK diyagramı.	67
Şekil 4.3. SK2015/2 nolu sondajın 35,6-36,6 metresinden alınan CS-15 örneğine ait XRD-TK diyagramı.	67

Şekil 4.4. Tez kapsamında SK-06 nolu sondajdan derinlik boyunca alınan SN-01, -02, -04, -13, -15 ve -28 nolu örneklerin normal, glikollü ve fırınlanmış XRD-KF difragtogramları.....	70
Şekil 4.5. Tez kapsamında SK-06 nolu sondajdan derinlik boyunca alınan SN-29, -34, -40, -43, -46 ve -49 nolu örneklerin normal, glikollü ve fırınlanmış XRD-KF difragtogramları.....	71
Şekil 4.6. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-13 ve SK 29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve elementer haritaları (b, d ve f) (Kısaltmalar: Ap: apatit, Cal: kalsit, Chl: klorit, Ill: illit, Py: pirit, Qtz: kuvars/silika).	74
Şekil 4.7. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-13, CS-16 ve CS-17 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve elementer haritaları (b, d ve f) (Kısaltmalar: Ap: apatit, Ank: ankerit, Cal: kalsit, Chl: klorit, Ill: illit/mika, Mg-Sd: magnezyumlu siderit, Py: pirit, Qtz: kuvars/silika).....	75
Şekil 4.8. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-7 ve CS-16 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve elementer haritaları (b, d ve f) (Kısaltmalar: Ap: apatit, Ank: ankerit, Chl: klorit, Fe-dolomit: demirli dolomit, Ill: illit, Kfs: K-feldspat, Mnz: monazite, Qtz: kuvars/silika, Ti: titanium oksit).....	76
Şekil 4.9. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-8, CS15 ve SK KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c, d ve e) ve elementer haritaları (b ve f) (Kısaltmalar: Afs: alkali-feldspat, Apy: arsenopirit, Ank: ankerit, Kfs: K-feldspat, OM: organik/karbonlu madde, Qtz: kuvars/silika, Zrn: zirkon).	78
Şekil 4.10. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-8, CS-15, SK-KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 ve SK-29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (Kısaltmalar: Ank: ankerit, Cal: kalsit, Kfs: K-feldspat, OM: organik/karbonlu madde, Py: pirit, Qtz: kuvars/silika).	79

Şekil 4.11. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-15 ve CS-17 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve SEM-EDS (b, d ve f) verileri (Kısaltmalar: Ank: ankerit, Cal: kalsit, Chl: klorit, Ill: illit, Sd: iz oranda Mn içeren magnezyumlu siderit, Qtz: kuvars/silika).	80
Şekil 4.12. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-08 ve CS-17 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a ve c) ve SEM-EDS (b ve d) verileri (Kısaltmalar: Cal: kalsit, CM: kil minerali, Sd: iz oranda Mn içeren siderit, Qtz: kuvars/silika).	81
Şekil 4.13. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) Epijenetik kalsit, (b) pirit ve F-apatitin daha yakından görünümü ve mikron büyüklüğündeki Fe-oksit ve illit/mika	82
Şekil 4.14. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) Epijenetik kalsit ve pirit, (b) Kalsit ve piritin daha yakından görünümü ve mikron büyüklüğündeki kalkopirit ve ankerit.	83
Şekil 4.15. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan kalsit, F-Apatit ve kimyasal bileşimi yardımıyla tahmin edilen olası margarit, Not: Margarit minerali, yüksek Al içeriğiyle anortitten ayrılmaktadır.	84
Şekil 4.16. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan epijenetik kalsit ve bunun içindeki Fe-oksit ve Cu-sülfür minerali.	85
Şekil 4.17. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) Epijenetik kalsit ve Ti-oksit, (b) Kalsit, pirit ve pirit içinde mikron büyüklüğündeki galen.....	86
Şekil 4.18. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) İllit/Mika ve epijenetik kalsit, (b) Piritin çatlak-kırıklarını doldurmuş kalsit.	87
Şekil 4.19. Oysu grafit sahasında yapılan SK-KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 ve SK-29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde	

tanımlamlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve d) ve elementer haritaları (Kısaltmalar: Apy: arsenopirit, Cal: kalsit, Py: pirit).....	89
Şekil 4.20. Oysu grafit sahasında yapılan SK-KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 ve SK-29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlamlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve d) ve elementer harita (b) (Kısaltmalar: Cal: kalsit, Gn: galen, Py: pirit, Sp: sfalerit).	90
Şekil 4.21. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-08 ve SK-KH-04 no'lu sondaj alınan GR-1 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlamlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve SEM-EDS (b, d ve f) verileri (Kısaltmalar: Apy: arsenopirit, Cal: kalsit, Ccp: kalkopirit, Py: As içeren pirit, Qtz: kuvars/silika).	91
Şekil 4.22. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-08 örnekten hazırlanan parlak kesitlerde tanımlamlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a) ve SEM-EDS (b) verileri (Kısaltmalar: Ap: apatit, Ill: illit/mika, Mnz: nadir toprak elementi içeren monazit).	92
Şekil 4.23. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktta 45°lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP) ve ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM).	95
Şekil 4.24. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktta 45°lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP) ve ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM).	96
Şekil 4.25. Oysu grafit sahasından derlenen ve şistoziteye paralel olarak hazırlanmış parlatma bloğunda üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktta 45°lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP), ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi ve karbonat minerali (Carb).	97
Şekil 4.26. Oysu grafit sahasından derlenen ve şistoziteye dik olarak hazırlanmış parlatma bloğunda üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktta 45°lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP) ve ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi.....	98
Şekil 4.27. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktta 45°lik polarizatör	

kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP), ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi ve ilksel dokuları kısmen korunmuş olası meta-vitrinitler.....	99
Şekil 4.28. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktaki 45°lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP), ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi ve ilksel dokuları kısmen korunmuş olası meta-vitrinitler.....	100
Şekil 4.29. GRK-1 (a ve b) ve GRK-2 (c-f) nolu kayaç örneğinin birinci (a, c, e) ve ikinci nikol (b, d, f) ince kesit görüntüleri (Kısaltmalar: Om=Organik madde; Cal=Kalsit, Qtz=Kuvars, Ms=Muskovit).	105
Şekil 4.30. GRK-3 nolu kayaç örneğinin birinci nikol (a) ve ikinci nikol (b) ince kesit görüntüleri (Kısaltmalar: Om=Organik madde, Qtz=Kuvars, Ms=Muskovit, Tur=Turmalin).	106
Şekil 4.31. GRK-4 nolu kayaç örneğinin birinci (a, c) ve ikinci nikol (b, d) ince kesit görüntüleri (Kısaltmalar: Cal=Kalsit, Qtz=Kuvars, Ms=Muskovit).	106
Şekil 4.32. Üç örneğe (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimleri ve dekonvolütleri ile tanımlanan bantlar.	108
Şekil 4.33. Üç örneğe (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimlerinin dekonvolütlerinden saptanan G ve D ₁ pik pozisyonlarının karşılaştırılması.	109
Şekil 4.34. Üç örneğe (2015CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimlerinin dekonvolütlerinden saptanan G pik pozisyonu ile G bandı FWHM karşılaştırılması.	109
Şekil 4.35. Ghosh ve ark. (2018) tarafından antrasit örneklerinde tanımlanan D ₁ ve G bant pozisyonu-D ₁ ve G bant FWHM değerlerinin Oysu semi-grafitleriyle karşılaştırılması.	111
Şekil 4.36. Metamorfik fasiyesin basınç-sıcaklık ve derinliğe göre sınıflandırılması (Winter, 2020).	113
Şekil 4.37. Tez kapsamında iki adet grafit ve bunların %10 HCl ile liç edilmiş kalıntılarının FTIR sepektrumları.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Avrupa Birliği için kritik hammaddeler listesi (European Commission, 2017).	12
Çizelge 1.2. Endüstriyel kritik hammaddeler https://ec.europa.eu/docsroom/documents/11911/ attachments/1/translations/en/ renditions/native).	12
Çizelge 3.1 Tez kapsamında alınan örnekler ve örneklere uygulanan analiz yöntemleri.	49
Çizelge 4.1. Sondajlardan alınan örneklere ait kaba kimyasal analiz sonuçları.	60
Çizelge 4.2. Liçlenmiş örneklere ait kaba kimyasal analiz sonuçları.	62
Çizelge 4.3. Sondajlardan alınan örneklere ait %toplam C ve %toplam S analizleri.	64
Çizelge 4.4. Besleme (B.M), liçlenmiş ve konsantre örneklere ait %toplam C ve %toplam S analizleri.....	65
Çizelge 4.5. Sondajlardan alınan ve %35 HCl ile liçlenmiş örneklere ait XRD analizlerinde tespit edilen mineraller.....	68
Çizelge 4.6. Tez kapsamında incelenen SK-06 nolu sondajdan derinlik boyunca alınan örneklerin XRD-KF’da tanımlanan illit kristalinite (IC) ve illit keskinlik oranı (SR) değerleri.	94
Çizelge 4.7. Tez kapsamında SK-2015/2 nolu sondajda ölçülen yansıtma değerlerinin ölçüm sayısı (n), sınır değerleri, ortalama ve standart sapma (Stdev) değerleri. ..	102
Çizelge 4.8. Üç örneğe (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimlerinin dekonvolütlerinden saptanan veriler, her bir örneğe ait hesaplanan aritmetik ortalama ve genel aritmetik ortalama değerleri (Kısaltmalar: FWHM:Pik yüksekliğinin yarısındaki genişlik (cm ⁻¹))......	107
Çizelge 4.9. Mikro-Raman verilerinden hesaplanan parametreler ve pik sıcaklık değerleri.	112

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

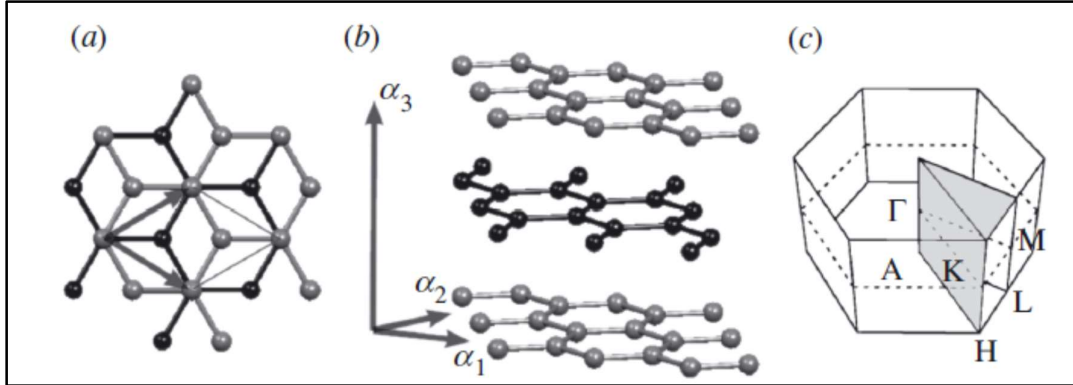
Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
A°	Angstrom
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
%C	Yüzde toplam karbon
H.Ü.	Hacettepe Üniversitesi
ISO	International Organization for Standardization
ICCP	International Committee for Coal and Organic Petrology
DIN	Deutsches Institut für Normung
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
n	Ölçüm sayısı
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
%S	Yüzde toplam kükürt
SEM-EDS	Taramalı Elektron Mikroskopu- enerji dağıtıcı X-Işını spektroskopisi
SAED	Elektron seçik alan kırınımı
XRD-TK	X-ışınları difraktometresi - tüm kayaç diyagramı
XRD-KF	X-ışınları difraktometresi- kil fraksiyonu diyagramı
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskopu
R'mak	Görünür Maksimum Vitrinit Yansıtması
R'min	Görünür Minimum Vitrinit Yansıtması
FIB-TEM	Lazer Taramalı Konfokal Mikroskopisi ve İyon Bombardımanı Transmisyon Elektron Mikroskopisi
2θ	İki theta

1. GİRİŞ

1.1. Grafit ve Grafitleşme

Karbon, ametal kimyasal bir element olarak doğada yaygın olarak bulunur. Karbon, yaygın olarak kömürlerdeki organik maddede (örn. maseraller), mineral olarak (örn. grafit, elmas) ve özellikle karbonat kayaçlarında (örn. kalsit, dolomit, aragonit) bulunmaktadır. Grafit, elmas ile beraber karbon atomunun doğada bulunan kristalin ve polimorfik yapıdaki bir allotropudur ve “Grafit” terimi ilk kez Werner tarafından 1789’da kullanılmıştır (Kwiecińska ve Petersen, 2004). Çeşitli kayaç ve yataklarda farklı şekillerde oluşabilen grafit yapısında bulunan her bir karbon atomu diğer karbon atomlarına sp^2 hibritleşmesi yaparak sigma bağları ile bağlanır ve elmastan farklı olarak hegzagonal sistemde kristalleşir (Anthony ve ark., 1990). Toplamda karbon atomları arasında üç sigma ve bir pi bağı vardır. Karbon atomlarının 4. elektronları sigma bağlarıyla bağlıdır ve bu ağlar arasındaki uzunluk $1,42 \text{ \AA}$ ’dur. Birbirleriyle 120° derecelik açıyla sigma bağları hegzagonal sistemde gelişen düzenli altıgen levha yapıları oluşturur (Şekil 1.1). Grafitin yapısı altı üyeli halkalardan oluşmaktadır. Her karbon atomunun üç yakın komşusu vardır. Kristaldeki katmanlar arasında Van der Waals bağları bulunmaktadır ve $0,2 \text{ eV}$ ’luk bir atom enerjisi kuvvetine sahiptirler (Rodrigues ve ark., 2013).

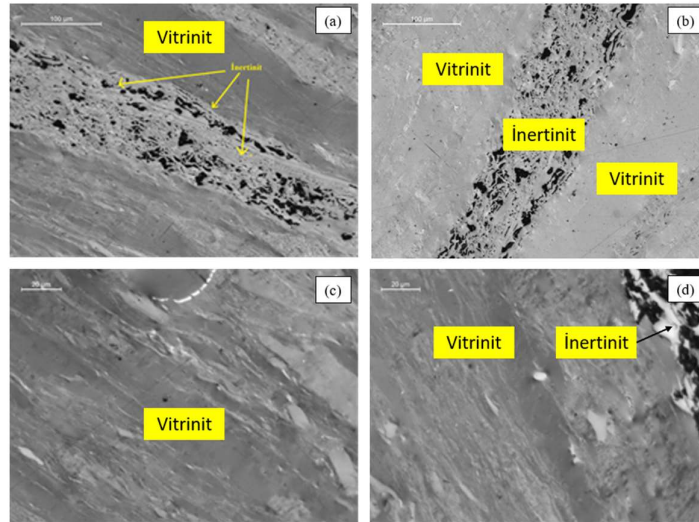


Şekil 1.1. Grafitte ait kafes yapısının üstten (a) ve yandan görünümü (b) ile grafit yapısındaki hücrelerin vektörel dizilimi (c) (Reich ve Thomsen, 2004).

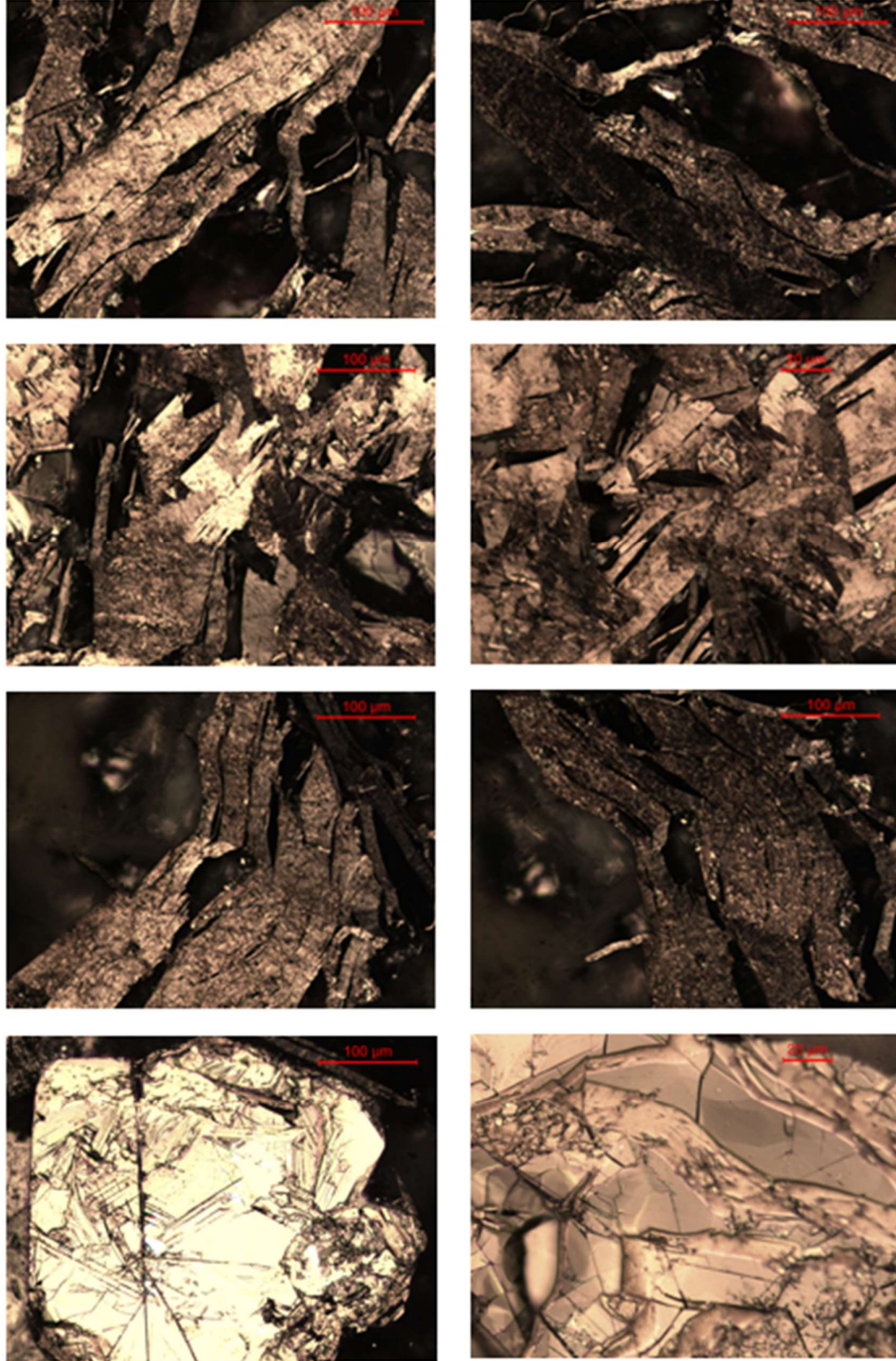
Grafit doğada sinjenetik ve epijenetik kökenli olarak bulunmaktadırlar (Luque ve ark., 2014; Rodas ve ark., 2000; Sun ve ark., 2018). Sinjenetik grafit oluşumu, genellikle yeşil şist ile granülit fasiyesleri arasında bölgesel metamorfizmaya uğramış karbonlu madde içeren sedimanter kökenli kayalarda tespit edilmiştir (Kwiecińska ve ark., 2010). Ender olmakla beraber sinjenetik grafit oluşumu, inorganik karbon içeren minerallerden (örn. kalsit) de gelişebilmektedir (Kwiecińska ve Petersen, 2004). Epijenetik grafit oluşumu genellikle C ve C-H-O zengin hidrotermal çözeltilerin kırık/çatlak sistemleri içerisinde çökmesine bağlı olarak oluşmaktadır (Luque ve ark., 2014). Ayrıca epijenetik grafit gelişimi, yüksek sıcaklığa sahip magmatik sokulumların kömür damarlarını kontakt metamorfizmasına uğratmasına bağlı olarak grafitleşmiş kömür oluşumlarında da rapor edilmektedir (Li ve ark., 2018, 2019; Zheng ve ark., 1995). Bu oluşumlara ek olarak meteoritlerde ve yeryüzüne meteoritlerin çarpışmasıyla gelişen krater alanlarında da grafit oluşumları tespit edilmiştir (Afanasiev ve ark., 2019).

Kömürleşme ve devamında metamorfizma (grafitleşme) sırasında organik maddeler linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür, antrasit, meta-antrasit, semi-grafit ve grafit dönüşebilmektedirler (Kwiecińska ve Petersen, 2004; Rantitsch ve ark., 2016). Bu değişimler sonucunda %C miktarı ve aromatikleşmede artışa bağlı olarak alifatiklerin uzaklaşmasıyla H/C oranında düşüş olmaktadır (Stach ve ark., 1982; Taylor ve ark., 1998) Sedimanter birimlerin çok derine gömülmesi (Sachsenhofer ve ark., 2002; Bruns ve Littke, 2015) meta-antrasitik kömürlerin oluşumuna neden olurken kontakt metamorfizma (Zheng ve ark., 1996; Sachsenhofer ve ark., 2002), sıcak hidrotermal çözeltilerin organik madde üzerine etkisi (Luque ve ark., 2014; Rumble, 2014) veya organik maddece zengin sedimanların napların altında tektonik gömülmesi (Schrauder ve ark., 1993; Wilde ve ark., 1999; Rantitsch ve ark., 2004; Feng ve ark., 2015) semi-grafit ve grafit oluşumuna neden olabilmektedir. Semi-grafit ve grafit, prensip olarak metamorfizma sonucu oluşmaktadır ve semi-grafit, meta-antrasit ile grafit arasındaki geçişte yer almaktadır (Kwiecińska ve Petersen, 2004). Semi-grafit ve grafit, organik maddenin turbadan antrasite kadar olan kömürleşme sürecinin son aşamasını oluşturmaktadır ve bu nedenle kömürleşme ve grafitleşme terimleri farklı anlamları ifade etmektedir. Çünkü kömürleşme (coalification) ve grafitleşme farklı sıcaklık, basınç ve derinlik koşullarında oluşmaktadır (Kwiecińska ve Petersen, 2004). Kömürleşme

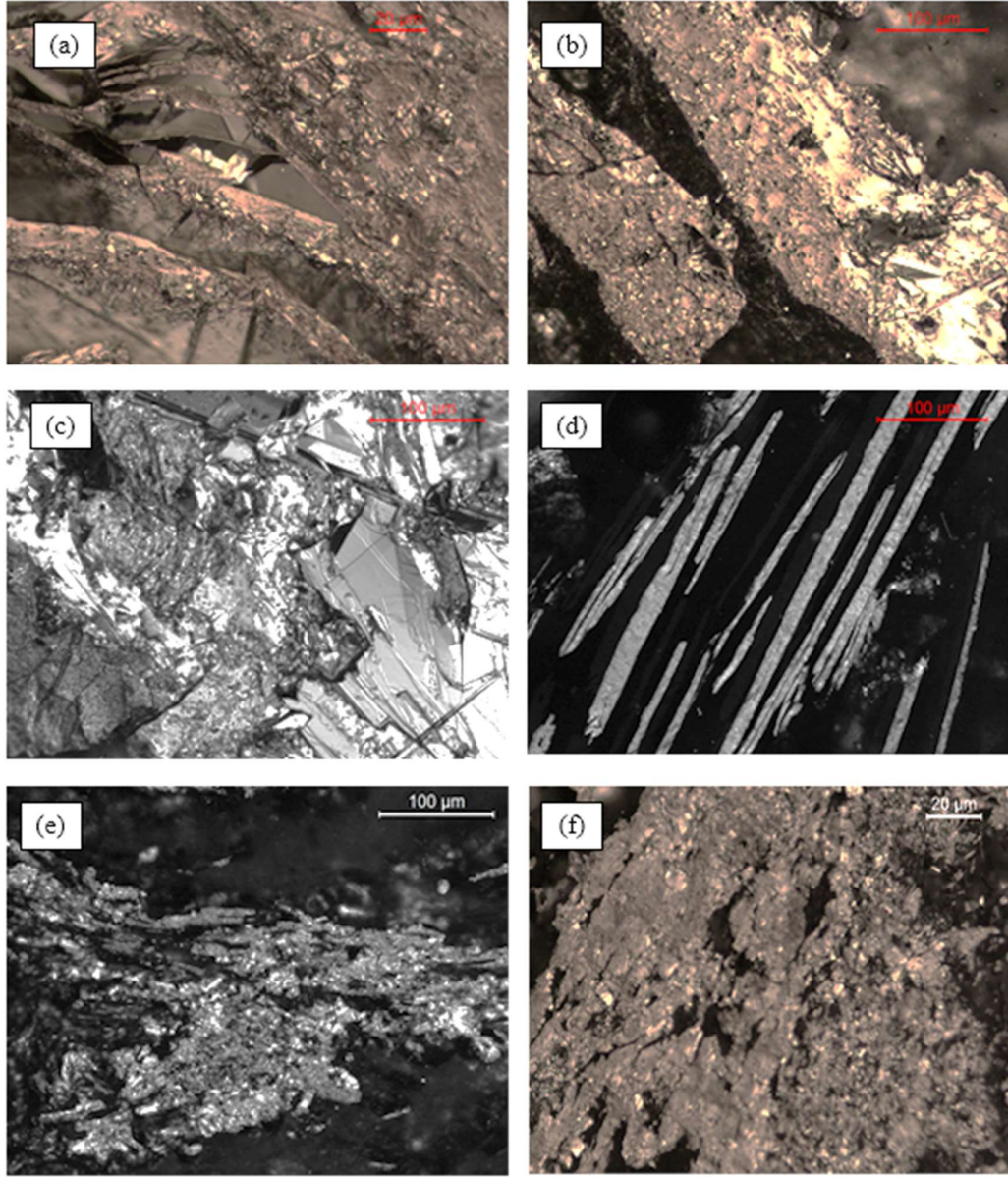
süreçleriyle oluşmuş antrasit aşamasından itibaren kömürlerin içerisindeki organik maddeler (maseraller), ilksel dokularını kaybetmeye başlayarak birbirlerine benzer görünüm sunmaya başlamaktadır. Antrasit/meta-antrasit ile özellikle grafit petrografisi hakkında yeterli bilgimizin olmaması ve temel bilgi seviyemizin artırılması amacıyla öncelikle antrasit örnekleri tarafımızdan incelenmiştir. Bu amaçla laboratuvarımızda bulunan Norveç antrasitinden hazırlanan parlatma bloğunun üstten aydınlatmalı mikroskoptaki görünümü, Şekil 1.2’de örnek olarak sunulmuştur. İlgili örnekte vitrinit ve inertinitler kolayca tanımlanabilmekte ve vitrinitlerde belirgin anizotropi gözlenmektedir. Bu veri, tez kapsamında incelenen grafitlerin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Diğer taraftan, literatürde yer alan bilgilere göre meta-antrasit aşamasından grafitleşmenin başlangıcına doğru maseraller ilksel dokularını kaybederek iri taneli saran ince taneli matriks gelişmeye başlamaktadır (Rodrigues ve ark., 2011, 2013; Suárez-Ruiz ve García, 2007). Grafitleşmenin ilk aşaması oluşturan semi-grafitten itibaren ince taneli karbonlu maddeler mikrokristalin ve iri taneler laminalı bir yapı göstermektedir (Şekil 1.3). Metamorfizma derecesindeki artışa bağlı olarak karbonlu maddelerin tamamen kristalleşmesiyle pulsu ve yumru grafit kristalleri oluşmaktadır (Şekil 1.4). Doğada kristalin grafitler, kayaçlar içerisinde kristalleşme derecesine bağlı olarak farklı şekillerde bulunmakla beraber pulsu, mikrokristalin ve yumrumsu grafit kristalleri en yaygın olarak gözlenenlerdir (Kwiecińska ve Petersen, 2004; Luque ve ark., 2014).



Şekil 1.2. Anizotropi gösteren Norveç antrasiti parlatma bloğunun üstten aydınlatmalı mikroskopta genel görünümü.



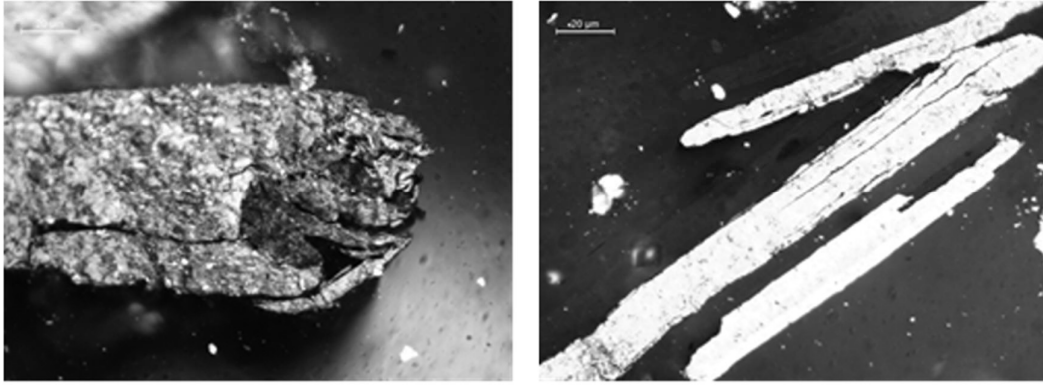
Şekil 1.3. Madagaskar pulsu grafiti parlatma bloğunun üstten aydınlatmalı mikroskopta genel görünüşleri.



Şekil 1.4. Brezilya pulsu grafitinin (a-d) ve Kastamonu grafitinin (e-f) parlatma bloklarının üstten aydınlatmalı mikroskopta genel görünümleri.

Kwiecińska ve Petersen (2004) tarafından ayrıntılı açıklandığı gibi grafitler değişik tipte kayalarda ve yataklarda farklı şekillerde oluşmaktadır. Şöyleki, fillit, kuvarsit, kristalin sleyt ve ince taneli mermerlerde grafitler dağılmış şekilde kriptokristalin olarak gözlenmektedir. Submikroskopik kristalin grafit kümeleri genellikle kuvarssişt ve kuvarsitlerde, ksenoblastik mikroparçalı grafitler metakonglomeralarda, çubuksu-

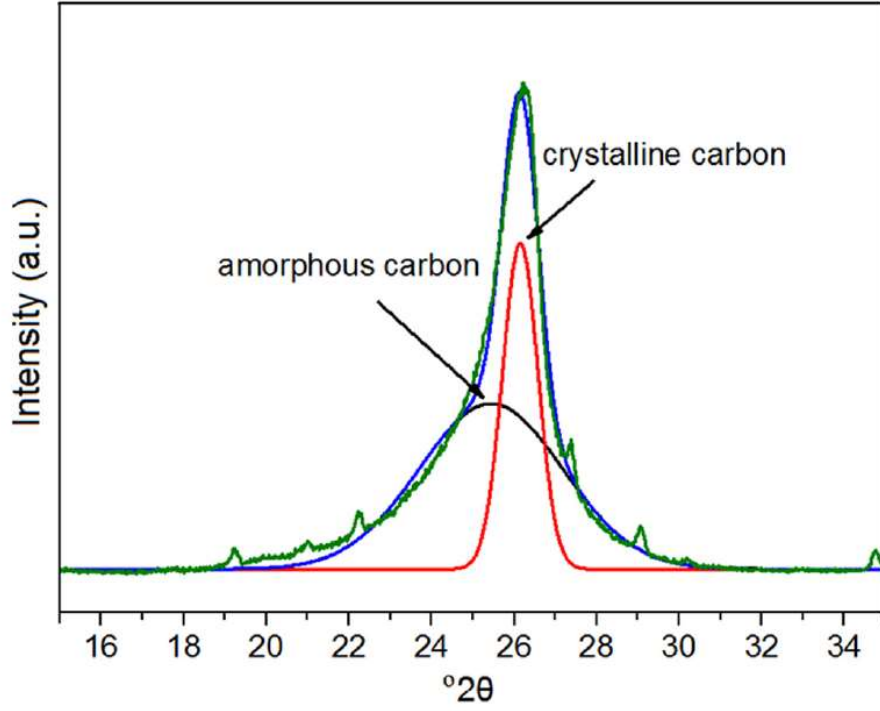
laminalı grafitler ise gnays, piroksen granülitler ve iri taneli mermerlerde rapor edilmiştir. Yumrusu grafitler ve monokristalin pulsu grafitler granülit metamorfizma fasiyesinde gelişen metamorfik kayalarda yaygın olarak gözlemlenmişlerdir (Kwiecińska ve Petersen, 2004). Grafitin kristalin formu dışında doğada amorf ve kırık/çatlak dolgusu olarak damar grafitleri de mevcuttur (Kehelpannala, 1999; Luque ve ark., 2014). Doğal grafitte ek olarak sentetik grafit üretimi ile elde edilen grafitler, iyi düzenlenmiş pulsu ve mikroküresel kristaller şeklinde gözlenmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Üstten aydınlatmalı mikroskopta sentetik grafitten hazırlanmış parlatma bloğunda grafitlerin genel görünüşleri.

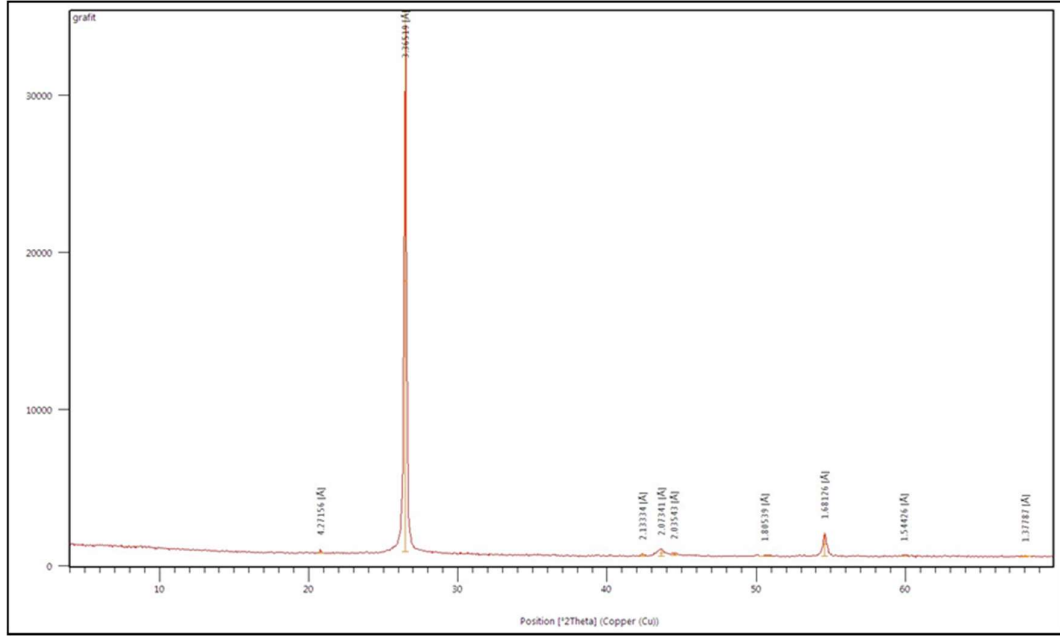
Doğal ve sentetik (yapay) grafitlerin kristalleşme dereceleri ve metamorfik kayalardaki karbon maddenin grafitleşme derecesinin belirlenmesi amacıyla çeşitli yöntemler önerilmektedir (Kwiecińska ve Petersen, 2004; Kouketsu ve ark., 2019; Ranitsch ve ark., 2016; Rodrigues ve ark., 2013). Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanları, X-ışınları toz difraktogram (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), helyum yoğunluk testleri, Raman spektroskopisi, vitrinit yansıtma değerleri (R_{mak} ve R_{min}), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), elektron seçik alan kırınım I(SAED), lazer taramalı konfokal mikroskopisi ve iyon bombardımanı-transmisyon elektron mikroskopisidir (FIB-TEM). Kristalleşme derecesinin düşük olduğu düşük kaliteli grafit/ amorf karbon içeren kayalarda XRD çekimlerinde grafitin varlığı tutarlı olarak tespit edilememektedir (Şekil 1.6) (Rodrigues ve ark., 2013; Li ve ark., 2018). Ancak iyi

kristalleşme sunan ve geleneksel olarak kullanılan grafitlere ait XRD analizleri sırasında örneklerde esas pikler sırasıyla

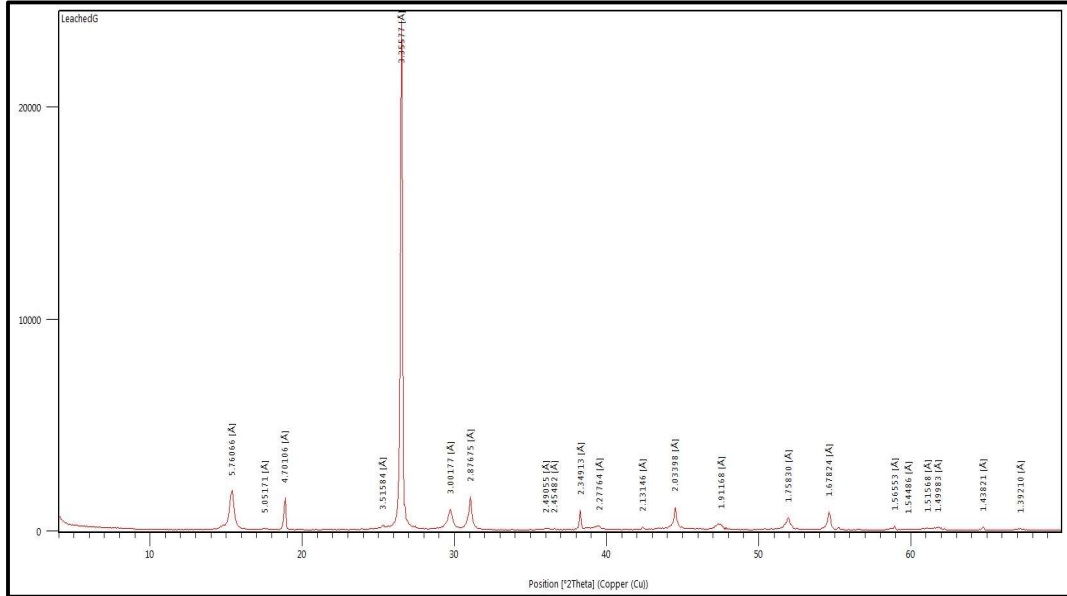


Şekil 1.6. X-ışınları toz difraktogramları üzerinde amorf ve kristalin karbonun görünümleri (Li ve ark., 2018).

3,36 (100 I_1 %) ve 1,678 (80 I_2 %) d Å olup keskin ve dar bir difraktogram piki sunmaktadır ve buna en güzel örnek olarak Brezilya grafiti (kristalin karbon) ve Kastamonu grafiti verilebilir (Şekil 1.7 ve 1.8). Diğer taraftan bu tür kayaçlarda kuvarsa ait 3,34 Å pikiyle grafitin piki karıştırılmamalıdır. Çalışma kapsamında incelenen Oysu grafit örneklerinin tüvenan ve liç örneklerine ait temsili XRD toz difraktogramları Şekil 1.9'da sunulmuştur. Grafit ve semi-grafit çalışmalarında yanlış yorumlamaların ve XRD analizinin sınırlı kaldığı durumların önüne geçebilmek amacıyla araştırmacılar tarafından TEM metodu kullanılmaya başlanmıştır. İyi kristalleşme sunan grafitler, TEM analizlerinde laminalı yapı sunarken, semi-grafitler gözenekli bir yapı göstermektedirler (Ranitsch ve ark., 2016). Ancak bu metot için örnek hazırlama sırasında karşılaşılan zorluklar ve meta-antrasit ve semi-grafitlerin kimi örneklerde benzer yapı gösterme olasılığı metodun uygulanışını sınırlamaktadır. Grafitleşme derecesinin belirlenmesinde

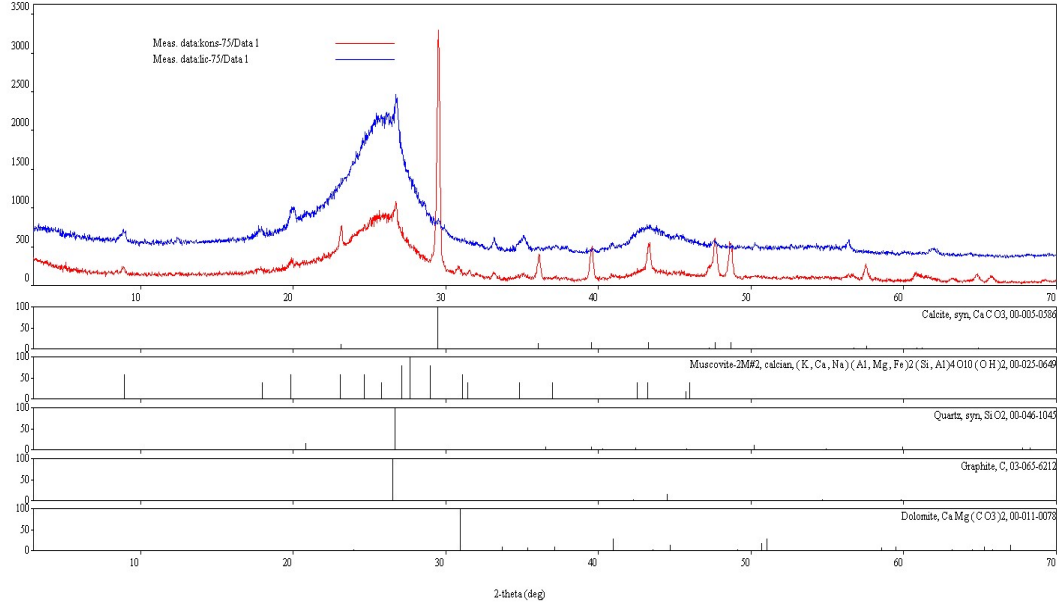


Şekil 1.7. Brezilya grafitinin XRD-TK difraktogramı.



Şekil 1.8 Kastamonu grafiti liç sonrası kalan kalıntı örneğinin XRD-TK difraktogramı.

XRD ile beraber yaygın olarak kullanılan diğer bir metod ise vitrinit yansıtma değeridir (Stach ve ark., 1982; Taylor ve ark., 1998). Bu metod sırasında grafit ve/veya karbonlu madde içeren kayalardan 45°'lik polarizatör yardımıyla gerçek R_{max} ve R_{min} değerleri



Şekil 1.9. Çalışma kapsamında incelenen Oysu örneklerinin tüvenan ve liç örneklerine ait temsili XRD-TK difraktogramları ve tanımlanan mineraller. Not: İlgili diyagram grafit işletmesini yapan firmadan temin edilmiştir.

ölçülmektedir. Ölçüm sonuçlarına göre meta-antrasitte %R_{mak} ve %R_{min} değerleri sırasıyla %4,0-10,0 ve %2-5; semi-grafitte %5-10 ve %0,5-2; grafitte >%10 ve <%0,5'dir (Stach ve ark., 1982). Bununla beraber son yıllarda %R_{mak} değerleri esas alınarak yapılan çeşitli düzeltmelere göre, %R_{mak} >9 ise grafit, 6,5<%R_{mak}<9 ise semi-grafit, %R_{mak}<6,5 ise meta-antrasit ve %R_{mak} <5 ise antrasit olarak tanımlanmıştır (Kwiecińska ve Petersen, 2004). Vitrinit yansıtması için örneklerin öğütülerek hazırlanmasından dolayı grafitlerin ve karbonlu maddelerin gerçek %R_{min} değerlerinin ölçülmesinde bazı sınırlamalar mevcuttur (Rodrigues ve ark., 2013). Son yıllarda bu sorunun önüne geçmek amacıyla grafit ve/veya karbonlu madde içeren kayalardan yaygın olarak mikro-Raman spektroskopisi analizleri yapılmaya başlanmıştır (Gonzalez ve ark., 2003; Kwiecińska ve ark., 2010; Li ve ark., 2018; Rodrigues ve ark., 2013; Kouketsu ve ark., 2019). İlk sıra Raman spektrallerinden elde edilen D1, D2 ve G bandları kristalleşme derecesinin artmasına bağlı olarak belirgin farklılıklar sunmaktadır. Grafitleşme derecesi arttıkça G bandında keskinlik ve dar yayılım gözlenirken, D1 ve D2 bantlarında düzensizlikler artmaktadır. Semi-grafitlerde ise D1 ve G bantları geniş bir

dağılım sunarken, meta- antrasitler ise belirgin bir şekilde pik şiddetinde azalma gözlenmektedir.

1.2. Grafit Oluşumları ve Kullanım Alanları

Grafit, özellikleri ve geniş kullanım alanları sebebiyle, son yıllarda hızla gelişmekte ve ilerlemekte olan sanayi, endüstri ve teknolojinin ihtiyacı olan hammaddeler arasında stratejik bir konuma yükselmiştir. Özellikle ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklılığı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, kırılma, yumuşaklık ve kayganlık gibi özellikleri, grafitin tek başına veya bazı malzemelerle karıştırılarak kullanılan önemli bir endüstriyel hammadde olmasını sağlamıştır (Balan ve ark., 2010; Crossley, 2000; Sun ve ark., 2018).

Grafitin levhamsı bir yapıya sahip olması ve sertliğinin düşük olması, sürüldükleri yüzeyde iz bırakma özelliği diğer hammaddeler (örn. kaolin ve bentonit) ile karşılaştırılarak bilenen en yaygın kullanım alanı olan kurşun kalem üretiminde kullanılmaktadır. Grafit, yüksek erime derecesine (yaklaşık 4000 °C) sahip olduğundan ısıya dayanıklıdır. Grafit, düşük genleşme sabiti, mekanik yüklenme ve kimyasal etkilenmeye direnci, sıcaklık değişimlerine dayanıklılığı gibi özellikleri nedeniyle ateşe dayanıklı refrakter malzemelerin (örn. çok yüksek sıcaklıklarda kullanılan döküm potaları ve grafit krozeler) yapılmasında kullanılmaktadır. Bağlayıcı ve maliyeti düşürücü refrakter maddelerle kullanım yerinin gerektirdiği oranlarda katkı maddesi olarak eklenmektedir. Bu amaçla kullanılan grafitin karbon değeri %85'den fazla olmalı ve kükürt içermemelidir. Dökümhanelerde %40-60 karbon içeren toz haldeki grafit ise genellikle demir-çelik sanayinde kullanılan kalıpların kırılma dayanıklılığını azaltmak amacıyla katkı maddesi olarak da eklenmektedir. Benzer şekilde yüksek kalite çelik ürünlerinin üretiminde karbon kaynağı olarak da kullanımları da mevcuttur (Balan ve ark., 2010; Crossley, 2000). Kayganlığı, yumuşaklığı ve metal yüzeylerinde uzun müddet yapışarak kalabilme özellikleri nedeniyle grafit, makine yataklarında çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek amacıyla yağlayıcı olarak da kullanım alanı da mevcuttur. Grafit ayrıca elektriği iletmesi ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığından dolayı yüksek ısıya ulaşabilen elektrik fırınların yapımında elektrotlarda kullanılmaktadır. Bilişim sektöründe ve nanoteknoloji alanında grafit içeren ürünler de

geliştirilmiştir. Son yıllarda ise spor ve taşımacılık sanayide kullanılan gereçlerin hafif ve dayanıklı olabilmesi amacıyla kompozit malzeme üretimde katkı maddesi olarak kullanımı artmaktadır.

Hammadde ihtiyacındaki artış sebebiyle başta Avrupa Birliği (AB) olmak üzere birçok ülkeler topluluğu ve Amerika Birleşik Devletleri, İngiltere ve Çin Halk Cumhuriyeti geleceğe dair hammadde temini üzerine çeşitli stratejiler geliştirmektedir (Sun ve ark., 2018; Uysal, 2012). Bu planlamalara örnek olarak Avrupa Birliği (AB) tarafından hazırlanmış olan “AB için Kritik Hammaddeler” ve Britanya Jeolojik Araştırmalar Konseyi’nin (BGS-British Geological Survey) hazırladığı “Risk Listeleri” verilebilir (Çuhadaroğlu ve Kara, 2018). Avrupa Birliği (AB) için kritik hammaddeler raporunda 78 hammadde incelenerek, bunlar içerisinde 27 hammaddenin gelecekte sanayi ve teknoloji için kritik değere sahip oldukları belirlenmiştir (Çizelge 1.1). Grafit, bu hammaddeler içerisinde gelecekte en önem arz eden stratejik hammaddeler arasında yer almıştır (<https://ec.europa.eu/docsroom/documents/11911/attachments/1/translations/en/renditions/native>). Britanya Jeolojik Araştırmalar Konseyi (BGS) tarafından hazırlanan raporda ise elliiki adet element veya element grubu incelenmiş olup, bir risk kriteri belirlenmiştir. Rapor en yüksek riske sahip elementlerden başlayarak endüstriyel hammaddeler için ek bir liste oluşturmuşlardır. 2011 yılında oluşturulan bu liste ve ayrıntılı bilgiler Avrupa Komisyonu tarafından “Kritik Hammaddeler Profilleri” başlığı altında yayınlanmıştır (Çizelge 1.2). Grafit bahsi olunan listede kritik mineraller arasında yer almıştır. Nitekim ülkemizde son yıllarda ileri teknolojik ürünlerde dış bağımlının azaltılmasına yönelik stratejiler geliştirilmektedir. Bu kapsamda Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından ilgili kuruluşlarca beraber geliştirilen 2014-2018 dönemini kapsayan onuncu 5 yıllık kalkınma planı kapsamında grafit kritik hammaddeler içerisine alınmıştır (DPT, 2001). Ülkemizde Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından 1940’lardan itibaren grafit sahaların belirlenmesine yönelik arama çalışmaları mevcut olmakla beraber 2005 yılından itibaren daha kapsamlı arama faaliyetleri yürütülmesine başlanmıştır.

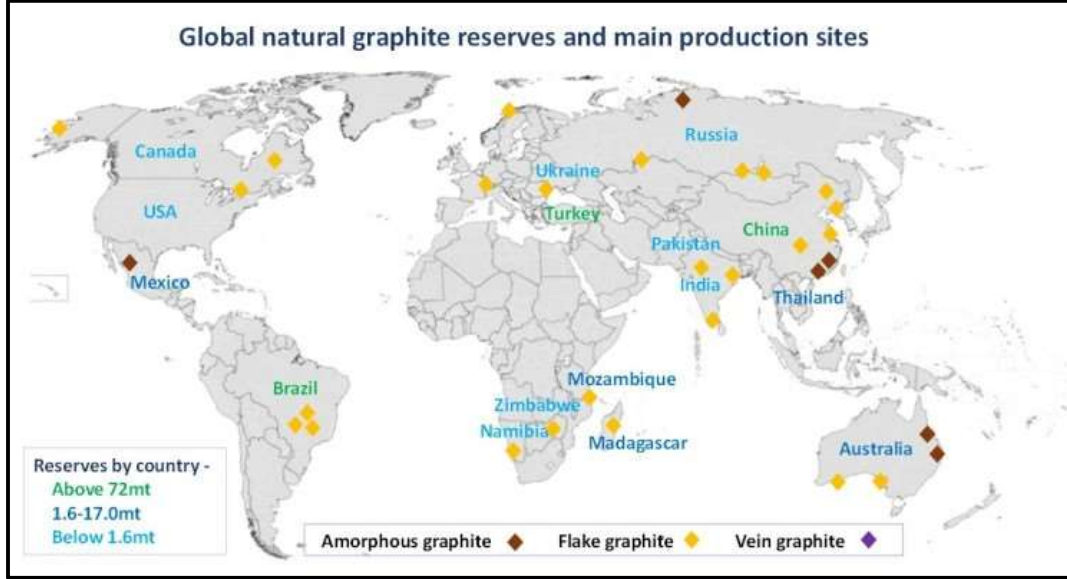
Çizelge 1.1. Avrupa Birliği için kritik hammaddeler listesi (European Commission, 2017).

Antimon	Berilyum	Hafniyum	Skandiyum
Barit	Bizmut	Helyum	Silisyum
Borat	Kobalt	NTE	Tantal
Fosfat	Flor	İndiyum	Tungten
Grafit	Fosfor	Magnezyum	Vanadyum
Kok kömürü	Galyum	Niyobyum	
Kauçuk	Germanyum	PGM	

Çizelge 1.2. Endüstriyel kritik hammaddeler ([https://ec.europa.eu/docsroom/documents/11911/ attachments/1/translations/en/ renditions/native](https://ec.europa.eu/docsroom/documents/11911/attachments/1/translations/en/renditions/native)).

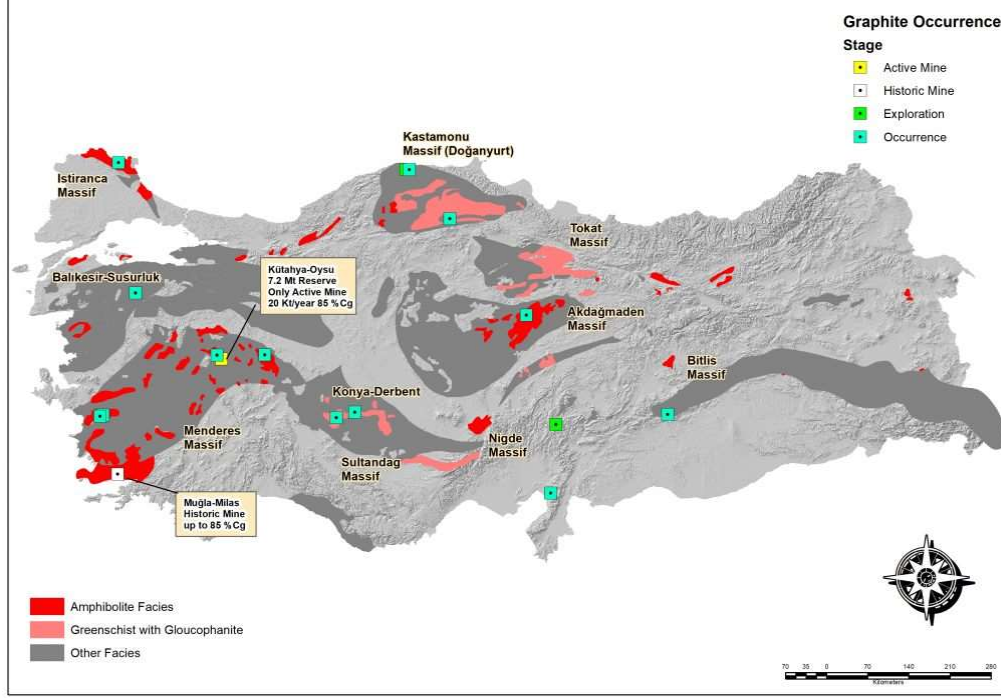
Mineral veya Mineral Grubu	Risk Endeksi	Başlıca Üretici Ülke
Florit	8,67	Çin
Grafit	8,67	Çin
Manyezit	8,67	Çin
Nefelin Siyenit	8,00	Rusya
Asbest	7,33	Rusya
Barit	6,67	Çin
Bentonit	6,00	Amerika
Andaluzit	6,00	Güney Afrika
Talk	6,00	Çin
Feldspat	5,33	Türkiye
Kaolin (Kaolinit)	5,33	Amerika

Dünyada bilinen toplam grafit kaynağı yaklaşık 900 milyon ton civarında olduğu bilinmektedir ve bunların dünyadaki dağılımları ile üretim yapan ülkeler Şekil 1.10'da sunulmuştur. Bu kaynağın büyük kısmı Çin Halk Cumhuriyeti'nde iken, sırasıyla en çok doğal grafit kaynağına sahip olan ülkeler Hindistan, Brezilya, Kanada, Mozambik, Rusya, Ukrayna, Pakistan, Norveç, Madagaskar ve Kore Demokratik Halk Cumhuriyeti'dir. Doğal grafit üretiminde dünyadaki en büyük grafit müşterilerinden biri olan Çin Halk Cumhuriyeti öne çıkmaktadır (Sun ve ark., 2018). Dünya'da ilk 10 üretici ülke tarafından 2018 yılında rapor edilen doğal grafit üretimi toplam 630 bin metrik ton olarak rapor edilmiştir.



Şekil 1.10. Dünya üzerindeki önemli grafit rezervleri ve üretim yapan ülkeler
(<https://www.linkedin.com/pulse/graphite-diamond-rough-centre-battery>).

Doğal grafitte en çok talepte bulunan diğer ülkeler beklenildiği üzere japonya, Amerika Birleşik Devletleri, Almanya, Hindistan ve Fransa'dır. Ancak, doğal grafit üretim aşamasının zorluğu ve grafit sahaların dünyanın farklı yerlerinde bulunmasından dolayı doğal grafit üretimi sanayinin ihtiyacını tam olarak karşılayamamaktadır. Bu talebin karşılanması amacıyla özellikle antrasit, meta-antrasit ve semi-grafitler yüksek sıcaklıklarda karbonize edilerek sentetik grafit üretimi de gerçekleştirilmektedir (Gonzalez ve ark., 2003; Marsh ve ark., 2006). Grafit üretici ülkelerin jeolojik konumları dikkate alındığında genellikle metamorfik kayaların ve orojenetik kuşaklar içerisinde yer aldıkları görülebilir (Luque ve ark., 2014; Sun ve ark., 2018). Ülkemizde metamorfik kuşaklarda tanımlanmış aktif ve eski grafit madenleri ile araştırma aşamasındaki sahalar Şekil 1.11'da gösterilmiştir (İlhan ve ark., 2020).



Şekil 1.11. Ülkemizde metamorfik kuşaklarda tanımlanmış aktif ve tarihi grafit madenleri ile araştırma aşamasındaki sahalar (İlhan ve ark., 2020).

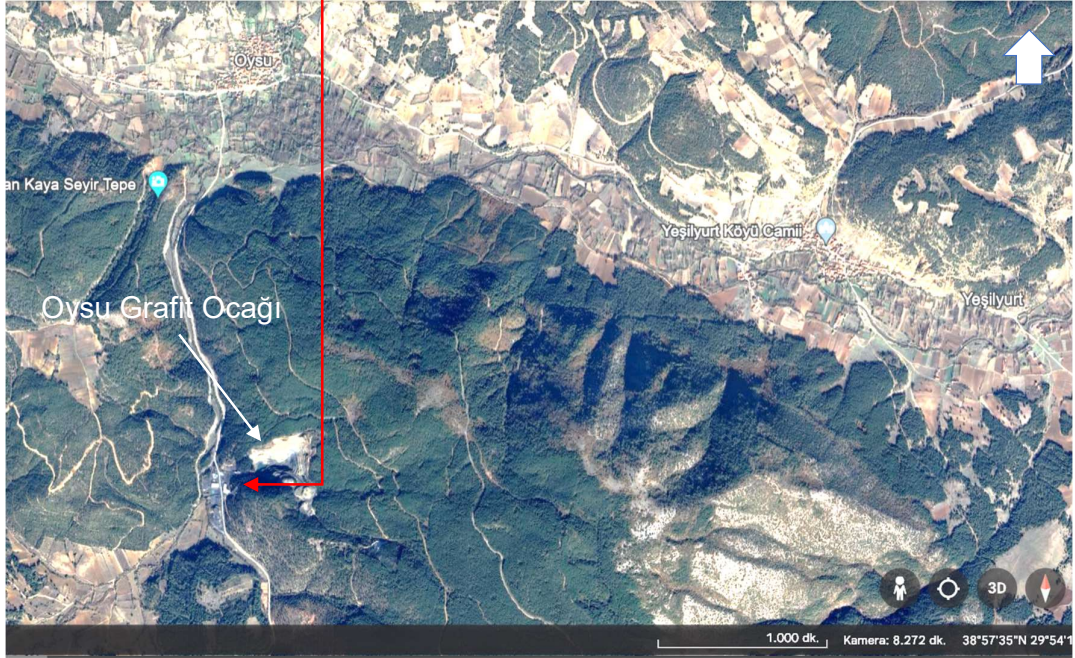
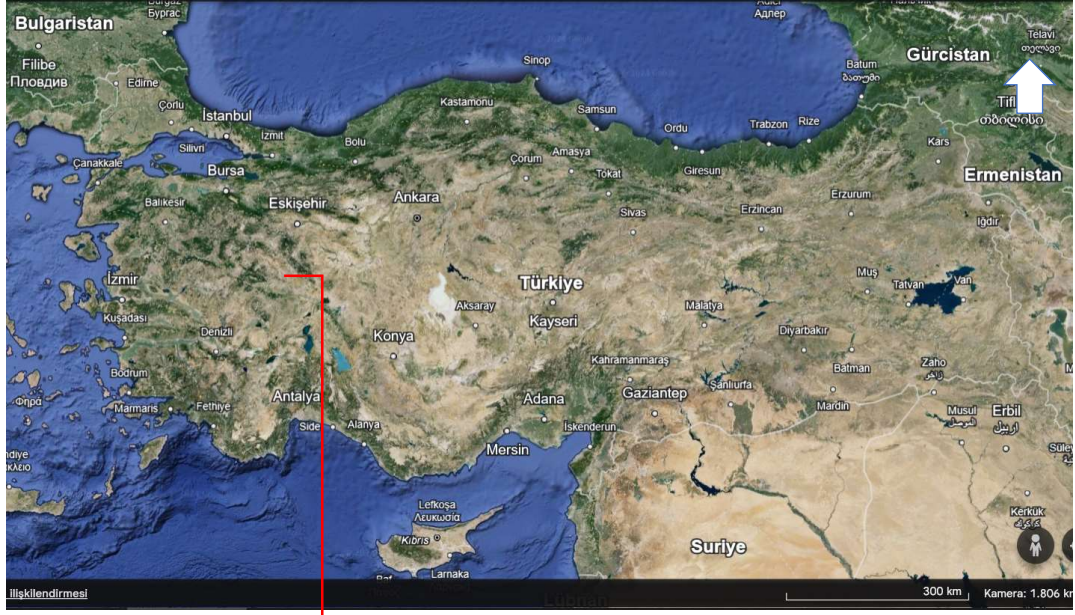
Benzer şekilde ülkemizde Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı metamorfik kayaların yaygın olması ve Pre-Kambriyen'den itibaren çeşitli orojenetik hareketleri etkisi altında kaldığı göz önüne alındığında ülkemizin grafit açısından potansiyelinin olabileceği düşünülebilir. Son yıllarda MTA tarafından yürütülen çalışmalar sonucu ülkemizde çeşitli bölgelerde (örn. Kastamonu) grafit zuhurları ve sahaları keşfedilmiştir. Ülkemizdeki bazı önemli grafit oluşumlarına Oysu (Altıntaş-Kütahya), Yayladere-Milas (Muğla), Susurluk (Balıkesir), Anday-İnebolu (Kastamonu), Genç (Bingöl), Akdağmadeni (Yozgat), Sincik (Adıyaman) ve Karamersin (Tire-İzmir) örnek verilebilir. Bu oluşumlara ek olarak ekonomik öneme sahip olmayan çeşitli grafit zuhurları da Batı ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde rapor edilmiştir (Çuhadaroğlu ve Kara, 2018; Kırbaş ve Girgin, 2001; Malayoğlu ve ark., 1999; Toprak ve ark., 2006; Tufan ve Batar, 2015). Ülkemizin bilinen toplam grafit kaynağı 90 milyon ton ve yıllık üretim 2000 ton civarındadır (Çuharoglu ve Kara, 2018). Bu üretimin büyük bir kısmı Altıntaş-Oysu grafit madeninden karşılanmaktadır. Bu durum dikkate alındığında Altıntaş-Oysu grafit madeninin ülkemiz ekonomisine katkısı oldukça önemlidir.

1.3. Çalışmanın Amacı

Tez kapsamında incelenen Oysu grafitleri, ülkemizde işletilen en önemli bir sahayı oluşturmaktadır. Oysu (Altıntaş-Kütahya) civarında yer alan grafit yatağının oluşumu, oluşum koşulları ve bölgedeki Murat Dağı granit intrüzyonunun grafit oluşumunda bir etkisinin bulunup bulunmadığının incelenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Ayrıca, tez kapsamında yapılan ilave çalışmalarla Oysu grafitinin mineralojisinin ve grafitleşme derecesinin ortaya konulması da tez kapsamında hedeflenmiştir.

1.4. Çalışma Alanının Tanıtılması

Çalışma alanı (Şekil 1.12), Kütahya ili sınırları içinde olup 1/25.000 ölçekli Kütahya K23b2 paftasında yer almaktadır ve Altıntaş ilçesinin yaklaşık 20 km güneybatısındadır. Çalışma alanı, Kütahya il merkezine yaklaşık 100 km ve Uşak il merkezine 50 km kuzeydoğusunda bulunmaktadır. Çalışma alanı, Zafer Havalimanının güneybatısında olup buraya yaklaşık 37 km uzaklıktadır. Oysu grafit sahasına en yakın yerleşim birimi olan Altıntaş ilçesine bağlı Oysu köyüne ve buradan Kütahya, Afyonkarahisar ve Gediz'e ulaşım asfalt yollarla mümkündür. Sahanın denizden ortalama yüksekliği yaklaşık 1200 m civarında olup, genellikle engelebeli bir topoğrafya mevcuttur. Çalışma alanının Batı Anadolu'da yer almasından dolayı yaygın bitki örtüsü çam ormanları ve makilik alanlar ile temsil edilmektedir. Bitki örtüsü özellikle Oysu grafit madeni civarında çok sıktır. Bölgede önemli akarsu olmamakla birlikte Akdeniz iklimine uygun olarak mevsimlik dereler mevcuttur. MTA tarafından 1967 yılında Sarayköy (Kütahya) civarında yapılan kömür aramaları kapsamında gerçekleştirilen jeofizik etüt çalışmaları sırasında grafit oluşumları belirlenmiştir. Daha sonra MTA tarafından bölgede grafitre yönelik maden arama çalışması devam ettirilmiş ve sahanın grafit potansiyeli ortaya çıkarılmıştır. Ancak, MTA tarafında yapılan çalışmalar sonrasında bölgede uzun bir süre grafit üretimine yönelik bir faaliyet olmamıştır. Oysu sahasında grafit üretimine yönelik ilk çalışma 1983 yılında Karabacak Madencilik A.Ş. tarafından başlatılmış ve 1985 yılında tam faaliyete geçilmiştir (Şekil 1.13 ve 1.14). Ancak 90'lı yıllarda grafitre olan talebin azalması ve Türkiye'deki ekonomik daralma sonucunda madencilik faaliyetlerine 1995 yılında ara verilmiştir. 2000'li yıllarda özellikle teknolojik ve sanayideki gelişmelere bağlı olarak artan grafit ihtiyacı doğrultusunda Oysu grafit madeni 2005 yılında tekrar üretime



Şekil 1.12. İnceleme alanının Google-Earth haritası üzerindeki konumu.

geçirmiştir. Oysu grafit madeninde üretim, mostra madenciliği (açık ocak) şeklindedir. Çıkarılan ham grafit cevheri ilk olarak şirket tarafından belirlenen boyutlara indirilmektedir. Öğütülen malzemede ilk olarak yankayaç ve arakatıklar (örn. karbonat damarları) için ilk olarak %35'lik HCl asit kullanılarak liç işlemi gerçekleştirilir. Bu aşamayı takiben liçlenen örnekler konsantre grafit elde etmek amacıyla kademeli olarak



Şekil 1.13. Oysu grafit açık ocak işletmesinin Google-Earth haritası üzerindeki görünümü.



Şekil 1.14. Oysu grafit i üretim tesislerinin Google-Earth haritası üzerindeki görünümü.

yıkılarak kurutulur ve kurutulan malzeme grafit zenginleştirilmesi amacıyla flotasyon metodu kullanılarak karbon tenörü yükseltilerek müşteri talebine ve uluslararası grafit standartlarına (örn. %C ve tane boyu) uygun hale getirelerek satışa sunulur (Tufan ve Batar, 2015).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Önceki Çalışmalar

Çalışma alanı, Batı Anadolu'da Altantaş (Kütahya) ilçesine bağlı Oysu Köyü yakınında yer almaktadır. Kütahya ve çevresi, Afyon ve Tavşanlı Zonlarını içerdiğinden ilginç jeolojik yapısı nedeniyle günümüze kadar jeolojik amaçlı pek çok çalışma yapılmıştır. Tez konusuyla doğrudan ilgili olarak Oysu sahasının jeolojisine yönelik sınırlı çalışma bulunmakla birlikte tez kapsamında çoğu çalışma ilk kez gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan, Oysu grafitlerinin zenginleştirilmesine yönelik bazı cevher zenginleştirme çalışmaları da yapılmıştır. Tez kapsamında jeoloji ile ilgili çalışmalar ve grafitleşme ile ilgili çalışmalar, literatür bilgileri ışığında bu bölümde özetlenmiştir.

2.1.1. Jeoloji ile ilgili çalışmalar

Tavşanlı ve Afyon zonlarının kökeni, metamorfizma derecesi ve adlandırılmaları üzerine son otuz yılda birçok araştırma ve tartışma mevcuttur. Bütün tartışmaların önceki çalışmalarda özetlenmesi mümkün olmamakla beraber Oysu grafit sahası yakın çevresinin jeolojisi ile içinde bulunduğu Afyon Zonunun daha iyi anlaşılması amacıyla konuyla ilgili bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Bingöl (1977) tarafından Murat Dağı bölgesinin jeolojisi ve ana kayaç birimlerinin petrolojisini belirlemek amacıyla ayrıntılı bir çalışma yapılmıştır. Murat Dağı'nın merkezi kesimini kapsayan inceleme alanında en eski litolojik birimin Jura yaşlı Aşağı Belova Formasyonu olduğu belirtilmiştir. Bu formasyon, sık kıvrımlı, yeşil şist fasiyesinin "Kuvars-albit-muskovit- klorit" altfasiyesinde metamorfizma geçirmiş, kaba taneli metakumtaşı ve metasilttaşlarından oluşmuş Yargediktepe üyesi ve onunla yanal ve düşey geçişli Orta-Üst Jura yaşlı Çiçeklikaya dolomitik kireçtaşı üyesinden oluştuğu belirtilmiştir (bu formasyon, tez kapsamında incelenen grafitlerin bulunduğu Kıyır Formasyonu'na eşlenik gelmektedir). Bu birimler içerisinden elde edilen radyometrik verilere göre Jura yaşlı metasedimanların metamorfizma yaşı Geç Jura -Erken Kretase olarak saptanmıştır. Jura yaşlı birimler, tektonik olarak Üst Kretase yaşlı Muratdağı melanji tarafından üzerlemektedir. Tektonik olarak olarak Aşağı Belova Formasyonu'nu

üzerleyen melanjin metamorfizma yaşını belirlemek için yapılan radyometrik izotop verilerine göre ise melanj içerisindeki birimlerin metamorfizma yaşı Maastrichtiyen olarak ortaya konmuştur. Ayrıca, bölgede bulunan granitlerden elde ettiği radyometrik izotoplara göre kristalleşme yaşının Paleosen-Erken Eosen arası olabileceği belirtilmiştir. Bununla melanjda ve Jura yaşlı dolomitik kireçtaşlarında kontakt metamorfizmaya neden olduğu Baklan granitinin yaşının Üst Kretase'den daha yaşlı olmayacağını da belirtmiştir. Araştırmacı, Mesozoyik birimleri örten Senozoyik yaşlı birimlerin genellikle kırıntılı kayaçlar ve volkanik kayaçlardan oluştuğunu gözlemlemiştir. Senozoyik birimlerden elde ettiği paleontolojik ve radyometrik yaş verilerine dayanarak bu birimlerin ağırlıklı olarak Orta Miyosen boyunca bölgede geliştiklerini işaret etmiştir.

Okay (1984) tarafından kuzey-batı Anadolu'nun İzmir-Erzincan suture zone ile ayrılmış Pontit ve Anatolidler olmak üzere iki önemli tektonik birim içerdiği belirtilmiştir. Bu zonlar içerisinde Menderes Masifine ait gnaysları üzerleyen Erken Paleozoyik-Maastrichtiyen yaşlı shelf çökellerini içeren en güneydeki Afyon Zonu ilk kez tanımlanmıştır. Afyon Zonu'nun yeşilist fasiyesinde metamorfizmaya uğradığı, derinlikle metamorfizmanın kademeli arttığı ve HP (yüksek basınç) / LT (düşük sıcaklık) metamorfik kayaçları ve peridotitler tarafından tektonik olarak üzerlendiği not edilmiştir. Bu birkaç yüz kilometre uzunluğa sahip HP/LT metamorfik kuşağın, ikinci Anatolid Zonu'nu oluşturduğu belirtilmiştir. Bu HP/LT kayaçları, HP/LT metamorfizması olmaksızın bir peridot napı tarafından tektonik olarak üzerlendiği açıklanmıştır. Tez kapsamında incelenen grafit oluşumları, Afyon Zonu içerisinde konumlanmaktadır. Araştırmacı, Afyon Zonu'nun Toridlerin tipik self-tipi Paleozoyik-Mesozoyik istifini içerdiği belirtilmiştir.

Özcan ve ark. (1988) tarafından Afyon Zonu'nu Kütahya-Bolkardağı Kuşağı olarak tanımladıkları çalışmalarında kuşak içerisindeki Geç Paleozoyik yaşlı birimlerin jeolojik evrimi incelenmiştir. Araştırmacılar elde ettikleri paleontolojik veriler ışığında Kütahya-Bolkardağı kuşağı içerisinde en altta görülebilir birimin Siluriyen-Devoniyen Bozdağ Kireçtaşlarının olduğu belirtilmiştir. Shelf ortamını yansıtan bu karbonatların, diyabazik dayklar tarafından kesildiği açıklanmıştır. Bu birimi açısız uyumsuzlukla Karbonifer yaşlı Halıcı Grubunun üzerlediği not edilmiştir.

Gökçe ve Spiro (1994) tarafından Murat Dağı bölgesinde yer alan antimon (Sb) cevherleşmeleri üzerine duraylı izotopları kullanılarak bir çalışma yapılmış ve Bingöl (1977) tarafından isimlendirilen birimler esas alınmıştır. Araştırmacılar, Muratdağı melanji ve Aşağı Belova Formasyonu içerisine yerleşen antimon oluşumlarından elde ettikleri kükürt (S) izotop verileri ışığında cevherleşmelerdeki kükürtlerin magmatik kökenli oldukları not edilmiştir. Ayrıca, oksijen izotop verilerinin ise cevherleşmedeki kuvarsların yaklaşık 140°C'de geliştiği ortaya konulmuştur. Araştırmacılar Sb-içeren komplekslerin ve stibnitlerin oluşumundaki hidrotermal çözeltilerin bölgedeki meteorik kökenli sularla ilişkili olabileceğini de ifade etmişlerdir.

Kaya ve ark. (1995) tarafından Kütahya güneyindeki ankimetamorfik kayaların stratigrafisi ve yapısal konumlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmada ankimetamorfik kayaları üç belirgin stratigrafik birime ayırarak incelemişlerdir.

Tolluoğlu ve ark. (1997) tarafından Kütahya-Afyon bölgesinde yayılım sunan Afyon metasedimanter grubunun Mesozoyik öncesi metamorfik evrimi incelenmiştir. Afyon metasedimanter grubu, Afyon metamorfikleri ve Anadolu karbonat platformunun oluşturduğu istifi kapsadığı açıklanmıştır. Çalışmada Afyon metasedimantleri grubu, alt ve üst metamorfite olarak ayrılmıştır. Bu metamorfitelerin Orta/Üst Devoniyen-Üst Permiyen yaşlı Anadolu karbonat platformu tarafından diskordansla örtüldüğü belirtilmiştir. Alt metamorfite ait litofasiyeleri Doğanlar şistleri, Çakmak kuvarsiti ve Sandıklı porfiroyidi; üst metamorfite ait fasiyeleri ise Deliktaş meta-konglomerası, Ballica filliti ve İncehisar mermeri oluşturmaktadır. Afyon metasedimanter grubunun Mesozoyik öncesi metamorfik evrimi tamamladığı ve Triyas yaşlı çökellerle örtüldüğü araştırmacılar tarafından not edilmiştir.

Karayiğit ve ark. (2000) tarafından Murat Dağı bölgesinde Gökler kasabası civarında yer alan ve işletilen Miyosen yaşlı kömürlerin minerolojik ve petrografik özellikleri incelenmiştir. İncelenen kömürlerde As ve Sb anomalileri ve vitrinit yansıtımalarında ani artışlar tespit edilmiştir. Araştırmacılar incelenen örneklerdeki dünya düşük ranklı kömürlerde gözlenen ortalama değerlerin çok üstündeki As ve Sb konsantrasyonlarını

kömürleşme sonrası ortama nüfus eden hidrotermal çözeltilerden gelişen ikincil sülfid mineralleriyle ilişkilendirmişlerdir.

Candan ve ark. (2005) tarafından Afyon Zonu'nun Alpin tipi yüksek basınç/düşük sıcaklık metamorfizması çalışılmış ve Batı Anadolu'nun metamorfik evrimi tartışılmıştır. Bu çalışmadan, tez kapsamında geniş ölçüde yararlanılmıştır. Araştırmacılar, Afyon Zonu Pan-Afrikan temel (alt seri) ve Mesozoyik-Erken Paleojen örtü birimleri (üst seri) olarak iki birime ayrılmıştır. Pan-Afrikan temel, Barrovian tip amfibolit fasiyesinde metamorfizma gösterdiği belirtilmiştir. Araştırmacılar, karfolit + kloritoid + pirofillit birlikteliğinin, Türkiye'nin orta batısındaki Afyon Zonu'nun Triyas yaşlı metakırıntılı kayalarında yaygın olarak görüldüğü açıklanmıştır. Örtü birimlerinin metakonglomeralarla başladığı, yukarıya doğru fillitlere geçtiği, Fe-Mg-karfolitlerin bu metakırıntılı dizi içerisinde rozet benzeri kristaller halinde oluştuğu belirtilmiştir. Bu dizinin Tavşanlı Zonu'nun mavişistleri tarafından tektonik olarak üzerlendiği açıklanmıştır. Fe-Mg-karfolit içeren toplulukların (tez kapsamında açıklanan Afyon Zonu) yaklaşık 350°C'lik sıcaklık ve minimum 6-9 kbar'lık bir basınca uğradıkları belirtilmiştir.

Göncüoğlu ve ark. (2007) tarafından Torid-Anatolid kuşağı içerisindeki Misisipiyen yaşlı birimler stratigrafik ve paleontolojik açıdan çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Afyon Zonu (Bolkardağ Üyesi) Misisipiyen istifinin şelf tipi karbonatlarla başladığı, metamorfizmaya uğramış olistostromlarla devam ettiği ve üst kesimlerde sığ denizel karbonatlara geçiş yaptığı ortaya konulmuştur. Araştırmacılar Misisipiyen boyunca kuşağın batıdan doğuya doğru rift havzası koşullarından sığ şelf koşullarına geçiş yaptığını belirlemişlerdir.

Pourteau ve ark. (2010) tarafından Anatolid ve Torid kuşakları içerisinde yer alan metasedimanlar üzerine yeniden değerlendirme çalışması yapmışlardır. Araştırmacılar mevcut ve yeni bilgiler ışığında Afyon Zonu içerisinde daha önce belirtildiği gibi yeşil şist fasiyesine ek olarak Paleozoyik-Mesozoyik pasif kıta kenarı çökellerininin düşük sıcaklık-yüksek basınç metamorfizmasına maruz kaldıklarını ortaya çıkarmışlardır.

Göncüoğlu (2011) tarafından Kütahya-Bolkardağ Kuşağı'nın, Torid-Anatolid bloğunun alt birimlerinden biri olduğu, Ege Denizi'nden Hınzır Dağları'na kadar uzandığı, Neotetis'in bir kolu olan İzmir-Ankara Okyanus'un kapanması sırasında oluşan pek çok tektonik dilim içerdiği belirtilmiştir. Kütahya-Bolkardağ Kuşağı'na ait kayaçların birimlerin HT/LP Menderes Çekirdek Kompleksi'ni çevrelediği ve dilimler veya masif için klipler veya güney kısmında naplar olarak gözlemlendiği de not edilmiştir. Araştırmacılar tarafından Kütahya-Bolkardağ Kuşağı'nın platform üzerinde kalıntı havzalarında Orta Paleosen-Orta Eosen zamanında sığ denizel veya molas-tipi ökelimle karakterize edildiği ifade edilmiştir.

Delibaş ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada Orta-Batı Ege Bölgesinde Eğrigöz, Koyunoba ve Baklan granitoidleri ile birlikte Menderes masifinin kuzeydoğu kenarında yüzeylenen Pınarbaşı granitoidi başlıca granit, porfirik monzonit ve kuvars-monzodiyoritlerden oluştuğu not edilmiştir. Araştırmacılar, inceleme alanında Pınarbaşı granitoidi ile ilişkili iki farklı tipte ve evrede gelişmiş cevherleşmeler saptanmıştır. Birinci tip cevherleşmede granit içerisinde porfirik monzonit sokulumu ile ağsallı kuvars damarlarına bağlı Cu-Mo-Pb-Zn cevherleşmesi ve bu cevherleşmeler ile ilintili olarak arjilik ve serizitik alterasyonların geliştiği ifade edilmiştir. İkinci evrede ise ilk evre cevherleşmesinden sonra yaklaşık 200- 375°C sıcaklıktaki, F elementi açısından zengin ve düşük pH'lı çözeltiler ile KB, KD, D-B ve K-G fay sistemlerini kullanarak Mo-Cu-Pb-Zn kuvars damar sistemlerinin oluştuğu belirtilmiştir. Aynı çözeltilerin, yan kayaç olan kireçtaşları içerisinde Pb-Zn, jasperoidler içerisinde ise Sb±Ag±Au cevherleşmelerinin gelişiminde de büyük rol oynadığı açıklanmıştır. Araştırmacılar, bu cevherleşmeler ile ilişkili olarak granitik kayaçlarda başlıca profillit, andalusit, alunite ve diasporadan oluşan alterasyon kuşaklarının geliştiği açıklanmıştır. Damarların çevresinde gözlenen bu alterasyon kuşaklarının, ilk evrede gelişen bozunmaları perdelediği ve tüm bu alterasyon fazlarını adularya, adularya-kuvars damarları tarafından kesilmiş olduğu açıklanmıştır. Araştırmacılar, en son fazda ise monzodiyoritik magmanın, porfirik monzonitler içerisinde sokulum yapmış olduğu ve sınırlı bir alanda porfirik monzonitler içerisinde kuvars monzodiyoritlerin yüzeylenmiş olduğu açıklanmıştır.

Yüksel (2013) tarafından yapılan doktora tezi kapsamında Murat Dağı ve çevresinin jeodinamik özellikleri, ilgili bölgenin jeolojik yaşı ve metamorfizması incelemiştir. Araştırmacı, metapelitik, metarudit ve metapsammitik kayalardan oluşan Orta-Üst Triyas yaşlı İkibaşlı Formasyonu'nun bölgedeki stratigrafik istifin en alt bölümünü oluşturduğunu belirtmiştir. Temeldeki birimlerin Triyas öncesi konglomeralardan oluştuğunu, formasyonun üst kesimlerinde ise serizit-kuars şist, klorit-serizit şist, biyotit-serizit-kuars şist ve kloritoyit şist birimlerine geçiş olduğunu gözlemlemiş olup, Jura yaşlı dolomitik kireçtaşlarından oluşan Çiçekli Formasyonu'nun uyumlu bir dokanak boyunca yer aldığı açıklanmıştır. Araştırmacı tarafından yapılan yaş ve kinematik analizlerde Murat Dağı melanjinin Kuzeydoğu'ya doğru tektonik olarak hareket ettiği saptanmıştır.

2.1.2. Grafitleşme ile ilgili çalışmalar

Son yıllarda teknolojik gelişmeler sonucunda grafitin kullanımının artmasına bağlı olarak grafitleşme ve karbonlu malzeme içeren özellikle metasediman kayalardaki grafitleşme derecesinin belirlenmesine yönelik birçok çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmalardan grafitleşme derecesinin belirlenmesi ile metasediman içerisindeki karbonlu madde ve grafitlerin kökeninin ve metamorfizma derecesinin belirlenmesiyle ilgili başlıca çalışmalar konunun daha iyi anlaşılabilmesi özetlenmiştir.

Stach ve ark. (1982) kömür petrografisi ve petrolojisi üzerine yapmış olduğu literatür çalışmasında, turbadan itibaren grafitleşmeye kadar olan kömürleşme ve grafitleşme süreçlerini detaylı olarak incelemiştir. Grafitleşme derecesine bağlı olarak organik madde yapısında bulunan karbon (%) ve hidrojen (%) oranları göz önüne alınarak bunların üstten aydınlatmalı mikroskop ile yapılan yansıtma ölçümü değerleri (%R_{mak}, %R_{min}) korele edilmiştir. Korelasyon sonucunda %R_{mak} ile %H arasında negatif ilişki tespit etmiştir. Buna ek olarak diyajenetik süreci takiben gerçekleşen düşük dereceli metamorfizma boyunca organik maddenin ısıl olgunluk ve kristalinite parametreleri değerlendirilmiştir. Metamorfizma artışına bağlı olarak grafitin kristalleşmesinin arttığı not edilmiştir.

Wopenka ve Pasteris (1993) tarafından lazer Raman mikroprob (LRM) spektroskopisinin kerojenden granülit fasiyesindeki grafitte kadar karbonlu maddelerin yapısal karakterasyonu üzerine çalışma yapılmıştır. Araştırmacılar ilk olarak inceledikleri örneklerde yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ve XRD analizleri yapmışlardır. Yaptıkları bu analizleri Raman mikroprob spektroskopisi sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar elde ettikleri sonuçlara göre Raman analiz yönetimin karbonlu maddelerin kristalleşme derecesinin belirlenmesinde standard yöntemlere (örn. XRD) göre daha kullanışlı olduğu belirtilmiştir.

Bustin ve ark. (1995) tarafından bitümlü kömür örnekleri farklı sıcaklık ve basınç koşulları altında yapay grafitleştirilmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Araştırmacılar ürettikleri yapay grafitleri transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve mikro-Raman spektroskopisi kullanarak incelemeleri sonucunda farklı sıcaklık ve basınç altında karbonlu maddenin özelliklerindeki farklılıklardan dolayı grafitlerin kristalleşme derecelerinin metamorfizma derecesinin tespitinde kullanılmasının bazı durumlarda kısıtlı olabileceğini belirtmişlerdir.

Zheng ve ark. (1995) tarafından Çin'deki iki farklı bölgede kontak metamorfizmasına maruz kalmış kömür damarları incelenmiştir. Araştırmacılar gerçekleştirdikleri kaba kimyasal, elementer, optik (vitrinit yansıtma), XRD, TEM ve helyum yoğunluk testleri sonucunda örneklerin magmatik sokulumlara yaklaştıkça grafitleşme derecelerinin arttığını belirlemişlerdir. Grafitleşmedeki artışa bağlı olarak R_{mak} değerlerinde artış gözlemlendiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca incelenen örneklerin %H içeriğinde ve H/C oranlarındaki azalışın grafitleşme sonucunda aromatikleşmenin artışıyla ilişkili olabileceği belirtilmiştir.

Katagiri ve ark. (1997) tarafından farklı sıcaklıklarda hazırlanmış yapay grafitlerin Raman spektrometresi analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda incelenen örneklerin kristalleşme derecesine bağlı olarak Raman spektralarında değişimlerin olduğu belirtilmiştir. Ayrıca incelenen örneklerin heterojen olmaları ve kristallerin

oryante olmalarının da analiz sonuçlarını etkilediği belirtilmiştir. Bu sonuçlar ışığında araştırmacılar mikro-Raman analizlerinin grafitlerin kristalleşme derecelerinin belirlenmesinde daha tutarlı sonuçlar verebileceği belirtilmiştir.

Taylor ve ark. (1998) tarafından organik madde petrolojisi üzerine yapmış oldukları literatür çalışmasında, organik maddenin kömürleşme ve grafitleşme süreçlerini kapsamlı olarak ele almışlardır. Organik maddenin ve organik madde içeren kayaların metamorfizması sonucu oluşan maddenin, grafitleşme derecesi belirlenmiştir. Grafitleşme derecesi tayini amacıyla başta üstten aydınlatmalı mikroskop ile yapılan yansıtma ve görüntüleme çalışmalarına ek olarak %C ve %H analizleri de yapılmıştır.

Beysaac ve ark. (2002 a ve b) tarafından metasedimanlar içerisindeki karbonlu madde ve grafitler üzerinde Raman spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, Batı Alpler, Japonya ve Yunanistan'daki yeşilist fasiyesindeki metasedimanter örneklerini inceleyen araştırmacılar, örneklerin Raman spektralleri arasında farklılıklar tespit etmişlerdir. Bu farklılıklardan yola çıkarak daha önce mineralojik bileşim ve izotop analizleriyle hesaplanan paleosıcaklık ve basınç değerleri, D1, D2 ve G pik değerlerini kullanarak $R2=(D1/(G+D1+D2))$ oranı hesaplanmış ve bu değerler mevcut verilerle karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda R2 oranının basınç koşulları ile ilişkisi tespit edilememekle beraber incelenen örneklerde R2 oranının paleosıcaklık değerleriyle negatif doğrusal bir ilişkiye sahip oldukları saptanmıştır. Bu ilişkiden yola çıkarak araştırmacılar tarafından R2 oranı yardımıyla bölgesel metamorfizmaya uğramış karbonlu madde içeren metasedimanlarda kullanılmak üzere bir jeotermometre hesaplama yöntemi önerilmiştir.

Gonzalez ve ark. (2003) tarafından farklı tane boylarına sahip antrasit örnekleri kullanılarak 2273 K (2000 °C) ile 2973 K (2700°C) sıcaklıkları arasında yapay olarak grafitleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapay grafit örneklerinin XRD, helyum yoğunluk testi ve Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin ışığında incelenen örneklerin 2673 K (2400°C) itibaren iyi kristalleşme sundukları ve bu

sıcaklıktan sonra belirgin bir değişim tespit edilmediği gözlenmiştir. Ayrıca örneklerin tane boyunun antrasitlerin yapay grafitleşmeleri üzerine etkisinin olabileceği de belirtilmiştir.

Kwieceńska ve Petersen (2004) tarafından maseral gruplarına dahil edilemeyen doğal kok, doğal char, semi-grafit ve doğal grafitin sınıflandırılmasına yönelik bir çalışma yapılmıştır. Araştırmacılar antrasitin ve meta-antrasitin, yüksek jeotermal gradyana veya yüksek basınca veya tektonik strese maruz kalmasıyla semi-grafite dönüşebileceğini belirtmişlerdir. Semi-grafitin üstten aydınlatmalı mikroskopta grafitten ayrımı kolay olmayabileceği için XRD, TEM, %Rmak ve H/C oranlarının kullanılmasının daha tutarlı olabileceği de not edilmiştir. Yaptıkları gözlemler ve literatür verilerine göre semi-grafitlerin genellikle düşük dereceli metamorfik kayalarda bulunabileceklerini öngörmüşlerdir. Doğal grafitin ise metamorfizmaya bağlı olarak sedimenter birimlerin içerisindeki karbonlu maddeden veya karbonca aşırı doygun ve C-O-H zengin akışkanların kırık/çatlak içerisinde katı karbon olarak çökelmeleri sonucunda geliştiklerini belirtmişlerdir. Araştırmacılar grafitin yukarı yeşilist-aşağı amfibolit metamorfizma fasiyeleri ile granülit metamorfizma fasiyesine sahip kayalarda gözlendiğini belirtmişlerdir. Bu veriye göre grafitin doğada yaygın olarak termal veya bölgesel metamorfizma koşullarında gelişebilmekle beraber grafitin oluşabilmesi için kesme gerilmesi ve şekil değiştirme enerjisinin önemli olduğunu not etmişlerdir. Ayrıca grafitlerin ağırlıklı olarak organik madde kökenli olmasına rağmen literatür verilerine göre bazı durumlarda inorganik karbonun da grafitleşebileceğini belirtmişlerdir.

Rantitsch ve ark. (2004) tarafından Doğu Alpler'de bulunan grovak zonlarındaki Geç Karbonifer yaşı metasedimanlar içindeki karbonlu malzemenin grafitleşmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, XRD, vitrinit yansıtması, atomik kuvvet mikroskopisi, yüksek-çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ve Raman spektrometresi analizleri yapmışlardır. Yapılan analizler sonucunda semi-grafit aşamasında malzemenin bindirme fay zonuna yakın daha yüksek %Rmak değeri sunduklarını ve metamorfizma derecesinin artmasına bağlı olarak vitrinitlerin yerlerini laminali bireflektans sunan grafitlere bıraktıklarını gözlemlemişlerdir. Buna bağlı olarak

XRD analizlerine göre grafit örneklerinin daha iyi kristalleşme derecesine sahip olduklarını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar incelenen örneklerin Raman spektrasi analizlerindeki farklılıkları dikkat alarak daha önce Beyssac ve ark. (2002) tarafında kullanılan $D_1/(G+D_1+D_2)$ oranı yani R2 parametresini revize ederek oluşum sıcaklıkları belirlenmesi amacıyla bir yaklaşımda bulunmuşlardır. Yapılan hesaplamalar sonucunda incelenen metasedimanların metamorfizma derecesindeki artışa bağlı olarak R2 parametresiyle hesaplanan sıcaklık değerlerinde doğrusal bir değişim tespit etmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları gözlemler sonucunda metasedimanlardaki karbonlu malzemelerin grafitleşmelerinin bölgesel orojenik hareketler sonucu gerçekleşen metamorfizmayla ilişkili olduklarını ortaya koymuşlardır.

Suárez-Ruiz ve García (2007) tarafından iki farklı karbonize olmuş antrasit örneğinin grafitleşme derecesi, 2000-2800°C aralığında optik özellikleri (vitrit yansıtmaları) kullanılarak çalışılmıştır. Optik özellikler, yansıtma değerleri ((Rmax, Rmin, Rint), hesaplanan parametreler (Rev, Rst ve Ram), yansıtma-gösteren yüzey (RIS) ve anizotropi indeksi (Bw) olarak tanımlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda incelenen örneklerin sıcaklıktaki artışa bağlı olarak pulsu ve mikroküre yapısı gösteren tanelerde artış gözlemlenirken iri tanelerde genellikle benzer bir dağılım tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde sıcaklığa bağlı olarak anizotropinin tespit edilmesi ve mikroküre ile pulsu yapıların artması nedeniyle karbonize örneklerin doğal grafitlere benzer bir yapı sundukları belirtilmiştir. Bu gözlemlerini destekler şekilde incelenen örneklerin XRD ve Raman spektralarında da değişimlerin olduğu rapor edilmiştir.

Marques ve ark. (2009) tarafından kömürleşme sırasında organik maddenin kimyasal ve yapısal evrimini en iyi şekilde karakterize etmek için optik, kimyasal ve mikro-yapısal parametreler yüksek-ranklı (kömürleşme) kömürler ile tabii grafit örnekleri incelenmiştir. Bu amaçla Peru, Portekiz ve İspanya'dan derlenen antrasit örnekleri ile Kanada, Mozambik ve Avusturya'dan doğal grafit örnekleri çalışılmıştır. Araştırmacılar gerçekleştirdikleri vitrit yansıtma, kaba kimyasal ve elementer analizler, XRD ve mikro-Raman spektroskopisi analizleri ışığında incelenen antrasit ve grafit örnekleri arasında belirgin farklılıkları tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, (i) Rmak RIS ekseninin

kimyasal ve mikro-yapısal parametrelerle korelasyon gösterdiği, (ii) çalışılan örneklerde R_{max} değeri ile kimyasal parametrelerden sadece Hdaf ve H/C atomik oranının korelasyon gösterdiği, (iii) Raman spektrumunda G bandının FWHM (yarı yükseklikteki genişlik), XRD parametresi d_{002} ile doğrusal bir ilişki gösterdiği, (iv) optik ve kristal parametrelerindeki eğilimlerle ölçülen karbon malzemelerinin yapısal organizasyonunun hidrojen içeriğinden (kuru-külsüz bazda) ve dolayısıyla H/C atomik oranından etkilendiği belirtilmiştir.

Kwecińska ve ark. (2010) tarafından yeşilşist fasiyesinden granülit fasiyesine kadar karbonlu madde içeren metamorfik kayalar üzerine Raman spektroskopisi çalışması yapılmıştır. Bu amaçla Meksika ve Avusturya'dan derlenen meta-antrasit ve semi-grafit örnekleri ile İtalya, İngiltere ve Sri Lanka'dan derlenen grafit örnekleri analiz edilmiştir. Araştırmacılar yaptıkları gözlemler sonucunda örneklerdeki semi-grafit ve grafitlere ait Raman spektralarındaki D1 ve G bantlarının belirgin farklılıklar sunduklarını gözlemişlerdir. Raman spektralarından elde ettikleri band şiddeti (intensitesi) değerlerini %C içeriği ve H/C oranlarıyla karşılaştırmışlardır. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda meta-antrasit, semi-grafit ve grafitlerin belirgin olarak ayrılabilmelerinden dolayı Raman spektroskopisinin grafitleşme derecesinin tespitinde XRD'ye göre daha tutarlı sonuçlar sunabileceğini belirtmişlerdir.

Rodrigues ve ark. (2011) tarafından İspanya ve Portekiz'deki antrasit sahalarından derledikleri örnekleri yüksek sıcaklıklarda (sırasıyla 1000°C, 2000°C ve 2500°C) inert atmosferde karbonize edilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda sıcaklığın artışına bağlı olarak karbonize örneklerdeki grafitlerin pulsu, mikroküre ve kristalin yığılımlar halinde bulduklarını ve bunların 2000°C karbonize edilen örneklerde daha iyi gelişim sunduklarını gözlemişlerdir. Sıcaklık artışına bağlı olarak iri parçalardan mikroküre gelişmesine bağlı olarak 2500°C derecede doğal grafitlere benzer optik özellikler gösterdiklerini belirlemişlerdir. Yapılan bu gözlemleri destekleyecek şekilde XRD analizleri sonuçlarında 2500°C derecede karbonize edilmiş örneklerin daha iyi kristalleşme sundukları da tespit edilmiştir. Ancak araştırmacılar

basıncın ve sıcaklığın kristalleşmeye olan etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi ek analizlerin yapılması gerekliliğini de not etmişlerdir.

Mahlmann ve Frey (2012) tarafından Kübler indeks ve vitrinit yansıtma verileri kalibrasyonu ve karşılaştırması üzerine yeniden değerlendirme çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada araştırmacılar merkezi Alpler'de ve içerisinde bulunduğu orojenik bölgede yer alan ve farklı metamorfizma derecesi sunan karbonlu madde içeren metamorfik kayalardan XRD ve optik (vitrinit yansıtma) analizlerini yapmışlardır. Analiz sonuçlarına göre metamorfizmadaki artışa bağlı olarak Kübler indeks değerleri ve %R_{mak} değerlerindeki değişimi ortaya koymuşlardır. Bu değişimi kullanarak Kübler indeksi- %R_{mak} (KI-VR) grafiğinde ufak revizayona giderek her iki parametrenin merkezi Alpler bölgesi ve orojenik kuşaktaki kayaların metamorfizma dereceleri ve bunlardan daha önce hesaplanan geotermometre değeriyle uyumlu olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu uyumu göz önüne alarak, gelecekte yapılacak benzer alanlarda yapılacak çalışmalarda revize edilen KI-VR grafiğinin karbonlu madde içeren metamorfik kayaların metamorfizma derecelerinin belirlenmesinde bir yaklaşım metodu olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Rodrigues ve ark. (2013) tarafından doğal ve sentetik grafitlerle ile semi-grafitlerin mikroyapısal karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Araştırmacılar bu çalışma kapsamında Mozambik, Kanada ve Brezilya'dan derlenen doğal grafit örnekleri ile İspanya ve Brezilya'da üretilen sentetik grafit örneklerini incelemişlerdir. Bu örneklere ek olarak grafitleşme derecesinin daha iyi anlaşılabilmesi için Peru'daki Huancayo grafit madeninden alınan semi-grafit ve Avusturya'dan Kaiserberg grafit madeninin alınan grafitik-antrasit/semi-grafit örnekleri de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu amaçla araştırmacılar, örneklerin XRD, helyum yoğunluk testi, optik analiz (vitrinit yansıtma analizi ve grafitik malzeme karakterisyonu) ve mikro-Raman spektroskopisi analizlerini yapmışlardır. Yapılan analizler, doğal grafitlerin çok iyi kristalleşme sunarken, sentetik grafitlerin kristalleşme derecesinin daha zayıf olduğunu göstermiştir. Bununla beraber araştırmacılar grafitleşme derecesinin XRD yönetimi ile tam olarak tespit edilemeyeceğini belirterek örneklerin optik ve mikro-raman

özelliklerinin grafitleşme derecesinin belirlenmesinde daha tutarlı olacağını belirtmişlerdir. Yapılan optik analizler, grafitleşme derecesinin tutarlı olarak ölçülebilmesi için doğal tabaklama yüzeyine paralel ve dik olarak hazırlanan örneklerden %R_{mak} ve %R_{min} değerlerinin ölçülmesinin gerekli olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, semi-grafitlerde ve grafit örneklerinin hazırlama sürecinde mekanik öğütmeden dolayı bu yöntemin kolaylıkla uygulanamayacağı vurgulanmıştır. Araştırmacılar bu sorunu ortadan kaldırmak için örneklerin mikro-Raman spektroskopisi analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Mikro-Raman analizleri sonucunda incelenen doğal grafit, yapay grafit ve semi-grafit örneklerinin özellikle birincil Raman spektralarında belirgin farklılıklar tespit edilmesinden dolayı bu yöntemin grafitleşme derecesinden belirlenmesinde daha tutarlı sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir.

Barzoi (2015) tarafından Kuzey Parang Dağları'ndaki (Güney Karpatlar) düşük dereceli metamorfik kayalar, metamorfizma sıcaklığını belirlemek ve elde edilecek yeni jeotermometre bilgilerinin farklı makaslama gerilim koşullarına uğramış kayalardaki grafit kristalinitesi üzerine etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla grafitik karbonlu madde içeren kayaç örnekleri analiz edilmiştir. Çalışmada metamorfizma sıcaklığı, X-ışını difraktometrisi yoluyla belirlenen kafes parametresi c_0 ve birinci sıra Raman spektrumlarına ait alanların oran değerleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık değerleri, kloritlerin kimyasal bileşimi ve klorit-kloritoid arasında Fe-Mg paylaşımı ile elektron mikroprob yardımıyla belirlenen mineral kimyasından da yararlanılmıştır. Raman spektrası sonuçlarından hesaplanan R_2 parametresine göre saptanan metamorfizma sıcaklığının, mineral jeotermometre sonuçlarıyla ufak farklılıklar sunduğu tespit edilmiştir. Ancak hesaplanan paleosıcaklık değerlerinin yeşil şist fasiyesine karşılık geldiği belirtilmiştir. Bu durumu dikkate alan araştırmacı Raman spektra değerleri kullanılarak hesaplanan jeotermometre değerlerinin diğer metotlar ile kalibre edilerek kullanılmaları durumunda daha da tutarlı olabilecekleri belirtilmiştir.

Potel ve ark. (2016) tarafından Kuzeybatı Fransa'da yer alan Markstein havzasındaki çok düşük ve düşük dereceli metamorfizmaya uğramış kayaçlardan XRD ve vitrinit yansıtma sonuçlarının tutarlılığı üzerine bir araştırma yapılmıştır. Bu araştırma

kapsamında araştırmacılar hesapladıkları illit ve klorit kristalinite indeks değerleriyle ölçülen %R_{mak} değerleri arasında uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir. Ayrıca elde edilen sonuçlar, daha önce bölgede yapılan diğer metamorfizma çalışmalarıyla da uyumlu olduğunu belirten araştırmacılar, uyguladıkları yöntemlerin karbonlu madde içeren metasedimanların metamorfizma derecelerinin belirlenmesinde tutarlı sonuçlar verebileceğini belirtmişlerdir.

Ranitsch ve ark. (2016) tarafından Avusturya, Brezilya, Çin, Madagaskar, Mozambik, Norveç, Rusya, Sri Lanka ve Ukrayna'dan derlenen grafit ve semi-grafit örneklerinin birbirlerinden farklılıklarını belirlemek amacıyla Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar Raman spektroskopisi analizlerine ek olarak XRD, vitrinit yansıtma, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ve elektron kırım (SAED) analizlerini de gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda XRD analizlerinde karbonun kristalleşmesinin içinde bulunduğu metasedimanter kayacın metamorfizma derecesine bağlı olarak geliştiğini göstermişlerdir. Bu sonuca göre en düşük kristalleşmenin alt yeşilist fasiyesindeki semi-grafitlerde tespit edilmiş iken en iyi kristalleşme derecesi ise granülit fasiyesindeki örneklerde gözlenmiştir. Buna bağlı olarak ilerleyen metamorfizma derecesiyle yeşilist fasiyesindeki semi-grafitlerde gözlenen nano boyutta mikrogözenekli yapının grafitleşme derecesinin artmasıyla laminalı yapıya geçiş sunduğu tespit edilmiştir. Raman spektrası sonuçlarına göre semi-grafit ve grafit örneklerinin özellikle G-bandında ve R₂ oranlarında belirgin farklılıklar sunduklarını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar yaptıkları analizler sonucunda metasedimanlardaki karbonlu madde ve grafitten yapılacak analizlerin metamorfizma derecesinin anlaşılmasında faydalı olabileceğini göstermişlerdir.

Li ve ark. (2018) tarafından güney Çin Halk Cumhuriyeti'de yer alan ve magmatik sokulundan etkilenerek kontak metamorfizmasına uğrayarak grafitleşen kömür damarı incelenmiştir. Araştırmacılar yaptıkları kaba kimyasal, elementer, optik (vitrinit yansıtması ve maseral analizi) ve XRD analizleri sonucunda magmatik sokuluma doğru incelenen örneklerin %R_{mak} değerlerinde artış ve bireflektans (R_{mak}-R_{min}) özelliğinin ortaya çıktığını belirlemişlerdir. Buna bağlı olarak kontakt metamorfizmaya maruz

kalmış grafitleşmiş kömür örneklerinde mikrokristalin grafit ve pirolitik karbon oluşumları tespit edilmiştir. Araştırmacılar benzer şekilde XRD çekimlerinde grafitin varlığını ve kontakt metamorfizmaya uğrayan alana doğru kristalleşmede artışı tespit etmişlerdir. Yapılan bu gözlemlere göre kontakt metamorfizmasının sıcaklığına bağlı olarak kömürlerdeki organik maddelerin grafitleşmenin derecesinde heterojenlikler olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Sun ve ark. (2018) tarafından Çin Halk Cumhuriyeti'ndeki grafit yataklarının jeolojik ve metalojenik özellikleri ve grafit aramaları üzerinde bir çalışma yapılmıştır. İlgili çalışmada grafit kaynaklarına olan talebin yoğun kullanım talebiyle grafit aramaların artışı ifade edilmiştir. Bunun sonucunda grafit sahalarının jeolojik ve metalojenik özelliklerinin daha iyi anlaşılır hale geldiği belirtilmiştir. Araştırmacılar Çin Halk Cumhuriyeti'ndeki grafit yataklarının onbeş metalojenik kuşakta dağılım gösterdiğini ve grafit oluşumlarının çoğunlukla üç jenetik (bölgesel metamorfik, kontakt metamorfik ve hidrotermal) tipe ayrılabilceği belirtilmiştir.

Li ve ark. (2019) tarafından güney Çin Halk Cumhuriyeti'nde (Merkezi Hunan Provensi) yer alan doğal olarak grafitleşmiş kömürlerin mikroskopik ayrılabilir bileşenlerinin (vitrit, inertit, pirolitik karbon, mikrokristalin grafit, iğnemsiz grafit ve pulsu grafit) mikro-Raman spektroskopisi çalışılmıştır. Araştırmacılar granitik plutona komşu yüksek kömürleşme derecesine sahip kömürlerin (antrasit-grafitleşmiş kömür) doğal grafitleşme sırasında gözlenen yapısal evrimler değerlendirilmiştir. Granitik sokuluma doğru vitritlerin ve mikrokristalin grafitlerin mikro-Raman spektraları belirgin şekilde farklı evrimsel değişimler gösterdiği tespit edilmiştir. Buna göre birinci sıra Raman spektrumundaki D1 bandı vitritler daralma ve daha şiddetli olmaktadır. Buna karşın taneli ve mikrokristalin grafitlerde ise D1 bandı şiddeti (intesitesi) azalmaktadır. Mikro-Raman spektrumundaki D1 bandının yarı yükseklik genişliği (FWHM. cm^{-1}) değerinin R1 (D1/G şiddeti oranı) karşı değişimi incelendiğinde vitritlerin yapısal evriminin karbonizasyon sırasında oluştuğunu göstermektedir. Mikrokristalin grafit bileşenlerinde ise yapısal evrim grafitleşme sırasında gelişir. Metamorfize olmuş kömürlerdeki yapısal heterojenlik ise başlangıçta artan kömürleşme derecesiyle azalmaktadır. Ancak yapısal

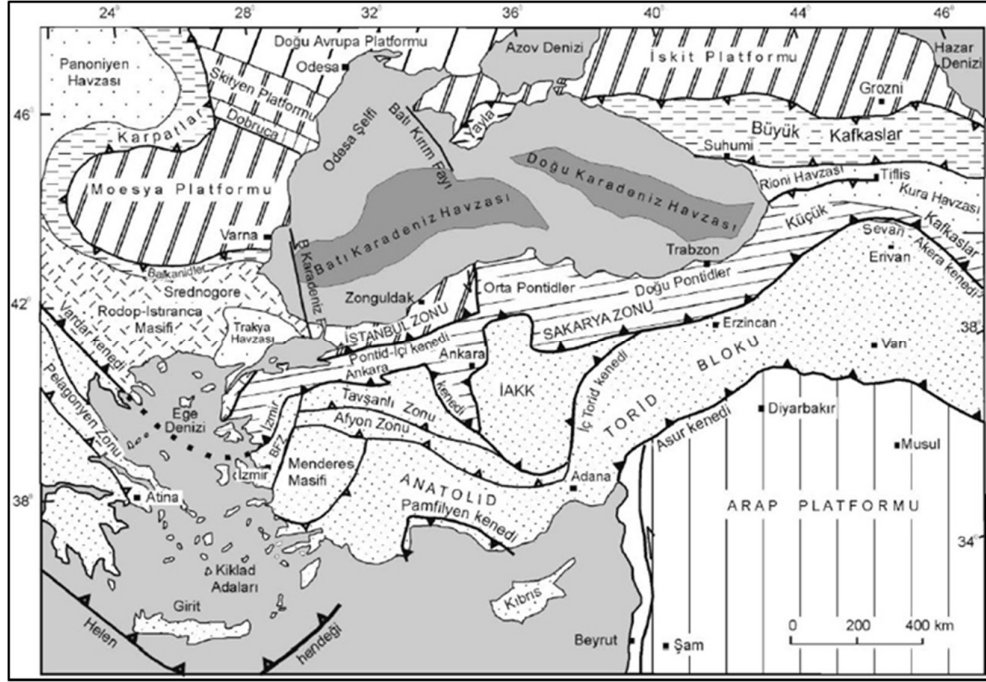
heterojenlik yüksek derecede grafitleşmiş kömürlerde ise mikrokristalin grafitlerin gözlenmeye başlamasıyla artmaktadır. Çoğu grafitleşmiş kömürlerdeki yeni gelişen bileşenlerin (pirolitik karbon, iğnemsî ve pulsu grafit) gelişimine bağlı olarak yapısal heterojenlik artmaktadır.

Kouketsu ve ark. (2019) tarafından farklı parlatma teknikleri uygulayarak hazırladıkları parlatma briketlerindeki grafitlerin mikroyapılarını laser taramalı konfokal mikroskopisi, Raman lazer spektroskopisi ve yoğunlaştırılmış iyon bombardımanı-transmisyon elektron mikroskobu (FIB-TEM) metodları kullanarak incelemiştir. Araştırmacılar tarafından grafitlerin orjinal mikroyapılarının parlatma sonucu oluşan deformasyonlardan etkilebileceği ve buna bağlı olarak parlatma kalitesindeki artışa bağlı olarak Raman spektralarında D₁ bandında netleşme ve düzensiz D₂ bandının ortaya çıkışı gözlenmiştir. Araştırmacılar, parlatma kalitesinin düşük olmasının, karbonlu maddelerin kristalleşmesinin tutarlı olarak ölçülmesini azalttığını ortaya koymuşlardır.

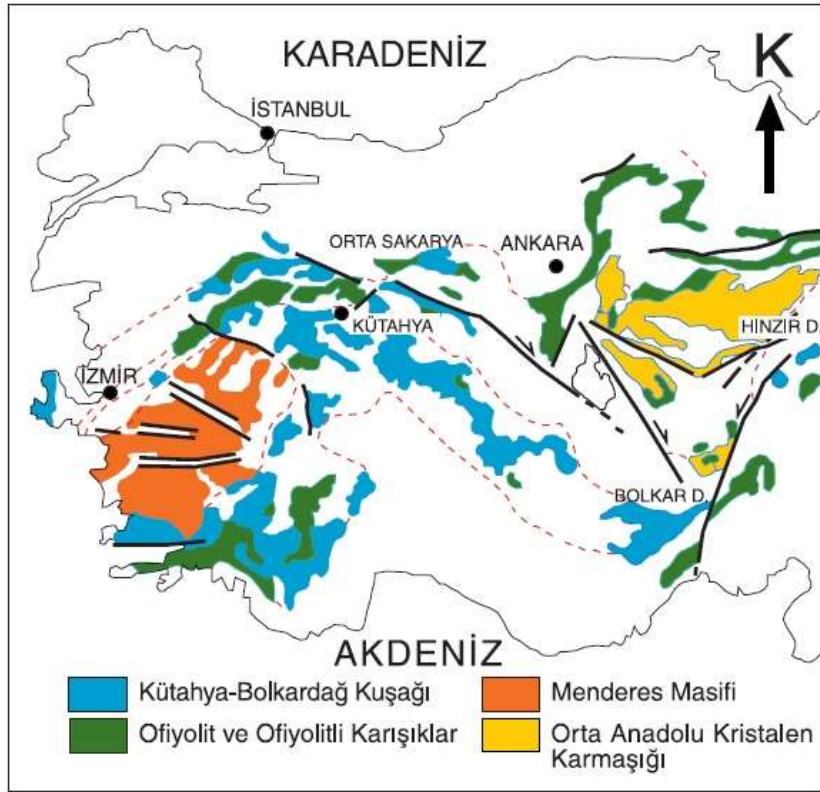
2.1.3. Jeolojik Konum

Tez kapsamında incelenen Oysu grafitlerinin jeolojik konumunun daha iyi ortaya konulabilmesi için bölgesel ve sahanın jeolojisi aşağıda özetlenmiştir. Sahanın jeolojik konumu ile ilgili bölgesel haritalar Şekil 2.1-2,3'de ve tez kapsamında yerinde kontrolleri yapılarak revize edilmiş Oysu grafit sahasının jeoloji haritası ve jeolojik istifi, Şekil 2.4 ve 2.5' de sunulmuştur.

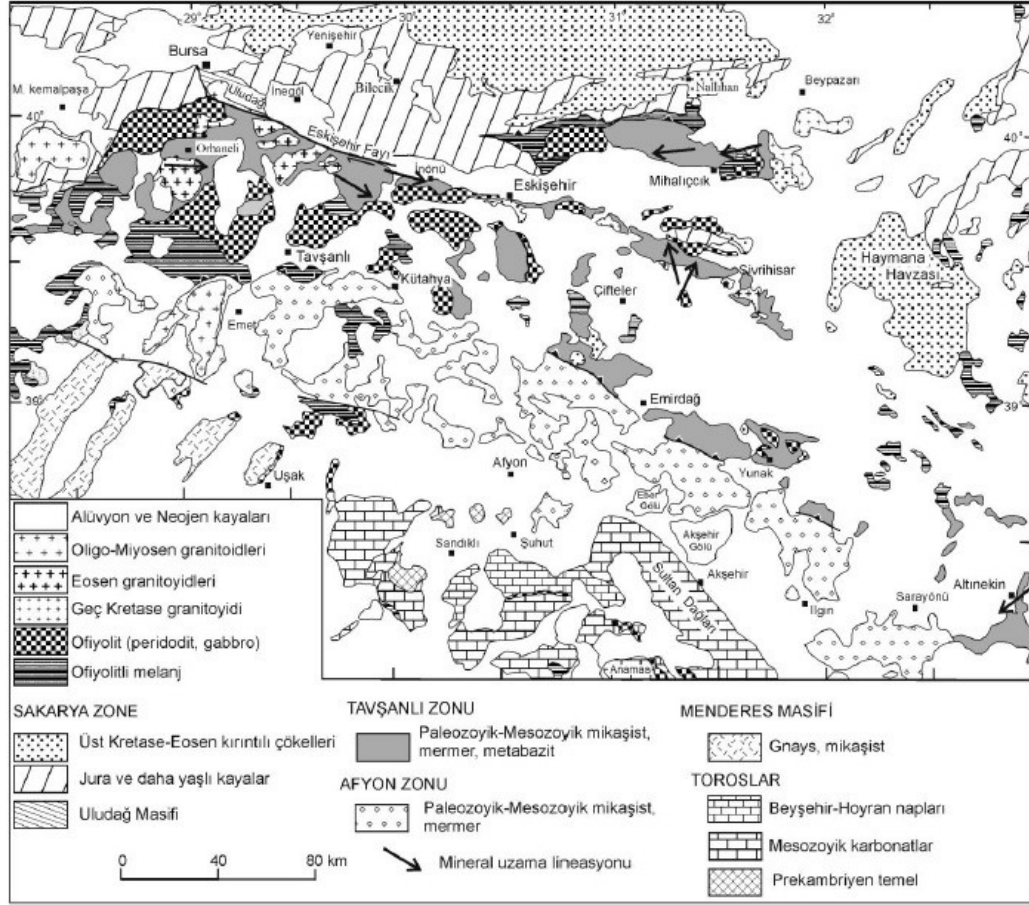
Batı Anadolu Pan-Afrikan orojenezinden itibaren çeşitli orojenetik hareketlere maruz kalmıştır (Candan ve ark., 2005; Göncüoğlu, 2019; Göncüoğlu ve ark., 1992; Okay, 1984a, 1984b; Okay ve ark., 1996; Pourteau ve ark., 2010). Mesozoyik başlangıcından itibaren erken Senozoyik'e kadar Türkiye'nin bulunduğu bölgede Tetis okyanusunun



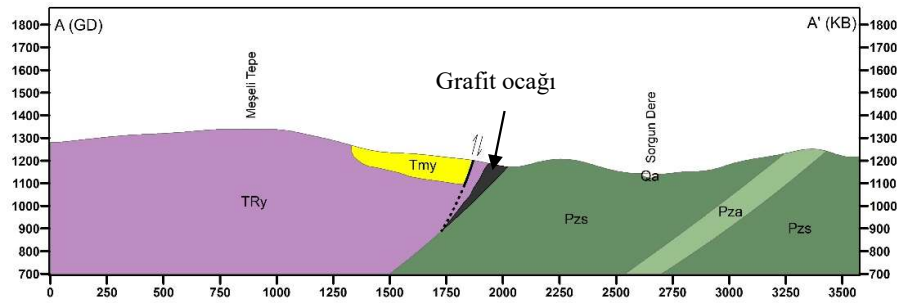
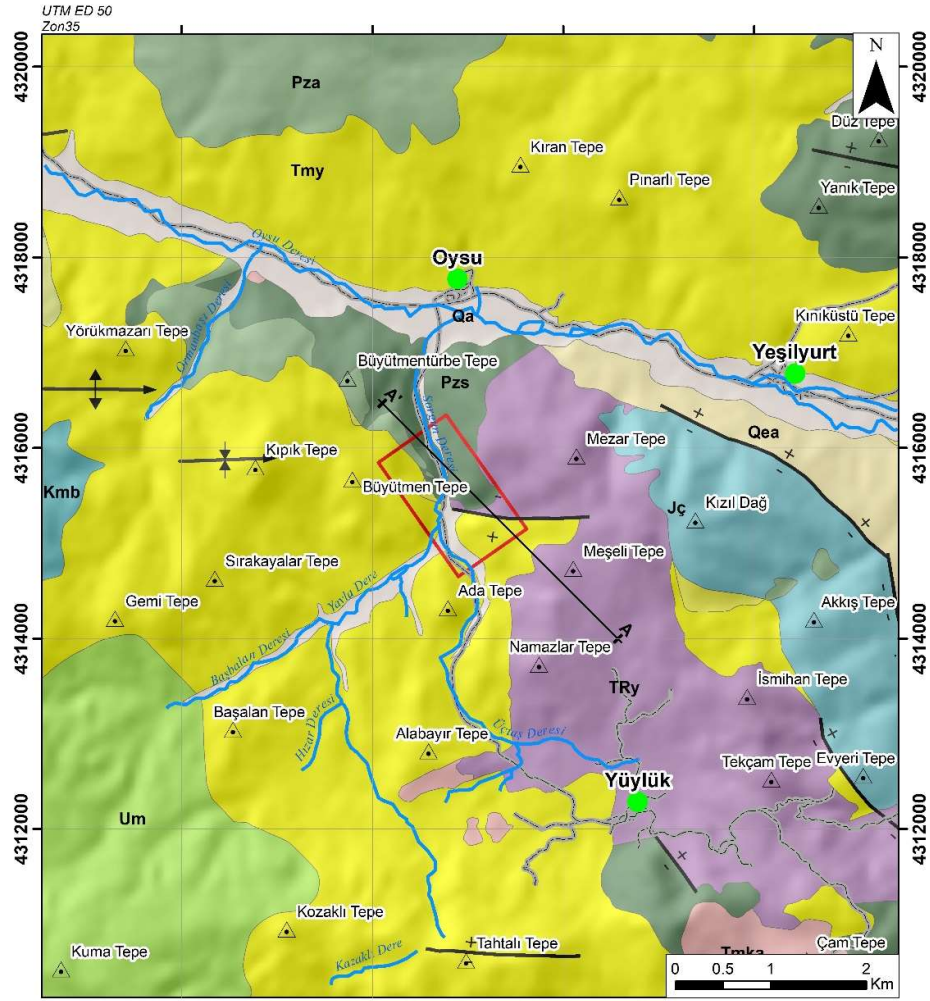
Şekil 2.1. Anadolu levhası üzerindeki tektonik kuşaklar (Okay ve ark., 1994'ten alınmıştır).



Şekil 2.2. Torid-Anatolide Birimleri içerisinde Bolkardağ Kuşağı ve diğer birimlerin konumu (Göncüoğlu ve ark., 2007'den alınmıştır).

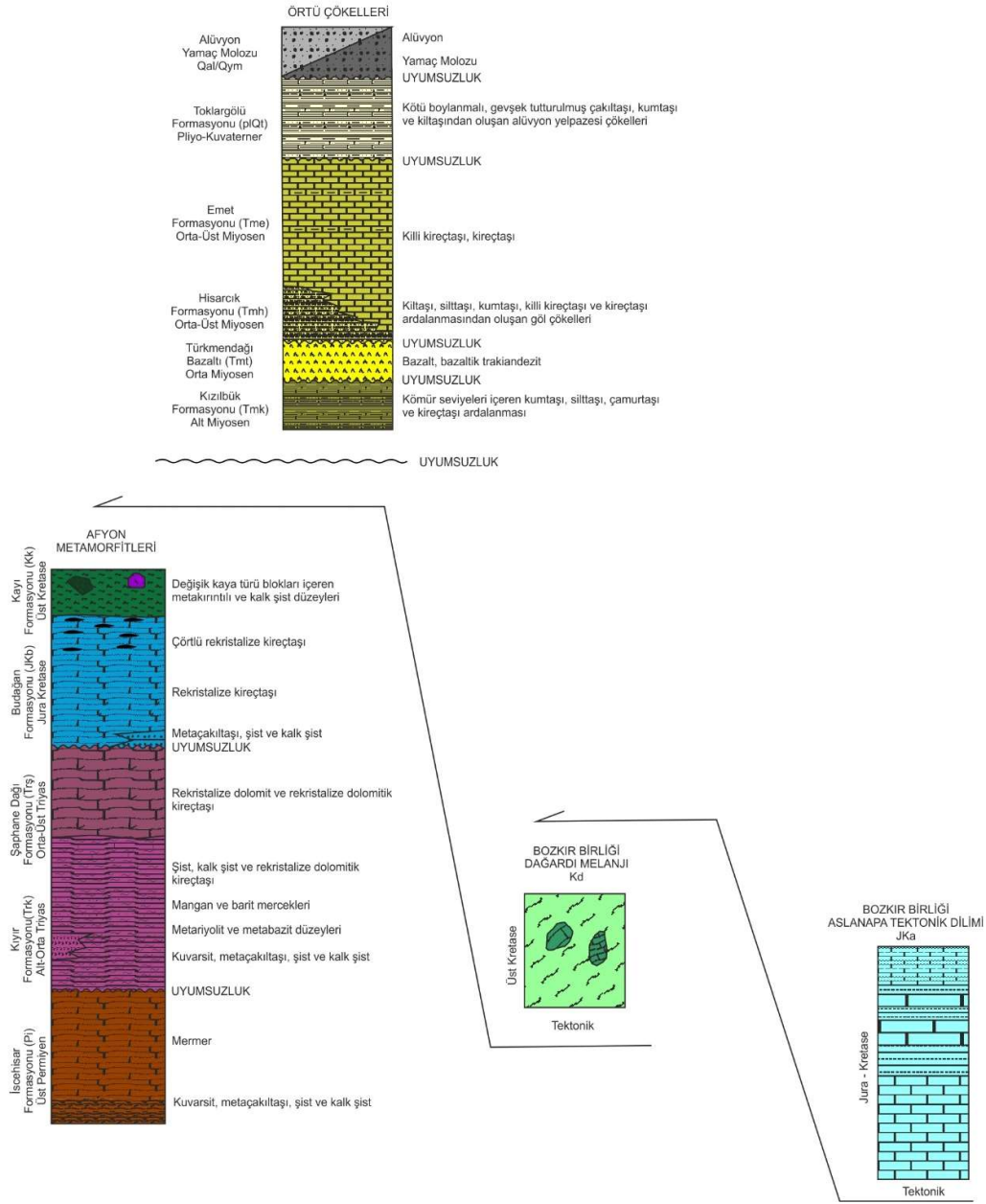


Şekil 2.3. Afyon ve Tavşanlı zonlarında bulunan temel matamorfik birimler (Okay, 1995'ten alınmıştır).



AÇIKLAMALAR		
▲ Tepe	—+— Fay	Qa, Kuvaterner Yaşlı Alüvyon
● Yerleşim Yeri	—+— Sinform	Qea, Kuvaterner Yaşlı Eski Alüvyon
— Akarsu	—+— Antiform	Tiu, Üst Miyosen-Pliyosen Yaşlı Killi Kireçtaşı
— Karayolu		Tmy, Alt-Orta Miyosen Yaşlı Çakıllıtaşı
□ Çalışma Alanı		Tmk, Alt-Orta Miyosen Yaşlı
		Tmk, Alt-Orta Miyosen Yaşlı Çakıllıtaşı-Kumtaşı-Çamurtaşı
		Kmb, Mesozoyik Yaşlı Çörtlü Kireçtaşı
		Um, Üst Kretase Yaşlı Peridotit
		Km, Üst Kretase Yaşlı Melanj
		Jç, Jura Yaşlı Dolomitik Kireçtaşı
		TRy, Triyas-Alt Jura Yaşlı Çakıllıtaşı-Kumtaşı-Çamurtaşı
		Pza, Paleozoik Yaşlı Mermer
		Pzs, Paleozoik Yaşlı Şist-Kuvarsit

Şekil 2.4. Tez kapsamında yerinde kontrolleri yapılarak revize edilmiş Oysu grafit sahasının jeoloji haritası (Elibol ve ark., 2018).



Şekil 2.5. Tez kapsamında incelenen Oysu grafit sahasının genelleştirilmiş stratigrafik istifi (Elibol ve ark., 2018).

kapınmasına bağlı olarak gelişen birçok küçük boyutlu kıtasal bloklar bulunmaktadır. Geç Mesozoyik-Erken Senozoyik'ten itibaren Afrika Levhasında Kızıldeniz-Aden körfezinin açılması sebebiyle Arap Levhasının kuzeye doğru hareketi, Anadolu levhası altına yitmesine neden olmuştur (McKenzie, 1972). Arap-Afrika plakası ile Anatolid-

Torid plakalarını birbirinden ayıran Neotetis'in Güney kolu Geç Kretase'de kapanarak, Arap ve Anadolu levhaları arasında kıta-kıta çarpışmasına sebep olmuştur (McKenzie, 1972; Şengör ve Yılmaz, 1981). Böylelikle Neotetis Okyanusu Geç Kretase' de İzmir-Ankara-Erzincan Kenet Kuşağı boyunca kapanarak kuzeyde Sakarya kıtasını ve güneyinde Anadolu-Torid bloğu arasında tektonik bir dokanak haline gelmiştir. Bunun sonucunda Türkiye'de tektonik zonlar olmuştur. Batı Anadolu'da bu tektonik zonlar baskın olarak metamorfik birimlerden oluşmaktadır. Bitlis-Zagros kenet kuşağı boyunca gerçekleşen bu kapanma ile Türkiye'de neotektonik dönemi de başlamıştır (Şengör ve Yılmaz, 1981). Avrasya ve Afrika kıtalarının çarpışması ile sağ yönlü doğrultu atımlı Kuzey Anadolu Fay Zonu ile sol yönlü doğrultu atımlı Doğu Anadolu Fay Zon'ları oluşmuş bu fay zonları ile sınırlanan Anadolu levhacığı yaklaşık olarak 5 milyon yıldan bu yana batıya doğru kaçışını saatin tersi yönünde devam ettirmektedir (Şengör ve Yılmaz, 1981). Bu hareketler sonucunda Batı Anadolu'da genişleme tektoniği gelişmiştir ve metamorfik birimler Neojen yaşlı kömür içeren gölsel ve flüviyal çökeller ile volkanik/volkanoklastik kayalar içeren örtü birimleriyle üzerlenmektedir.

Çalışma alanının da içerisinde bulunduğu Anatolid-Torid Bloğu'nun kuzey kesimlerinde metamorfik birimler, Tavşanlı ve Afyon (Afyon-Bolkardağ veya Kütahya Bolkardağı kuşağı) zonlarında oluşmaktadır (Okay, 1984; Okay ve Tüysüz, 1999). Bununla beraber bu iki zon arasındaki sınırın nereden geçtiği ve Afyon Zonun isimlendirilmesi konusu uzmanlarınca hala tartışılmaktadır (Göncüoğlu, 2011; Kaya ve ark., 1995; Okay, 1984; Göncüoğlu ve ark., 2011; Tolluoğlu ve ark., 1997). Bu tez kapsamında incelenen Oysu grafit madenin bulunduğu bölge, birçok araştırmacı tarafından Afyon Zonu olarak isimlendirilen bölge içerisinde yer almaktadır (Candan ve ark., 2005; Okay, 1984; Okay ve ark., 1996; Pourteau ve ark., 2010). Afyon Zonu, çalışma alanında ağırlıklı olarak metasedimanter birimleri kapsamaktadır.

2.1.3.1. Afyon Metamorfikleri

Afyon Zonu stratigrafik olarak Prekambriyen yaşlı Pan-Afrikan temel ve onu üzerleyen Mesozoyik örtü istifini içermektedir (Candan ve ark., 2011). Barrovian tip amfibolit fasiyes metamorfizması gösteren Pan-Afrikan temel; granat-mika şistler, sodik amfibol

içeren metagabrolar ve lökokratik metagranit sokulumları içermektedir (Candan ve ark., 2005, 2011). Bu birim, uyumsuz olarak Geç Permiyen'den Erken Paleosen'e kadar uzanan bir metasedimanter istif tarafından üzerlenir (Candan ve ark., 2005; Okay, 1984). Bu örtü istifi, metakonglomeralarla başlayarak üstte doğru fillitlere geçiş yapar (tez kapsamında incelenen Oysu grafitlerinin bu fillitler içerisinde bulunduğu düşünülebilir). Mesozoyik örtü birimi, pasif kıta kenarı çökellerin düşük derece sıcaklık ve basınç koşullarında (yeşilist fasiyesi) metamorfizma geçirmiş birimlerden oluştuğu belirtilmiştir (Okay, 1984; Göncüoğlu ve ark., 2011; Tolluoğlu ve ark., 1997). Ancak, zon içerisinde Afyonkarahisar bölgesine doğru yüksek basınç-düşük sıcaklık (mavişist fasiyesi) ve orta basınç-yüksek sıcaklık (amfibolit fasiyesi) metamorfizması geçirmiş Mesozoyik birimlerin de varlığı belirtilmiştir (Candan ve ark., 2005; Kurt, 1996). Mesozoyik yaşlı birimler içerisinde metamorfizma şiddetinin istifin alt seviyelerinden üst seviyelere doğru çıkıldıkça azaldığı da rapor edilmiştir (Okay, 1984; Candan ve ark., 2005; Pourteau ve ark., 2010). Afyon Zonu'nun Pan-Afrikan temeli ve örtü istifi, Tavşanlı Zonu ait birimleri tarafından tektonik olarak üzerlenir (Candan ve ark., 2005). Afyon Zonu, araştırmacılar tarafından yaşlıdan gence doğru İscehisar Formasyonu, Kırıy Formasyonu, Şaphane Dağı Formasyonu, Budağan Formasyonu ve Kayı Formasyonu olarak ayrılanmıştır (Göncüoğlu ve ark., 2011; Elibol ve ark., 2018). Bununla beraber çalışma alanı ve yakın çevresinde daha önce tanımlanmış olan İscehisar, Şaphane, Kırıy ve Kayı Formasyonu'na ait birimlerin yüzlek verdiği rapor edilmiştir. Çalışma alanının bulunduğu Murat Dağı bölgesinde Senomaniyen'den genç ve Paleojen'den yaşlı yerleşim yaşına sahip Muratdağı Melanjı daha yaşlı birimler üzerine tektonik olarak gelmektedir (Bingöl, 1977).

2.1.3.2. İscehisar Formasyonu

Formasyonun tip kesiti çalışma alanı dışında Afyonkarahisar'ın İscehisar ilçesinde yer aldığı için İscehisar Formasyonu olarak adlandırılmıştır (Öcal ve ark., 2011). İscehisar Formasyonu ayrıca bölgede yapılan önceki çalışmalarda İscehisar Mermerleri olarak da isimlendirilmiştir (Metin ve ark., 1987). Formasyon, en altta sarımsı ve koyu gri renkte kuvarsit ve metaçakıltaşlarından başlayarak üste doğru kahverengimsi kuvarşist, kuvarsmuskovitşistler ile devam eder ve yer yer kalkşist ve mermer ara katlarından, en üst seviyeleri ise grimsi dolomitik kireçtaşları ile beyaz renkli kalın tabakalı mermerlerden oluşmaktadır (Elibol ve ark., 2018). İscehisar Formasyonu Afyon Zonu'nun en yaşlı

serisini oluşturmaktadır ve birimden yapılan paleontolojik çalışmalarda iz olarak bulunan fosil topluğunun varlığı dikkate alınarak birimin yaşının Geç Permiyen olabileceği rapor edilmiştir (Alan ve ark., 2018; Elibol ve ark., 2018).

2.1.3.3. Kıyır Formasyonu

Çalışma alanında yaygın olarak gözlemlenen ve tez kapsamında incelenen grafit ile grafitli şistleri içeren Kıyır Formasyonu ilk kez Özcan ve ark. (1989) tarafından isimlendirilmiştir. Formasyon çalışma alanında pembemsi gri renkli metaçakıllar ile başlamaktadır ve pembe, kahve renkli boz ve gri renkli kuvarsit, kuvarsit-fillitlere geçiş göstermektedir. Formasyonun en üst seviyeleri orta-kalın tabakalı siyah-gri renkli rekristalize dolomitik kireçtaşları, grafit ile şistlerden (kuvars-mika şist; klorit-muskovit şist, grafitli şist) oluşmaktadır (Şekil 2.6-2.10).

Elibol ve ark. (2018) tarafından formasyonun litolojik özelliklerine dikkate alarak metasedimanların oluşturan istifin altta karasal fasiyesten üste doğru gelgit düzlüğü ve sığ denizel koşullara geçtiğini düşünmektedir. Formasyon alt sınırı arazide yoğun bitki örtüsünden dolayı çalışma alanında gözlenmemekle beraber daha önceki çalışmalarda İncehisar Formasyonunu uyumsuz olarak üzerlediği rapor edilmiştir (Elibol ve ark., 2018). Kıyır Formasyonu içerisinde kireçtaşlarından herhangi bir paleontolojik veri elde edilememekle beraber, çalışma alanının dışında Kütahya civarında kireçtaşlarının eşleniklerinden Hovenella sp. ve Glomospirella sp. fosilleri tespit edilmiştir (Elibol ve ark., 2018). Bu fosillerin varlığı Kıyır Formasyonu'nun Erken-Orta Triyas yaşlı olabileceği işaret etmektedir. Bununla beraber Kıyır Formasyonu'nun eşleniği olan alt ve üst sleyt birimlerinde yapılan paleontolojik çalışmalar sonucunda tanımlanan konodont, alg ve foraminifer topluluklarına göre formasyonun yaşının Geç Triyas-Erken Jura (Liyas) olabileceğini işaret eder (Kaya ve ark., 1995). Diğer taraftan, Kıyır Formasyonu litolojik açıdan Kaya ve ark. (1995) tarafından Tavşanlı ile Afyon arasında yer alan alt ve üst sleyt birimleriyle de denştirilebilir. Buna ek olarak Kıyır Formasyonu daha önce



Şekil 2.6. Kıyır Formasyonu içerisindeki grafit içerikli cevher zonlarının görünüşleri (bakış yönü güneybatı-kuzeydoğu yönüne).



Şekil 2.7. Kıyır Formasyonu içerisindeki grafit ocağının uzaktan görünümü (bakış yönü kuzeybatı- güneydoğu yönüne).

açıklandığı gibi Bingöl (1977) tarafından Murat Dağı civarında Aşağı Belova Formasyonu'na karşılık gelmektedir. Bu formasyonda elde edilen paleontolojik veriler ışığında Kıyır Formasyonu'nun yaşının Orta-Geç Jura'ya kadar uzanabileceği düşünülebilir.



Şekil 2.8. Kıyır Formasyonu'nda gözlemlenen siyah-gri renkli rekrystalize kireçtaşları ve ikincil karbonat oluşumlarının kıvrım ve foliasyonlar içerisinde görünüşleri.



Şekil 2.9. Kıyır Formasyonu içerisindeki grafitler ve grafitli zonda görülen fay zonları (bakış yönü kuzeye doğru).



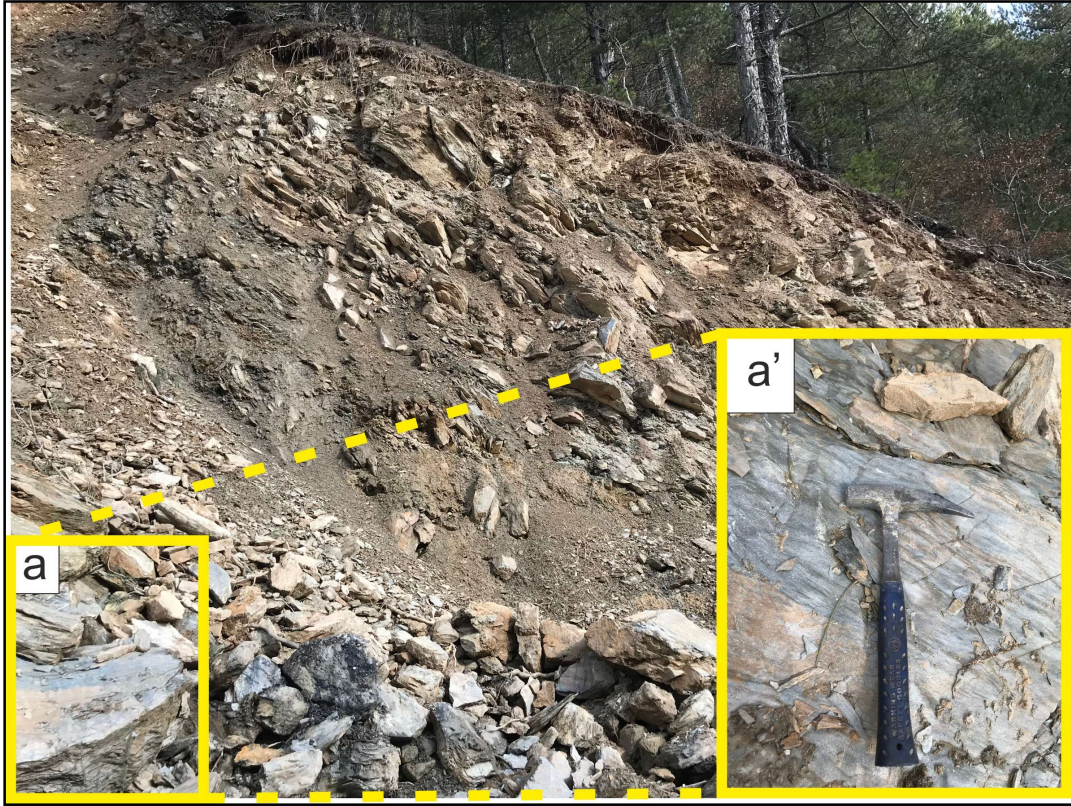
Şekil 2.10. Kıyır Kormasyonu içerisinde gözlemlenen siyah-gri renkli rekristalize kireçtaşları ve ikincil karbonat oluşumlarının görünümü.

2.1.3.4. Şaphanedağı Formasyonu

Şaphane Dağı Formasyonu ilk kez Günay ve ark. (1986) tarafından tanımlanmış olup Şaphane Dağı Kireçtaşı olarak da adlandırılmıştır. Formasyon çalışma alanında gri siyahımsı renkte ve orta- kalın tabakalar şeklinde rekristalize kireçtaşları ile rekristalize dolomitik kireçtaşlarından oluşmaktadır (Elibol ve ark., 2018). Formasyon gri siyah renk ile dikkate çekmektedir. Şaphane Dağı Formasyonu, Kıyır Formasyonu üzerine uyumlu olarak gelmektedir ve birimin ortalama kalınlığı yaklaşık 250-300 m civarındadır. Çalışma alanında daha önce yapılan paleontolojik çalışmalardan elde edilen fosil topluluklarına göre formasyonun yaşının Orta-Geç Triyas yaşlı olduğunu işaret etmektedir (Alan ve ark., 2018; Özcan ve ark., 1989). Bununla beraber Şaphane Formasyonu'nun Kıyır Formasyonu üzerine uyumlu gelmesi ve rekristalize dolomitik kireçtaşlarından oluşması, daha önce açıklandığı gibi, Bingöl (1977) tarafından Aşağı Belova Formasyonu'nun Çiçeklikaya dolomitik kireçtaşı üyesinin eşdeğeri olabileceğini düşündürmektedir. Bu durum Şaphanedağı Formasyonu'nun Orta-Geç Triyas'tan Orta-Geç Jura'ya kadar uzanabileceğini gösterebilir.

2.1.3.5. Budağan Formasyonu

Budağan Formasyonu ilk olarak Kaya (1972) tarafından isimlendirilmiştir. Formasyon ayrıca Budağan Kireçtaşı olarak da isimlendirilmiştir (Akdeniz ve Konak, 1979). Budağan Formasyonu, en altta pembemsi-gri renklerinde metaçakıltası seviyeleri ile başlayıp üste doğru rekristalize kireçtaşlarına geçiş gösterir. Üst seviyelere doğru ise yer yer füme renkli dolomitik kireçtaşı (Şekil 2.11) ve nodüler ve tabakalı çörtlü kireçtaşları seviyelerine geçiş göstermektedir (Elibol ve ark., 2018). Formasyon içerisindeki kireçtaşlarında tanımlanan rudist ve foriminifer topluluklarına göre formasyonun yaşı Geç Kampaniyen-Erken Mestrihtiyen olduğu rapor edilmiştir (Özcan ve ark., 1980).



Şekil 2.11. Oysu grafit sahasının kuzeyinde bulunan dolomitik kireçtaşlı birimler.

2.1.3.6. Kayı Formasyonu

Formasyon, ilk kez Alan ve ark. (2011) tarafından adlandırılmıştır. Formasyon temelde gri, yeşil, bej renkte kalkıştiller ile başlayıp üste doğru yeşil, kahvemsi yeşil renkli serizit-klorit şistler, fillat, metakumtaşı, metaçakıltası, metaçamurtaşlarına geçmektedir. Formasyon içerisinde yer yer grimsi beyaz renkli kalın tabakalı mermerler ile ofiyolit,

volkanik kayalar, rekristalize kireçtaşı ve çörtlü kireçtaşı parçaları yer almaktadır (Elibol ve ark., 2018). Çalışma alanında formasyonda yapılmış paleontolojik veri bulunmamakla beraber çalışma alanının dışında Kayı Formasyonu'nun devamı olan birimlerden tanımlanan nanoplankton fosil içeriğine göre Geç Kretase yaşı verilmiştir (Elibol ve ark., 2018). Bununla beraber araştırmacının litolojik ve paleontolojik verileri dikkate alındığında (örn. istif içeriğindeki ofiyolitler) Kayı Formasyonu adlandırdığı birimlerin Afyon Zonu'nda ziyade tektonik olarak üzerleyen Muratdağı melanjına eşdeğer olması daha olasıdır. Ancak ilgili konu tez kapsamı dışında olup daha sonraki çalışmalarla ayrıntılı incelenmesinde yarar vardır.

2.1.3.7. Muratdağı Melanjı

Melanj ilk olarak Bingöl (1977) tarafından adlandırılmış olup birim ultramafikler, spilitleler, tüfler, çörtlü kireçtaşları ve şist-kuvarsit-mermer bloklarından oluşur. Araştırmacı tarafından çalışma alanı dışından alınan pembe renkli çörtlü kireçtaşlarında tespit edilen foraminifer verisine göre melanjın yerleşim yaşı Senominyen'den genç ve Paleojen'den daha yaşlı olduğu not edilmiştir.

2.1.3.8. Senozoyik Örtü Birimleri

Çalışma alanında Afyon Zonuna ait birimler Neojen ve Kuvarterner yaşlı birimler tarafından uyumsuz olarak örtülmektedir. Neojen yaşlı örtü formasyonları ağırlıklı olarak gösel ve flüviyal çökellerden oluşmakla beraber Batı Anadolu'daki yaygın Neojen volkanizmasına uyumlu olarak volkanik katkılar da mevcuttur. Neojen yaşlı birimler, uyumsuz olarak yamaç molozu ve alüvyonlar ile örtülmektedir. Ancak, çalışma alanında bazı noktalarda traverten oluşumları da yer almaktadır.

Kızılıbük Formasyonu:

Formasyon, ilk olarak Akdeniz ve Konak (1979) tarafından Kızılıbük Formasyonu olarak tanımlanmıştır. Çalışma alanında geniş yayılım sunmamakla beraber örtü formasyonun başlangıcıdır ve Afyon Zonuna ait birimleri uyumsuz olarak üzerlemektedir. Formasyon, altta kumtaşları ile başlayarak kumtaşı-siltaşı-çamurtaşı ardalanması şeklinde devam etmektedir. Üst kesimlerde ise fosilli laminanlı killi kireçtaşı-marn geçiş yapmaktadır.

Formasyon içerisinde ayrıca yer yer kömür mercekleri ve ince tuf/tüfit seviyelerinin varlığı rapor edilmiştir (Elibol ve ark., 2018). Çalışma alanında kireçtaşları içerisinde gözlenen gastropod fosilleri tatlı su koşullarını işaret edebilmekle beraber formasyona ait detaylı paleontolojik veriler mevcut değildir. Ancak, çalışma alanı dışında formasyonun yanal geçiş sunduğu volkanik kayalardan elde edilen radyometrik yaş verisi göz önüne alınarak Erken Miyosen yaşlı olabileceği düşünülmektedir (Helvacı, 2015; Ersoy ve ark., 2011). Bu formasyonun litolojik özellikleri, flüviyal koşullarda başlayarak gölsel koşullarda çökeldiğini işaret edebilir. Bu formasyonun kalınlığı yaklaşık 450m civarındadır (Elibol ve ark., 2018).

Hisarcık Formasyonu:

Akdeniz ve Konak (1979) tarafından ilk kez Hisarcık Formasyonu olarak tanımlanmıştır. Formasyon kiltası, silttaşı, kumtaşı ve kireçtaşlarından oluşmaktadır ve ayrıca formasyon içerisinde ince tuf/tüfit seviyeleri de rapor edilmiştir (Elibol ve ark., 2018). Çalışma alanında birim içerisinde herhangi yaş verisi rapor edilmemekle beraber, çalışma alanının yakınında formasyonun eşleniği olabilecek Kırantarla Formasyonu'ndan elde edilen palinomorf topluluklarına göre formasyonun Orta Miyosen yaşlı olabileceği düşünülebilir (Bingöl, 1977). Ayrıca, bu veriyi destekler şekilde formasyonun çalışma alanı dışında yanal geçiş yaptığı volkanitlerden alınan radyometrik yaş verisi de Orta Miyosen yaşını işaret etmektedir (Helvacı, 2015; Ersoy ve ark., 2011). Bu formasyonun kalınlığı yaklaşık 150m civarındadır (Elibol ve ark., 2018).

Emet Formasyonu:

Emet Formasyonu, çalışma alanında en geniş yayılım sunan örtü formasyonudur ve ağırlıklı olarak kireçtaşları ile ince marn seviyelerinden oluşmaktadır. Formasyon içerisindeki kireçtaşlarından yaygın olarak tatlı su koşullarını işaret eden gastropod fosilleri rapor edilmekle beraber herhangi bir verisi rapor edilmemiştir (Elibol ve ark., 2018). Ancak üzerlediği diğer örtü formasyonlarıyla olan stratigrafik konumu dikkate alındığı Emet Formasyonu'nun yaşının Orta-Üst Miyosen olabileceği düşünülebilir. Bu formasyonun görünür kalınlığı yaklaşık 200m civarındadır (Elibol ve ark., 2018)

Toklargölu Formasyonu:

Formasyon, alışma alanında dar bir yayılım sunmaktadır ve ağırlıklı olarak konglomera-kumtaşı-kiltaşı ar dalanmasından oluşmaktadır. Formasyona ait herhangi yaş verisi rapor edilmemekle beraber Toklargölu Formasyonu'nun Emet Formasyonu'nu uyumsuz olarak gelmesi dikkate alındığı stratigrafik olarak formasyonun Pliyosen olduğu düşünölebilir. Bu formasyonun görünür kalınlığı yaklaşık 30m civarındadır (Elibol ve ark., 2018)

Kuvaterner Alüvyon/Yamaç Molozu/Traverten:

Çalışma alanında Kuvaterner birimler daha önceki çalışmalar eski ve yeni alüvyon olarak ayrılmıştır (Akdeniz ve Konak, 1979). Sahada ayrıca yaygın olarak yamaç molozu ve dere hatları boyunca çakıl, kum ve çamur'dan oluşan akarsu çökelleri gözlenmiştir. Bu birimlere ek olarak çalışma alanı yakınlarında dar bir alanda yayılım sunan traverten oluşumları da rapor edilmiştir (Elibol ve ark., 2018).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması, saha (örnekleme) ve laboratuvar çalışması olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

3.1. Örnekleme Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında, Oysu grafit sahasında yapılan 10 adet sondajdan, işletilen grafit ocağından iki adet grafit örneği (GR2019 ve GR2020), bu iki örneğin laboratuvarında %10HCl ile muamele edilmiş kısmından ve Karabacak Madencilik A.Ş. tarafından örnekleme yapılan bazı sondajlardan %35 HCl asit kullanılarak hazırlanan liçlenmiş ve konsantre örnekler olmak üzere tez kapsamında toplam 123 adet örnek alınmıştır (Çizelge 3.1). Ayrıca tez kapsamında bilgi birikimi elde etmek amacıyla tipik antrasit ve grafit örnekleri (Norveç antrasiti, Madagaskar grafiti, Brezilya grafiti, Kastamonu grafiti ve sentetik grafit) de temin edilmiştir. Örnekleme yapılan sondajlarda grafit içeren zonun kalınlığı 50 metreye kadar ulaşmaktadır. Grafit örnekleri siyah renkli olup yer yer mat yüzeyler içermekle beraber genellikle parlak yağimsı bir görüntü sunmaktadır ve eli boyamaktadır. Sondaj örneklerinde gözlenmemekle beraber açık işletmede saha çalışmaları sırasında grafitli seviyelerde ikincil karbonat dolguları da gözlenmiştir (Şekil 2.9). Grafit örneklerine ek olarak sondaj karotlarından petrografik açıdan inceleme yapmak amacıyla 4 adet tavan-tabantaşı (yankayaç) örneği de alınmıştır.

3.2. Laboratuvar Çalışmaları

Örnekleme çalışmalarını takiben Oysu grafit sahasından alınan ve temin edilen örnekler Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Kömür Teknolojisi Laboratuvarına getirilmiştir. Tez çalışması kapsamından alınan örnekler ilk olarak analizlerde kullanılmak amacıyla kırma-öğütme-eleme gibi gerekli hazırlık aşamalarından geçirilmiştir. Bu aşamayı takiben tez çalışmasının amacına uygun olarak seçilen grafit örneklerinde sırasıyla kaba kimyasal, elementer, mineralojik (XRD-TK, XRD-KF, SEM-EDS ve illit kristalinite), petrografik (vitrit yansıma), mikro-Raman spektroskopisi ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1). Grafit örneklemesine ek olarak alınan dört adet örneğin tavan-tabantaşı (yankayaç) örneklerinde ise ince kesitler hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1 Tez kapsamında alınan örnekler ve örneklere uygulanan analiz yöntemleri.

Sondaj/Örnek Adı	Örnek No	Yuzeyden Derinlik		Gelen Numunedeki Kimyasal (Proximate) Analizler, %				Elementer analizler Karbon ve Kükürt	XRD		SEM-EDS	Petrografik Gözlem	Petrografik Analiz	Mikro-Raman	FTIR
		Giriş (m)	Çıkış (m)	Nem	Kül	Uçucu Madde	Bağlı Karbon		XRD-TK	XRD-KF					
Norveç antrasiti	NOR											+			
Madagaskar grafiti	MG								+			+			
Brezilya grafiti	BR								+			+			
Kastamonu grafiti	KG								+			+			
Sentetik grafit	SG											+			
SK-2015/2	CS-01	10,9	11,2	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-02	13,0	13,5	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-03	13,5	14,0	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-04	14,0	14,5	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-05	19,6	20,0	+	+	+	+	+	+			+	+	+	
	CS-06	25,0	26,0	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-07	26,0	27,0	+	+	+	+	+	+		+	+	+		
	CS-08	27,0	28,0	+	+	+	+	+	+		+	+	+		
	CS-09	28,0	28,4	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-10	28,4	29,0	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-11	29,0	30,0	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-12	33,5	34,3	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-13	34,3	34,9	+	+	+	+	+	+		+	+	+		
	CS-14	34,9	35,6	+	+	+	+	+	+			+	+		
	CS-15	35,6	36,6	+	+	+	+	+	+		+	+	+		
	CS-16	36,6	37,6	+	+	+	+	+	+		+	+	+		
	CS-17	37,6	38,6	+	+	+	+	+	+		+	+	+		
	CS-19	39,5	40,5	+	+	+	+	+	+			+	+		
	SK-06	SN-01	9,3	10,3	+	+	+	+	+	+	+				
SN-02		10,3	11,3	+	+	+	+	+	+	+					
SN-03		11,4	12,3	+	+	+	+	+	+						
SN-04		12,3	13,2	+	+	+	+	+	+	+					
SN-05		13,2	13,9	+	+	+	+	+	+						
SN-06		14,0	15,0	+	+	+	+	+	+						
SN-07		20,0	21,0	+	+	+	+	+	+	+					
SN-08		21,0	21,8	+	+	+	+	+	+						
SN-09		21,8	22,8	+	+	+	+	+	+						
SN-10		23,4	24,0	+	+	+	+	+	+	+					
SN-11		24,9	25,9	+	+	+	+	+	+						
SN-12		25,9	26,9	+	+	+	+	+	+						
SN-13		26,9	27,9	+	+	+	+	+	+	+					
SN-14		27,9	28,9	+	+	+	+	+	+	+					
SN-15		28,9	29,9	+	+	+	+	+	+	+	+				
SN-16		29,9	30,9	+	+	+	+	+	+	+					
SN-17		30,9	31,5	+	+	+	+	+	+						
SN-18		31,5	32,2	+	+	+	+	+	+	+					
SN-19		32,2	33,0	+	+	+	+	+	+						
SN-20		33,0	34,0	+	+	+	+	+	+						
SN-21		34,0	35,0	+	+	+	+	+	+	+					
SN-22		35,0	35,7	+	+	+	+	+	+						
SN-23		35,7	36,7	+	+	+	+	+	+	+					
SN-24		36,7	37,7	+	+	+	+	+	+	+					
SN-25		37,7	38,7	+	+	+	+	+	+	+					
SN-26		38,7	39,7	+	+	+	+	+	+	+					
SN-27		39,7	40,7	+	+	+	+	+	+	+					
SN-28		40,7	41,5	+	+	+	+	+	+	+	+				
SN-29		41,5	42,3	+	+	+	+	+	+	+	+				
SN-30		42,3	42,9	+	+	+	+	+	+	+					
SN-31		42,9	43,9	+	+	+	+	+	+	+					
SN-32		43,9	44,9	+	+	+	+	+	+						
SN-33	44,9	45,3	+	+	+	+	+	+							
SN-34	45,3	46,0	+	+	+	+	+	+	+	+					
SN-35	46,0	46,5	+	+	+	+	+	+							
SN-36	46,5	47,2	+	+	+	+	+	+							
SN-37	47,2	47,6	+	+	+	+	+	+	+						
SN-38	47,6	48,6	+	+	+	+	+	+							
SN-39	48,6	49,4	+	+	+	+	+	+							
SN-40	49,4	50,4	+	+	+	+	+	+	+	+					
SN-41	50,4	51,4	+	+	+	+	+	+							
SN-42	51,4	52,4	+	+	+	+	+	+							
SN-43	52,4	53,0	+	+	+	+	+	+	+	+					
SN-44	53,0	53,7	+	+	+	+	+	+							
SN-45	53,7	54,5	+	+	+	+	+	+							
SN-46	54,5	55,0	+	+	+	+	+	+	+	+					
SN-47	55,0	56,0	+	+	+	+	+	+							
SN-48	56,0	57,0	+	+	+	+	+	+							
SN-49	57,0	57,5	+	+	+	+	+	+	+	+					
SN-50	57,5	58,3	+	+	+	+	+	+							
SN-51	58,3	59,3	+	+	+	+	+	+							
SN-52	59,3	60,0	+	+	+	+	+	+	+						

Çizelge 3.1 (devam ediyor).

Sondaj/Örnek Adı	Örnek No	Yuzeyden Derinlik		Gelen Numunede Kimyasal (Proximate) Analizler, %				Elementer analizler Karbon ve Kükürt	XRD		SEM-EDS	Petrografik Gözlem	Petrografik Analiz	Mikro-Raman	FTIR
		Giriş (m)	Çıkış (m)	Nem	Kul	Uçucu Madde	Bağlı Karbon		XRD-TK	XRD-KF					
SK-04/CS-04	GR-1	21,8	22,5					+	+		+	+			
SK-04/CS-05	GR-2	22,5	22,9					+	+			+			
SK-12/CS-05	GR-3	11,7	12,4					+	+			+			
SK-14/CS-23	GR-4	33,2	33,9					+	+			+			
SK-16/CS-12	GR-5	33,5	34,5					+	+			+			
SK-07/CS-28	GR-6	35,8	36,7					+	+			+			
SK-02/CS-07	GR-7	31,0	31,5					+	+			+			
SK-30/CS-07	GR-8	13,0	14,0					+	+			+			
SK-29/CS-03	GR-9	5,4	6,4					+	+			+			
SK-29/CS-16	GR-10	19,5	20,2					+	+		+	+			
SK-2015/2/CS-03	GR-11	13,0	14,5					+	+						
Grafit	Şistoziteye dik											+	+		
Grafit	Şistoziteye paralel											+	+		
Grafit ocak örneği	GR2019			+	+	+	+				+	+		+	+
Liç kalıntısı	GR2019-HCl														+
Grafit ocak örneği	GR2020			+	+	+	+					+		+	+
Liç kalıntısı	GR2020-HCl														+
%35'lik HCl çözeltisi ile laboratuvarında firma tarafından incelenmiş (Liç) örneklerin kalıntıları															
SK-04/CS-04	GRHCL-1 (Orj. GR-2)							+	+						
SK-04/CS-05	GRHCL-2 (Orj. GR-4)							+	+						
SK-12/CS-05	GRHCL-3 (Orj. GR-8)							+	+						
SK-14/CS-23	GRHCL-4 (Orj. GR-6)							+	+						
SK-16/CS-12	GRHCL-5 (Orj. GR-9)							+	+						
SK-07/CS-28	GRHCL-6 (Orj. GR-1)							+	+						
SK-02/CS-07	GRHCL-7 (Orj. GR-11)							+	+						
SK-30/CS-07	GRHCL-8 (Orj. GR-10)							+	+						
SK-29/CS-03	GRHCL-9 (Orj. GR-3)							+	+						
SK-29/CS-16	GRHCL-10 (Orj. GR-5)							+	+						
SK-2015/2/CS-03	GRHCL-11 (Orj. GR-7)							+	+						
Vardiye B.M-1															
	Liç-1			+	+	+	+	+	+						
	Liç1-1			+	+	+	+	+	+						
	Liç1-2			+	+	+	+	+	+						
	Liç1-3			+	+	+	+	+	+						
Vardiye B.M-2															
	Liç-2			+	+	+	+	+	+						
	Liç2-1			+	+	+	+	+	+						
	Liç2-2			+	+	+	+	+	+						
	Liç2-3			+	+	+	+	+	+						
Vardiye B.M-3															
	Liç3			+	+	+	+	+	+						
	Liç3-1			+	+	+	+	+	+						
	Liç3-2			+	+	+	+	+	+						
	29.7.2016 Vardiya B.M								+						
C	30.7.2016 Vardiya B.M								+						
F	08.08.2016 Vardiya B.M								+						
G	09.08.2016 Vardiya B.M								+						
H	10.08.2016 Vardiya B.M								+						
	19.07.2016 Vardiya KONS.								+						
	25.07.2016 Vardiya KONS.								+		+				
E	29.7.2016 Vardiya KONS.								+						
D	30.7.2016 Vardiya KONS.								+						
I	08.08.2016 Vardiya KONS.								+						
J	09.08.2016 Vardiya KONS.								+						
K	10.08.2016 Vardiya KONS.								+						
Tophm	124			86	86	86	86	118	67	12	9	33	20	3	4

3.2.1. Örnek Hazırlama

Örnekleme çalışmalarına takiben Oysu grafit sahasından alınan örnekler ilk olarak jeolog çekici kullanarak kırılmıştır. Agat öğütücü kullanılarak ilk olarak 1 mm'nin altına indirilen grafit örnekleri, yarılanarak bir yarısı petrografik ve analizler için ayırılmıştır. Yarılan örneklerin diğer yarısı ise kaba kimyasal, elementer, XRD ve FTIR analizlerinde kullanılmak amacıyla agat havanda toz haline (<250 µm) getirilmiştir. Üstten aydınlatmalı mikroskopta petrografik, mikro-Raman ve SEM-EDS ölçümleri için parlatma briketleri/blokları hazırlanmıştır.

3.2.2. Kaba Kimyasal ve Elementer Analizler

Öğütülmüş grafit örneklerinin havada kuru bazda nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon (bağlı karbon) değerlerinin belirlenmesi amacıyla kaba kimyasal analizler yapılmıştır. Bu değerler (sabit karbon hariç) ASTM D3174 (2012), D3175 (2017) ve D3302 (2017) standartları esas alınarak H.Ü. Kömür Teknolojisi Laboratuvarında bulunan LECO TGA-601 cihazıyla ölçülmüştür. Sabit karbon (bağlı karbon) değeri nem, kül ve uçucu madde içeriklerinin 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Tez kapsamında incelenen grafit örneklerinin elementer analizleri, Grafit örneklerinin %toplam C ve %toplam S değerleri, aynı laboratuvarında bulunan LECO SC-144DR cihazı yardımıyla ASTM D4239 (2017) standardı esas alınarak belirlenmiştir. Ayrıca, seçili az sayıda örnekte H ve N içeriklerinin olup olmadığını test etmek amacıyla aynı laboratuvarında bulunan LECO TruSpec CHNS cihazı yardımıyla ASTM D5373 (2016) standardına göre test edilmiştir. Ancak analizlerde H ve N analiz sonuçları, dedeksiyon limitinin altında olduğu için bir sonuç elde edilememiştir.

3.2.3. Mineralojik Analizler

Tez kapsamında seçili örneklerin mineralojik bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla seçilen altmış yedi örneğin X-ışınları toz difraktogramları (XRD-TK) çekilmiştir. Alınan örneklerden seçilen ve XRD-TK diayagramlarında belirgin kil mineralleri görülen örneklerden seçilen 12 örneğin kil fraksiyonları ayrılmıştır. Kil fraksiyonu (XRD-KF) analizi, XRD-TK difraktogramları dikkate alınarak SK-06 sondajından alınan 12 örnekte (SN-01, -02, -04, -13, -15, -28, -29, -34, -40, -43, -46 ve -49) yapılmıştır. Kil

fraksiyonlarının (XRD-KF) ayrılmasında ve XRD-KF çekimlerinde Gündoğdu ve Yılmaz (1984)'de verilen yöntem esas alınmıştır. Kil fraksiyonları üzerinde, daha sonra ayrıntılı açıklandığı gibi, illit kristalinite ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. İllit kristalinite ölçümlerinde Jaboyedoff ve ark. (2001)'de verilen bilgilerden de yararlanılmıştır.

Oysu grafit sahasından alınan grafit örneklerinin mineralojik içeriklerini belirlemek amacıyla örneklerin H.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü XRD Laboratuvarı'nda kurulu olan Rigaku marka D/MAX 2200 PC ve Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Laboratuvarında kurulu olan Bruker marka D8 cihazları yardımıyla X-ışınları toz difraktogram çekimleri gerçekleştirilmiştir. XRD çekimleri, Cu-tüp kullanılarak 2-50° (bazı örneklerde 2-70°) arasında 0.02° adımlı ve 2°/dakika hızla çekilmiştir. XRD çekimlerini takiben örneklerde tespit edilen kil minerallerinin detaylı olarak tespit edilebilmesi için kil fraksiyonu analizi gerçekleştirilmiştir. Kil fraksiyonu sonuçlarına göre incelenen örneklerdeki illitlerin Kübler indeksi 10 Å'daki yarı pik yüksekliğindeki genişliğinden $\Delta^2\Theta$ olarak ve kesinlik oranları illitin 10.5 Å ve 10 Å pik yüksekliklerinin oranlarından Kübler (1973)'e göre hesaplanmıştır.

Tez kapsamında XRD-TK ve XRD-KF analizlerini takiben incelenen örneklerde gerek XRD yardımıyla tanımlanan minerallerin kimyasal bileşimini öğrenmek gerekse mikron boyutundaki minerallerin varlığını incelemek amacıyla 9 adet grafit örneği seçilmiştir. Alınan örneklerden SEM-EDS analizi için SK 2015/2 nolu sondajdan altı örnek (CS-07, -08, -13, -15, -16, -17), SK-04 nolu sondajdan bir (CS-04 (GR-1)), SK-29 nolu sondajdan bir (CS-16 (GR-10)) ve grafit ocağından alınan bir örnek (GR2019) değerlendirilmiştir (Çizelge 3.1). SEM-EDS çalışmasında organik petrografi incelemeleri için hazırlanan parlatma briketleri kullanılmıştır. SEM-EDS analizleri sırasında H.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Carl Zeiss EVO-50 EP model ve MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri Laboratuvarında bulunan Quanta 400 MK2 marka cihaz kullanılmıştır.

3.2.4. Petrografik Analizler

Tez kapsamında yapılan petrografik analizler, organik petrografi ve kayaç örneklerinde yapılan analizler olmak üzere aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Organik Petrografi:

Organik petrografi çalışmalarında genelde sondajlardan alınan 33 adet grafit örneğinin parlatma briketleri hazırlanmıştır (Çizelge 3.1). Grafitçe zengin örneklerden seçilen 20 örnekte organik petrografi analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1). Petrografik analizlerde kullanılmak üzere parlatma briketleri/blokları, ISO 7404-2 (2009) standartlarına uygun şekilde, 30 mm çapındaki polipropilen kalıplarda EpoFix marka reçine kullanılarak soğuk kalıplama metodu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan parlatma blokları, H.Ü. Kömür Teknolojisi Laboratuvarındaki gereçlerle parlatılmıştır. Parlatma sırasında grafit örneklerinin parlatma keçelerini yoğun olarak boyamasından dolayı zorluklar yaşanmış ve her aşamada parlatma keçeleri titizlikle temizlenmiştir. Parlatılan örneklerdeki organik/karbonlu maddenin optik özellikleri, Leica DM4000M üstten aydınlatmalı kömür/organik petrografi mikroskobunda incelenmiştir. İncelenen örneklerin vitrinit yansıtmaları ISO 7405 (2009) standardına göre ölçülmüştür. Örneklerdeki organik maddenin anizotropik özelliklerini belirlemek amacıyla görünür maksimum (%R'mak) ve minimum (%R'min) değerlerini belirlemek amacıyla 45°'lik polarizatör kullanılmıştır. Ölçümler sırasında kalibrasyon için yansıtma değerleri safir (0,596), stronsiyum-titanat (5,4) ve silisyumkarbür (7,47) olan standartlar kullanılmıştır. Ölçümler sırasında hem görünür maksimum (%R'mak) hem de görünür minimum (%R'min) yansıtmaları ölçülmüştür. Ölçümler sırasında hem %R'mak ve %R'min değerlerinin aynı anda ölçülebilmesi için mikroskop farklı standartlar kullanılarak çok noktalı olarak kalibre edilmiştir. Kalibrasyon işlemleri her yarım saate ve her örnek kontrol edilmiştir. Tez kapsamında görünür %R'mak ve %R'min değerlerine ilave olarak Stach ve ark. (1982) ve Kilby (1991)'de verilen bilgiler doğrultusunda gerçek %Rmak ve %Rmin değerlerinin ölçülmesi için bir adet örnek grafit işletmesinden özel olarak alınmış ve bu örnekte şistoziteye dik ve paralel olmak üzere iki adet parlatma bloğu hazırlanmıştır (Çizelge 3.1). Ancak bu yönlü örneklerin yoğun breşik olmasından dolayı gerçek %Rmak ve %Rmin ölçümleri yapılamıştır. Bu nedenle tez çalışmasında görünür maksimum ve görünür minimum ölçümler esas alınmıştır.

Tez kapsamında vitirinit yansıtmalarıyla pik kömürleşme/metamorfizma sıcaklıklarının tahmin edilmesi amacıyla Barker ve Pawlewicz (1994) tarafından aşağıda önerilen normal gömülme koşullarında yavaş ısıtma (1) ve hızlı ısıtma koşulları (2) için verilen formüller kullanılarak pik sıcaklıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca tez kapsamında Balıdikay ve ark. (2018)'de verilen formüller (3 ve 4) yardımıyla yapılan mikro-Raman ölçümlerinde D₁ ve G band pozisyonları ile D₁ ve G bantlarının intensite oranlarından yararlanılarak random (rastgele) yansıtma değeri (%RmcRo) de tahmin edilmeye çalışılmıştır. Tez kapsamında 20 örnekte ölçülen görünür maksimum ve minimum değerlerden Kilby (1998 ve 2001) tarafından verilen formül (5) kullanılarak random (rastgele; %vRo) yansıtma değeri de hesaplanmıştır. Hesaplanan random yansıtma değerleri, pik metamorfizma sıcaklıklarının tahmin edilmesinde kullanılmıştır. Ayrıca örneklerden ölçülen %R'mak değerleri, illit kristalitesi değerleriyle hesaplanan Kübler indeksi-vitrinit yansıtma grafiği kullanılarak incelenen örneklerin metamorfizma derecesinin belirlenmesine de çalışılmıştır.

$$T_{\text{pik gömülme}} (^{\circ}\text{C}) = [\ln vR_0 + 1,68]/0,0124 \quad (1)$$

$$T_{\text{pik hidrotermal}} (^{\circ}\text{C}) = [\ln vR_0 + 1,19]/0,00782 \quad (2)$$

$$\%RmcRo \equiv vR_0 \text{ eq}\% = 0,0537 * (\omega G - \omega D_1) - 11,21 \quad (3)$$

$$\%RmcRo \equiv vR_0 \text{ eq}\% = 1,1659 * (R_1; I_{D_1}/I_G) + 2,7588 \quad (4)$$

$$\%vRo = \sqrt{\%vR'_{\text{mak}} * \%vR'_{\text{min}}} \quad (5)$$

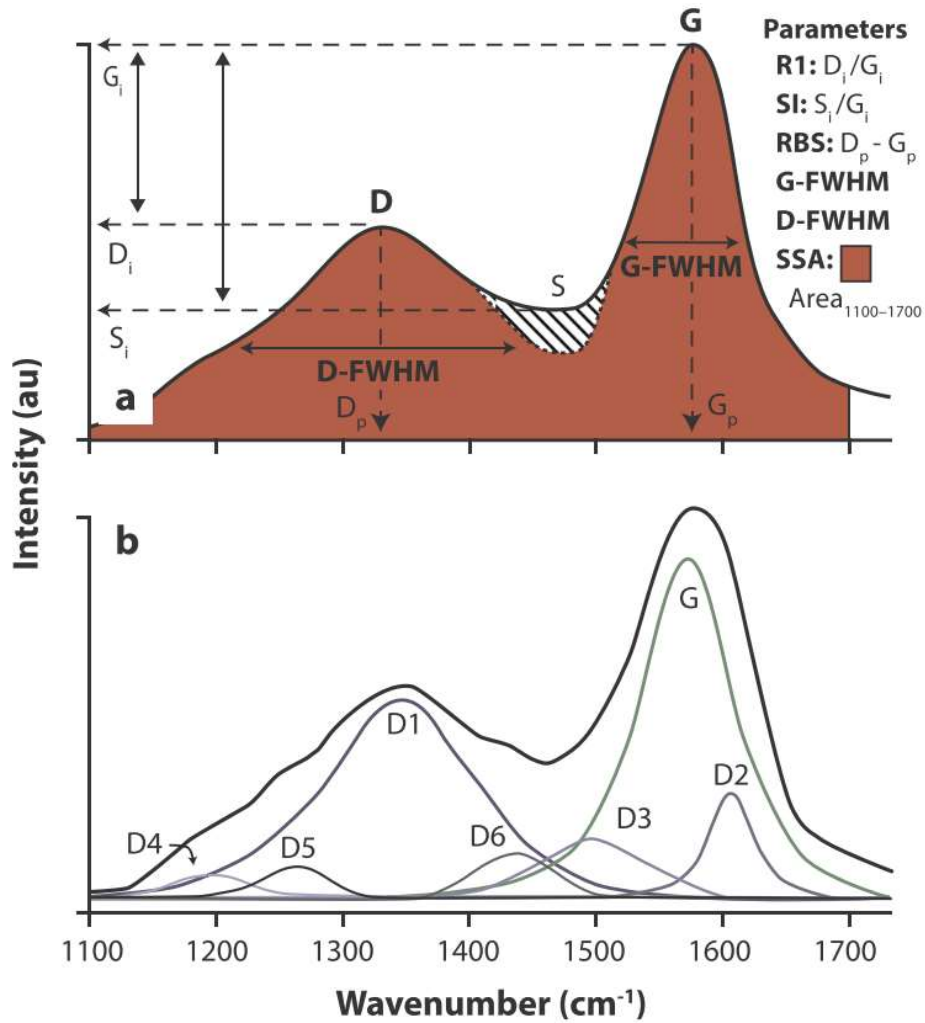
Tavan-tabantaşı (yankayaç) örneklerinden yapılan petrografik analizler:

Sondaj karotlarından alınan dört adet tavan-tabantaşı (yankayaç) örneklerinin petrografik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla örneklerden ince kesitler standart kesit hazırlama teknikleri uygulanarak MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Laboratuvarında hazırlanmıştır. Hazırlanan ince kesitler alttan aydınlatmalı Leica DMLP polarizan mikroskobu kullanılarak ilgili laboratuvarında incelenmiştir.

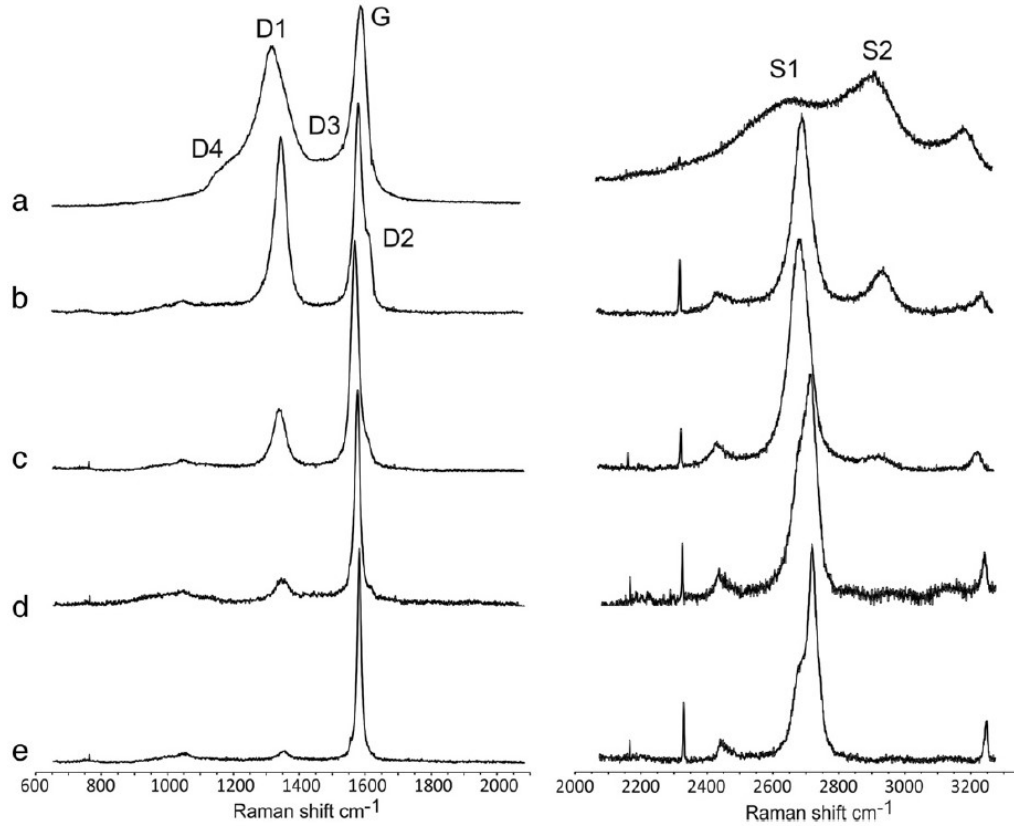
Mikro-Raman spektroskopisi:

Semi-grafitin gerçek anlamda tanımlanması için TEM analizlerinin yapılması önerilmektedir (Kwiecińska ve ark., 2010), Buna karşın bazı araştırmacılar (örneğin Beyssac ve ark., 2002a, 2002b; Aoya ve ark., 2010; Lahfid ve ark., 2010) Raman spektroskopisinin organik maddenin bölgesel meramorfizma sırasındaki evrimini değerlendirmede yararlı olduğu açıklanmıştır. Bu nedenle son zamanlarda yapılan pek çok çalışmada organik maddenin Raman spektroskopisi (RSCM), post-tektonik-termal süreçlerin araştırılmasında kullanılmaktadır (Rantitsch ve ark.,2016). Tez kapsamında olanaksızlar nedeniyle TEM analizleri yapılmamıştır. Ancak, “Konfokal Raman Spektroskopisi (CRS)” çalışmaları seçilen 9 adet örnek, Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde (YEBİM) ve bir adet (GR-2020) parlatma briketi Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi’nde (UNAM) mikro-Raman spektraları çekilmiştir. Bu spektraların deconvolütlerinin oluşturulmasında yaşanan bilgisayar programı lisans sorunları nedeniyle tez kapsamında değerlendirilmemiştir. Diğer taraftan, üç adet grafit parlatma briketi (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) üzerinde ayrıntılı mikro-Raman ölçümleri, konunun uzmanlarından olan Dr. Bruno Valentim (Earth Sciences Institute (ICT), Faculty of Sciences University of Porto, Porto, Portugal) tarafından yapılmıştır. Mikro-Raman çekimleri, organik madde (vitritler) üzerinde JOBIN-YVON LABRAM (JYL) spektrometre kullanılarak çekilmiştir. Azeri (2023) tarafından da ayrıntılı açıklandığı gibi kullanılan cihazda 632,8 nm HeNe lazer, 20 mW güçte kullanılmıştır. Kullanılan lazerden dolayı örneklerden kaynaklanabilecek termal bozunmayı önlemek için bir yoğunluk filtresi kullanılmıştır. Olympus marka üstten aydınlatmalı optik mikroskop ve 100x büyütme objektif, lazer ışığının odaklanmasında kullanılmıştır. Yüksek duyarlıklı dijital kamera vasıtasıyla Raman spektra toplanmıştır. Bu çalışmada 1000-1800 cm^{-1} arasındaki birinci derece Raman kayması (Raman shift) kayıt edilmiştir. Hesaplamalar için, Raman spektrasının deconvolütünde eğrilere ait verilerin (piklerin dalga sayısı veya band pozisyonu (p), pik intensitesi (a), piklerin yarı yükseklik genişlikleri (FWHM), pik alanı (area) vb.) elde edilmesinde Gaussian/Lorentzian eğri uyumlaştırma yöntemi uygulanarak elde edilmiştir. Bunun için Dilor–Jobin Yvon’un Labspec program kullanılmıştır. Bantların ayırımında ve tanımlanmalarında bazı kaynaklardan (ör., Li ve ark., 2006; Marques ve ark., 2009, Guedes ve ark., 2010, Guedes ve ark., 2012, Rebelo ve ark., 2016; Baludikay ve ark., 2018; Ghosh ve ark., 2018; Moreira ve ark., 2020) da yararlanılmıştır. Tez

kapsamında kullanılan Raman parametreleri (örneğin Raman dalga sayısı, FWHM ve intensite) karbon bağlarının sp²-sp³ elektronik konfigürasyonundaki değişiklikler tarafından oluşturulan yapısal farklılıklara karşı oldukça duyarlıdır; bunun sonucu olarak çalışılan maserallerin yapısal özelliklerini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Raman spektralarının birinci sıralarındaki piklerde $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ (D4 bandı), $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ (D1 bandı), $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ (D3 bandı), $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (G bandı), and $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ (D2 bandı) olarak tanımlanmaktadır (Beysac ve ark., 2002a, 2002b, 2003; Rantitsch ve ark., 2016) ve örnek gösterimler Şekil 3.1 ve 3.2’de sunulmuştur. Tez kapsamında D2 piki tanımlanamamış/ayrılmamıştır. Bu nedenle G bandı, hem G bandını hem de D2 bandını temsil etmektedir.



Şekil 3.1. Organik maddenin birinci sıra mikro-Raman bantları. (a) Dekonvolüt yapılmadan durumundaki spektrum görünümü. (b) Dekonvolüt ile oluşturulan Gauss eğrileri ve tanımlanan bantların konumları (Henry ve ark., 2019).



Şekil 3.2. Birinci ve ikinci sıra Raman spektralarının evrimi ve tanımlanan bantların görünümleri (Rantitsch ve ark., 2016). İlgili şekilde (a) antrasit, (b) semi-grafit ve (c-e) grafitleri göstermektedir.

İlk sıra Raman spektralarındaki D1, D2 ve G bandlarının konum ve şiddet (intensitesi) değerleri kullanılarak sırasıyla R1 ve R2 parametreleri hesaplanmıştır (Eşitlik 2 ve 3).

$$R1 = I_{D1}/I_G \text{ (Eşitlik 2); } R2 = (AD1)/(AD1+AD2+AG) \text{ (Eşitlik 3)}$$

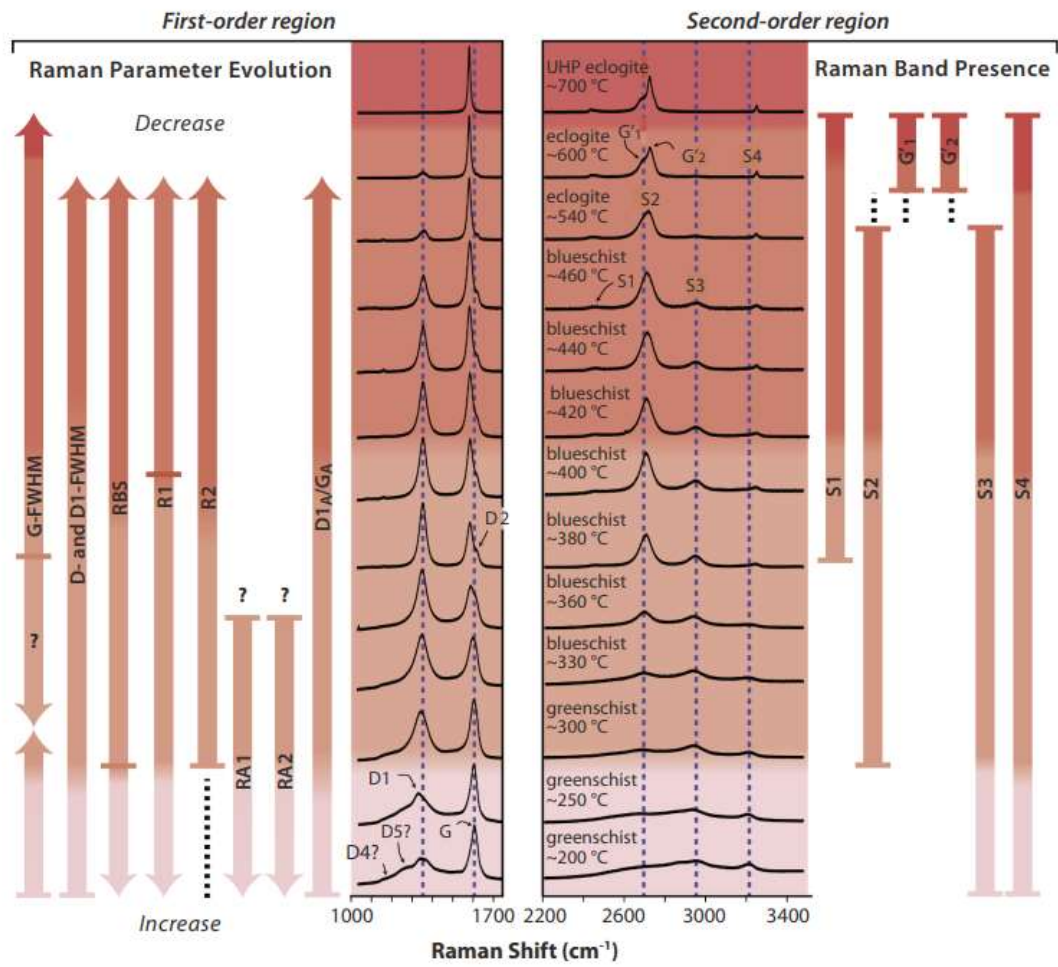
Hesaplanan R2 değeri daha sonra Beysaac ve ark. (2002) tarafından geliştirilen jeotermometre kullanılarak paleosıcaklık (pik sıcaklık) değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmasına yönelik bir yaklaşım gerçekleştirilmiştir (Eşitlik 4).

$$T_m (\text{°C}) = -445 \cdot R2 \text{ (veya RAR)} + 641 \text{ (Eşitlik 4)}$$

Tez kapsamında D2 bandının doğru olarak tanımlanamaması nedeniyle pik sıcaklık aşağıdaki formül (Eşitlik 5) yardımıyla da tahmin edilmeye çalışılmıştır (Baludikay ve ark., 2018).

$$T_{\text{peak}} (\text{°C}) = -2,15 * (\text{FWHM}-\text{D1}) + 478 \text{ (Eşitlik 5)}$$

Diğer taraftan organik maddenin birinci ve ikinci sıra Raman spektrumlarının genel evrimi ve artan metamorfizmaya bağlı olarak parametrelerin değişimi Şekil 3.3 'de sunulmuştur (Buseck ve Beysac, 2014; Henry ve ark., 2019).



Şekil 3.3. Organik maddenin birinci ve ikinci sıra Raman spektrumlarının genel evrimi ve artan metamorfizmaya bağlı olarak parametrelerin değişimi (Buseck ve Beysac, 2014; Henry ve ark., 2019).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kaba Kimyasal ve Elementer Analizler

İncelenen organik maddece zengin örneklerde nem, havada kuru kurutma sonucunda kaybedilen kaba (yüzey) nemi, havada kurutma işleminden sonra 105-110°C’de kurutma sonucunda kaybedilen kalıntı nemi ile minerallerdeki kristal sudan oluşmaktadır. Tez kapsamında Oysu grafit sahasından alınan grafit karot örnekleri ile açık işletmeden alınan iki adet örnek (GR2019 ve GR2020) ilk olarak havada kurutulmuştur. Ancak havada kurutma sonucu nem (yüzey nemi) tespit edilememiştir. Ancak, incelenen örneklerin 105°C’de TGA cihazı yardımıyla kurutulması sonucunda havada kuru bazda ölçülen kalıntı nemi çok düşük oranda tespit edilmiş olup bu değerler incelenen örneklerde %0-0,73 (ort. %0,16) arasında bir dağılım göstermektedir (Çizelge 4.1). Tez kapsamında sondajlardan ve açık işletmeden alınan iki adet örnek olmak üzere toplam 72 adet örneğin nem, kül ve uçucu madde ile bağlı (sabit) karbon analizleri değerlendirilmiştir. Ayrıca liçlenmiş 14 adet örnekte değerlendirilmiştir. Grafitlerin liçleme işleminin %35’lik HCl asit ve diğer asitlerle yapılması, ardından suyla yıkama ve sonrasında kurutma işlemi aşamalarından geçirilmesi nedenleriyle liçlenmiş grafit örneklerinde gelen numunede saptanan nem değerleri gerçeği yansıtmayacağından tez kapsamında değerlendirilmemiştir.

Kül, özellikle kömürün ve organik maddece zengin kayaçların ilgili ASTM standardına göre 750°C’de yanması sonucunda geriye kalan inorganik kalıntıdır. Tez kapsamında incelenen karot ve açık işletmeden alınan iki adet örnek olmak üzere havada kuru bazda kül içeriği %20,03 ile %91,75 (ort. %63,95) gibi geniş aralıkta değişmektedir (Çizelge 4.1). Bu durum incelenen örneklerde inorganik madde miktarının geniş aralıkta dağılım göstermesiyle ilişki olabilir. Bu yaklaşımı destekleyecek şekilde liçlenmiş örneklerin kül içerikleri, örneklerdeki minerallerin giderilmesi nedeniyle, havada kuru bazda %4,90 ile %14,89 (ort. %6,95) aralığında olup, orjinal örneklere göre çok düşük kül içerikleri saptanmaktadır (Çizelge 4.2). Kül içeriğindeki bu azalma, liçleme işleminde kullanılan %35’lik HCl asidin ve tarafımıza bilgisi verilmeyen diğer asitlerin orjinal örneklerde bulunan mineralleri (örneğin karbonatları ve silikat minerallerini) çözmesi ve grafitten ayrılmalarıyla ilişkili olabilir.

Çizelge 4.1. Sondajlardan alınan örneklere ait kaba kimyasal analiz sonuçları.

Sondaj/İşletilen damar	Örnek No	Yüzeyden Derinlik		Gelen Numunede Kimyasal (Proximate) Analizler, %			
		Giriş (m)	Çıkış (m)	Nem	Uçucu Madde	Kül	Bağlı Karbon
SK-2015/2	CS-01	10,90	11,20	0,07	9,42	90,51	0
	CS-02	13,00	13,50	0,54	14,30	24,78	60,38
	CS-03	13,50	14,00	0,73	14,42	40,87	43,98
	CS-04	14,00	14,50	0,53	18,05	45,04	36,38
	CS-05	19,60	20,00	0,33	17,50	46,80	35,37
	CS-06	25,00	26,00	0,25	7,92	91,75	0,08
	CS-07	26,00	27,00	0,24	9,63	90,13	0
	CS-08	27,00	28,00	0,17	14,11	85,17	0,55
	CS-09	28,00	28,35	0,11	10,01	89,88	0
	CS-10	28,35	29,00	0,14	8,39	89,90	1,57
	CS-11	29,00	30,00	0,21	9,50	89,86	0,43
	CS-12	33,5	34,3	0,13	9,75	88,5	1,62
	CS-13	34,3	34,9	0,20	9,39	90,35	0,06
	CS-14	34,9	35,6	0,15	5,67	91,34	2,84
	CS-15	35,6	36,6	0,14	8,6	87,41	3,85
	CS-16	36,6	37,6	0,19	8,13	89,25	2,43
	CS-17	37,6	38,6	0,12	14,64	85,24	0
	CS-19	39,5	40,5	0,10	19,85	70,00	10,05
	SK-06	SN-001	27,90	28,00	0,18	11,81	87,67
SN-002		28,00	28,10	0,15	13,69	86,16	0
SN-003		28,10	28,20	0,18	18,60	67,70	13,51
SN-004		28,20	28,40	0,08	18,71	57,64	23,58
SN-005		28,40	28,60	0,11	22,32	58,94	18,63
SN-006		28,60	28,90	0	14,25	56,30	29,45
SN-007		28,90	29,20	0,03	20,40	55,86	23,72
SN-008		29,20	29,30	0	16,32	56,33	27,36
SN-009		29,30	29,40	0,02	18,24	55,45	26,30
SN-010		29,40	29,60	0,02	19,98	56,92	23,08
SN-011		29,60	30,00	0,32	22,18	52,91	24,58
SN-012		30,00	30,10	0,13	29,00	58,57	12,30
SN-013		30,10	30,20	0,09	23,37	68,21	8,33
SN-014		30,20	30,40	0,16	24,09	54,61	21,14
SN-015		30,40	30,80	0,25	24,98	55,83	18,95
SN-016		30,80	30,90	0,28	25,80	48,23	25,70
SN-017		30,90	31,20	0,24	23,65	51,50	24,62
SN-018		31,20	31,30	0	28,84	56,54	14,62

Çizelge 4.1. (devam ediyor)

Sondaj/İşletilen damar	Örnek No	Yüzeiden Derinlik		Gelen Numunede Kimyasal (Proximate) Analizler, %			
		Giriş (m)	Çıkış (m)	Nem	Uçucu Madde	Kül	Bağlı Karbon
SK-06	SN-019	31,30	31,40	0,28	18,76	51,26	29,70
	SN-020	31,40	31,50	0,25	20,32	49,82	29,61
	SN-021	31,50	31,60	0,01	21,69	57,55	20,75
	SN-022	31,60	31,80	0,07	17,94	58,97	23,02
	SN-023	31,80	31,90	0	14,51	56,19	29,30
	SN-024	31,90	32,00	0	16,41	55,66	27,93
	SN-025	32,00	30,40	0,02	17,85	57,82	24,31
	SN-026	30,40	30,50	0	20,00	56,30	23,70
	SN-027	30,50	30,60	0	20,06	55,87	24,07
	SN-028	30,60	30,70	0,24	21,78	53,66	24,32
	SN-029	30,70	30,80	0,26	23,54	51,18	25,02
	SN-030	30,80	30,90	0,08	30,54	54,93	14,46
	SN-031	30,90	31,00	0	20,24	56,53	23,24
	SN-032	31,00	31,10	0	20,62	56,20	23,18
	SN-033	31,10	31,20	0	21,36	57,01	21,64
	SN-034	31,20	31,30	0,16	27,43	58,19	14,24
	SN-035	31,30	31,40	0,17	26,41	62,31	11,11
	SN-036	31,40	31,50	0,21	21,44	73,20	5,16
	SN-037	31,50	31,60	0,06	30,90	55,16	13,89
	SN-038	31,60	31,70	0,23	26,85	62,15	10,77
	SN-039	31,70	31,80	0,06	31,50	57,64	10,81
	SN-040	31,80	31,90	0,32	15,92	79,56	4,20
	SN-041	31,90	32,00	0,28	20,82	73,62	5,28
	SN-042	32,00	32,10	0,17	23,80	73,77	2,27
	SN-043	32,10	32,20	0,24	28,44	63,41	7,92
	SN-044	32,20	32,30	0,13	28,32	65,75	5,81
	SN-045	32,30	32,40	0,08	27,82	71,87	0,24
	SN-046	32,40	32,50	0,32	18,47	76,92	4,29
	SN-047	32,50	32,60	0,18	30,04	61,27	8,52
	SN-048	32,60	32,70	0,05	31,92	64,30	3,74
	SN-049	32,70	32,80	0	36,35	56,25	7,41
	SN-050	32,80	32,90	0,16	19,28	76,59	3,98
SN-051	32,90	33,00	0	34,12	55,08	10,80	
SN-052	33,00	34,00	0	36,07	53,60	10,34	
GR2019				0,57	26,16	42,55	30,72
GR2020				0,67	15,26	20,03	64,04

Çizelge 4.2. Liçlenmiş örneklere ait kaba kimyasal analiz sonuçları.

Örnek No	Gelen Numunede Kimyasal (Proximate) Analizler, %			
	Nem	Uçucu Madde	Kül	Bağlı Karbon
Vardiye B,M-1	0,89	6,39	14,89	77,83
LİÇ-1	1,40	0,02	5,43	93,15
LİÇ1-1	1,73	0,66	5,05	92,56
LİÇ1-2	1,69	0,35	5,09	92,87
LİÇ1-3	1,69	0,80	5,00	92,51
Vardiye B,M-2	1,80	0,78	5,20	92,22
LİÇ2	1,76	0,48	5,05	92,71
LİÇ2-1	1,73	1,31	5,05	91,91
LİÇ2-2	1,76	0,75	4,95	92,54
LİÇ2-3	1,46	1,28	7,80	89,46
Vardiye B,M-3	1,17	5,59	13,88	79,36
LİÇ3	1,55	0,79	7,48	90,18
LİÇ3-1	1,55	0	7,51	90,94
LİÇ3-2	1,68	0,30	4,90	93,12

Uçucu madde kömür ve organik maddece zengin kayacın ilgili ASTM standarına göre 950°C'de inert ortamda ısıtılmasıyla organik maddenin bozunması ve minerallerin dehidrasyonu sonucu ortaya çıkan CO, CO₂, H₂, SO_x ve organik bileşiklerdir. Kül içeriğindeki gibi sondaj karot örneklerinde ve açık işletmeden alınan iki örnekte uçucu madde içeriği havada kuru bazda %5,67-36,35 (ort. %20,12) gibi geniş aralıkta saptanmıştır (Çizelge 4.1). Tez kapsamında sondaj karot örneklerinde ve açık işletmeden alınan iki örnekte havada kuru bazda uçucu madde ile kül içeriği arasında örneklerdeki saçılım nedeniyle basit doğrusal bir ilişki ($r=0,51$) saptanamamıştır. Bu durum, mineralojik analizlerde detaylı olarak görülebileceği örneklerdeki karbonat minerallerinden kaynaklanmaktadır. Bu durumu destekler şekilde liçlenmiş örneklerin uçucu madde içeriği, liçlenmemiş örneklere göre havada kuru bazda %0-6,39 (ort. %1,39) aralığında ölçülmüştür (Çizelge 4.2.). Örneklerin liçlenmesi sırasında kullanılan %35'lik HCl asidin ve diğer asitlerin orjinal örneklerdeki mineralleri çözmesine bağlı olarak

örneklerdeki uçucu madde miktarı belirgin olarak azalmıştır. Bağlı (sabit) karbon, nem, kül ve uçucu madde miktarının yüzden çıkarılmasıyla hesaplanmaktadır ve ağırlıklı olarak karbondan oluştuğu varsayılan kalıntıdır (Speight, 2005). Ancak bu kalıntı göz ardı edilmeyecek kadar H, N, S ve diğer elementleri içerebileceği için örneklerdeki gerçek karbon içeriğini yansıtmayabilir. Tez kapsamında incelenen karot ve açık işletmeden alınan iki adet örneklerin havada kuru bazda bağlı karbon değeri %0-64,04 (ort. %15,77) gibi çok geniş bir aralık sunmaktadır (Çizelge 4.1). Tez kapsamında incelenen liçlenmiş örneklerin kül ve ucuğu madde içeriklerindeki düşüşe bağlı olarak bağlı karbon değerleri dikkat çekici bir şekilde artmıştır (Çizelge 4.2).

Tez kapsamında, daha önce açıklandığı gibi, toplam 92 grafit ve 26 adet besleme (B.M)-liçlenmiş-konsantre grafit örneğinde %toplam C ve %toplam S analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.3 ve 4.4).

İncelenen örneklerde havada kuru bazda %toplam C sınır değerleri %1,89-66,28 (ort. %26,91) olarak bulunulmuştur (Çizelge 4.3). Besleme-liçlenmiş ve konsantre örneklerin %toplam C değerleri ise havada kuru bazda %35,99 ile %92,56 (ort. %75,58) olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.4). Besleme-liçlenmiş ve konsantre örneklerin ortalama %toplam karbon içerikleri (%75,58), işlem görmemiş örneklere ait ortalama %toplam C içerikleri olan %26,91'den belirgin olarak yüksektir. Bu veri, liçlemenin ve özellikle konsantre hale getirmenin başarısını göstermektedir.

İncelenen örneklerde havada kuru bazda %toplam S sınır değerleri, havada kuru bazda %0,01-1,30 (ort. %0,54) olarak ölçülmüştür. Besleme-liçlenmiş ve konsantre örneklerin %toplam S içerikleri, havada kuru bazda %0,16-0,55 (ort. %0,30) arasındadır (Çizelge 4.4). Liçlenmiş ve konsantre hale getirilmiş örneklerin ortalama %toplam S değerleri, işlem görmemiş örneklere göre belirgin olarak daha düşüktür. Bu kimyusal çözme (liçleme ve konsantre hale getirme) işlemleri sırasında kükürt içeren bileşenlerin (örneğin pirit) çözünmesiyle alakalı olabilir. Tez kapsamında incelenen örneklerde %H ve %N analizleri gerçekleştirilmiş olmakla beraber, analiz yapılan örneklerin %H ve %N içerikleri LECO Truspec cihazının ölçüm alt sınır değerinin (dedeksiyon limitinin) altında kalmıştır.

Çizelge 4.3. Sondajlardan alınan örneklere ait %toplam C ve %toplam S analizleri.

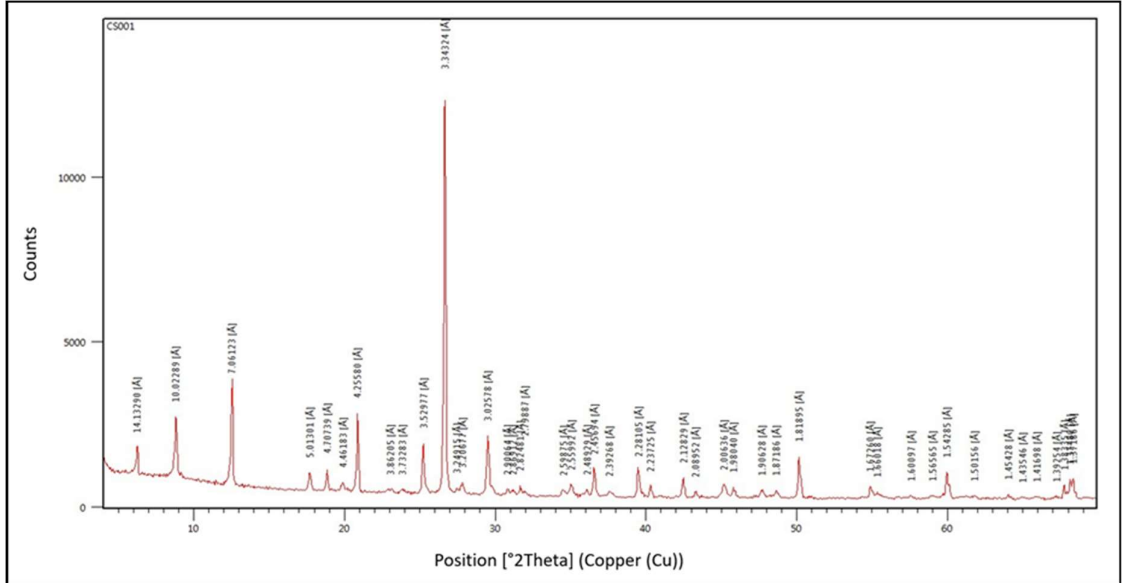
Sondaj No	Örnek No	% Toplam C	% Toplam S	Sondaj No	Örnek No	% Toplam C	% Toplam S
SK20152	CS-01	2,43	0,01	SK-06	SN-007	10,34	1,26
	CS-02	66,28	0,24		SN-008	7,51	0,26
	CS-03	41,90	0,09		SN-009	5,17	0,09
	CS-04	34,36	0,07		SN-010	1,89	0,11
	CS-05	34,38	0,11		SN-011	49,73	0,60
	CS-06	2,83	0,15		SN-012	20,19	0,46
	CS-07	2,88	0,01		SN-013	21,56	0,49
	CS-08	5,53	0,05		SN-014	22,92	0,52
	CS-09	3,23	0,02		SN-015	24,29	0,54
	CS-10	4,55	0,05		SN-016	25,66	0,57
	CS-11	3,66	0,09		SN-017	27,02	0,59
	CS-12	5,06	0,04		SN-018	28,39	0,62
	CS-13	3,20	0,03		SN-019	29,76	0,65
	CS-14	4,84	0,46		SN-020	31,12	0,67
	CS-15	7,41	0,28		SN-021	32,49	0,70
	CS-16	5,55	0,06		SN-022	33,85	0,72
	CS-17	5,21	0,03		SN-023	35,22	0,75
	CS-19	18,19	0,14		SN-024	36,59	0,78
	SKKH04/CS-04	GR-1	13,94		0,05	SN-025	37,95
SKKH04/CS-05	GR-2	13,03	0,51		SN-026	39,32	0,83
SKKH12/CS-05	GR-3	3,30	0,01		SN-027	40,69	0,85
SKKH14/CS-23	GR-4	3,17	0,10		SN-028	42,05	0,88
SKKH16/CS-12	GR-5	8,74	0,13		SN-029	43,42	0,91
SKKH07/CS-28	GR-6	15,09	0,26		SN-030	44,79	0,93
SKKH02/CS-07	GR-7	10,34	1,26		SN-031	46,15	0,96
SKKH30/CS-07	GR-8	7,51	0,26		SN-032	47,52	0,98
SKKH29/CS-03	GR-9	5,17	0,09		SN-033	48,89	1,01
SKKH29/CS-16	GR-10	1,89	0,11		SN-034	50,25	1,04
SK20152/CS-03	GR-11	49,73	0,60		SN-035	51,62	1,06
SKKH04/CS-04	GRHCL-6	13,94	0,05		SN-036	52,99	1,09
SKKH04/CS-05	GRHCL-2	13,03	0,51		SN-037	54,35	1,11
SKKH12/CS-05	GRHCL-3	3,30	0,01		SN-038	55,72	1,14
SKKH14/CS-23	GRHCL-4	3,17	0,10		SN-039	57,09	1,17
SKKH16/CS-12	GRHCL-5	8,74	0,13		SN-040	58,45	1,19
SKKH07/CS-28	GRHCL-6	15,09	0,26		SN-041	59,82	1,22
SKKH02/CS-07	GRHCL-7	10,34	1,26		SN-042	61,18	1,24
SKKH30/CS-07	GRHCL-8	7,51	0,26		SN-043	62,55	1,27
SKKH29/CS-03	GRHCL-9	5,17	0,09		SN-044	63,92	1,30
SKKH29/CS-16	GRHCL-10	1,89	0,11		SN-045	50,25	1,04
SK20152/CS-03	GRHCL-11	49,73	0,60		SN-046	51,62	1,06
SK-06	SN-001	13,94	0,05		SN-047	52,99	1,09
	SN-002	13,03	0,51		SN-048	54,35	1,11
	SN-003	3,30	0,01		SN-049	55,72	1,14
	SN-004	3,17	0,10		SN-050	57,09	1,17
	SN-005	8,74	0,13		SN-051	58,45	1,19
	SN-006	15,09	0,26		SN-052	59,82	1,22

Çizelge 4.4. Besleme (B.M), liçlenmiş ve konsantre örneklere ait %toplam C ve %toplam S analizleri

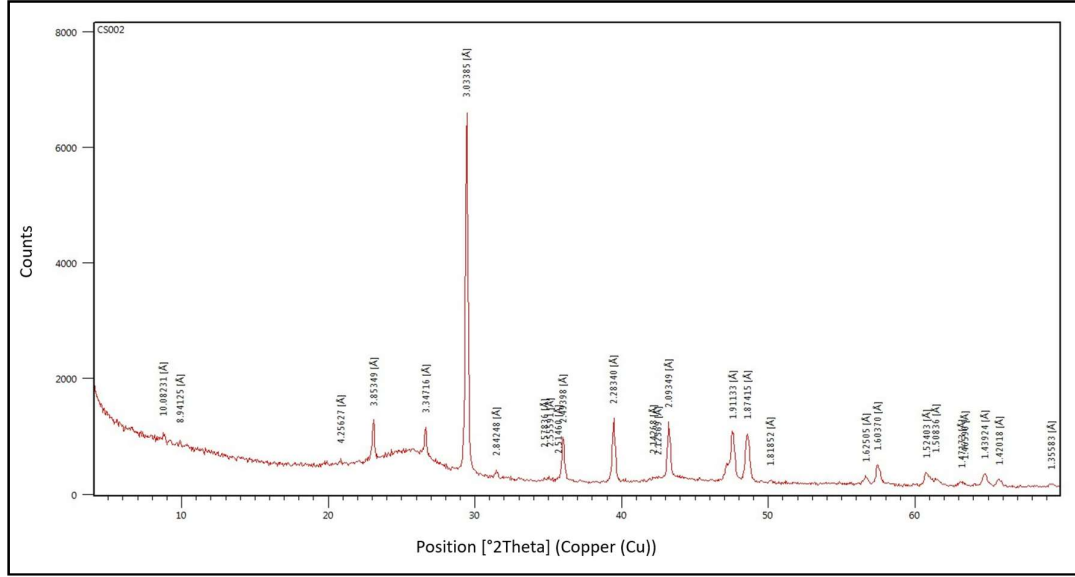
Örnek No	% Toplam C	%Toplam S
Vardiye B.M-1	81,04	0,39
LiÇ-1	92,25	0,41
LiÇ1-1	92,48	0,33
LiÇ1-2	92,56	0,31
LiÇ1-3	92,24	0,29
Vardiye B.M-2	83,82	0,39
LiÇ-2	90,96	0,44
LiÇ2-1	92,28	0,31
Liç2-2	92,22	0,29
Liç2-3	92,24	0,31
Vardiye B.M-3	83,18	0,55
LiÇ3	90,38	0,44
LiÇ3-1	90,10	0,30
LiÇ3-2	90,11	0,32
29.7.2016 Vardiya B.M	35,99	0,26
30.7.2016 Vardiya B.M	36,26	0,21
08.08.2016 Vardiye B.M	37,80	0,20
09.08.2016 Vardiye B.M	40,38	0,21
10.08.2016 Vardiye B.M	43,48	0,16
19.07.2016 Vardiye Konsantre	37,17	0,24
25.07.2016 Vardiye Konsantre	77,84	0,29
29.7.2016 Vardiya Konsantre	79,30	0,19
30.7.2016 Vardiya Konsantre	72,76	0,21
08.08.2016 Vardiye Konsantre	82,83	0,25
09.08.2016 Vardiye Konsantre	82,78	0,26
10.08.2016 Vardiye Konsantre	82,73	0,26

4.2. Mineralojik Analizler

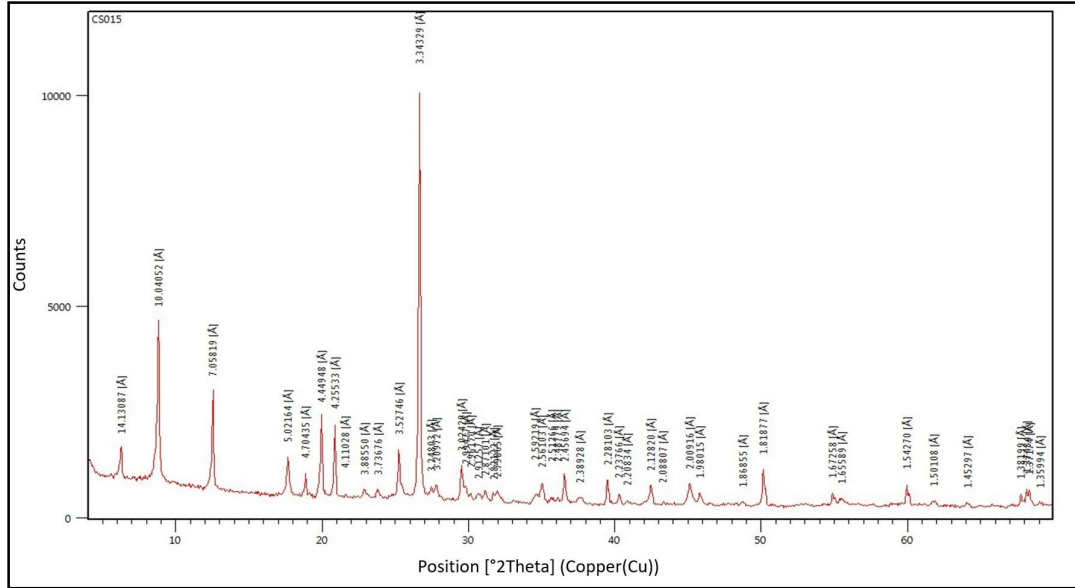
Tez kapsamında, daha önce açıklandığı gibi, alınan örneklerden 67'sinde XRD-TK çekimleri gerçekleştirilmiştir. Örneklerden temsili olarak seçilen XRD-TK diyagramları Şekil 4.1-4.3.'de sunulmuştur. XRD-TK difraktogramları çekilen 67 örnekte tanımlanan mineraller, boluklarına göre çoktan aza doğru Çizelge 4.5'de sunulmuştur. Örneklerden temsili olarak seçilen XRD-KF diyagramları Şekil 4.4 ve 4.5'de sunulmuştur. İncelenen grafitli örneklerde yanıt oranlarına göre XRD-TK çekimlerine göre kristalin fazda baskın olarak tespit edilen mineraller kuvars ve karbonat (kalsit, dolomit ve çok az oranda siderit) iken bol olarak tespit edilen mineraller ise mika ve kil mineralleridir. İncelenen örneklerdeki minör fazlar ise pirit ve feldispat grubu minerallerdir. İncelenen örneklerin XRD çekimlerinde beklenildiği gibi grafitte ait pikler tespit edilememiştir. Diğer taraftan mineral/kül içerikleri düşük olan örneklerde organik madde/amorf karbon içeriği yüksek olanlarda 2θ değeri yaklaşık 20-30 arasında kambur/hump yapısı gözlenmektedir.



Şekil 4.1. SK2015/2 nolu sondajın 10,9-11,2 metresinden alınan CS-01 numunesine ait XRD-TK diyagramı.



Şekil 4.2. SK2015/2 nolu sondajın 13,0-13,5 metresinden alınan CS-02 örneğine ait XRD-TK diyagramı.



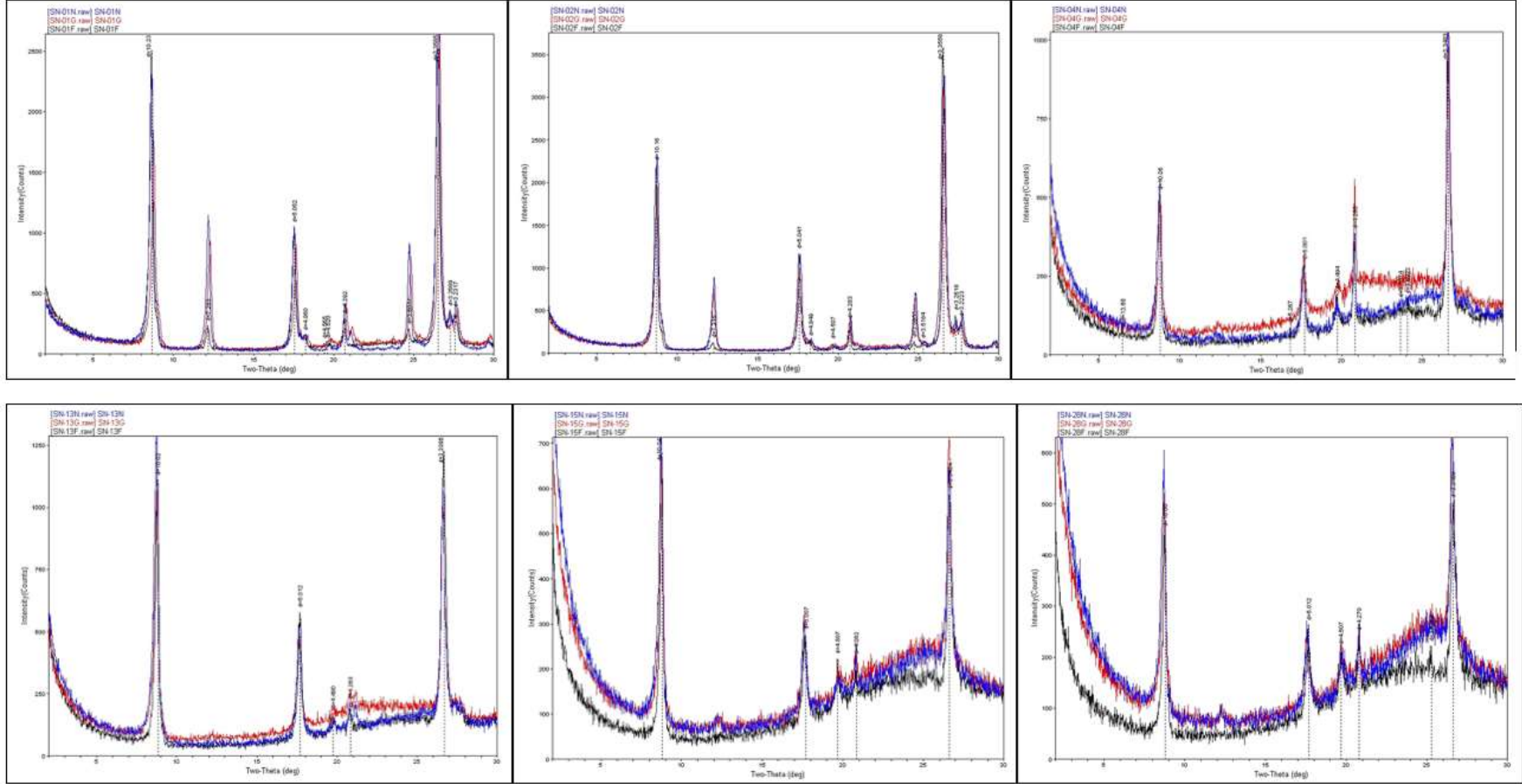
Şekil 4.3. SK2015/2 nolu sondajın 35,6-36,6 metresinden alınan CS-15 örneğine ait XRD-TK diyagramı.

Çizelge 4.5. Sondajlardan alınan ve %35 HCl ile liçlenmiş örneklere ait XRD analizlerinde tespit edilen mineraller. Not: + işareti baskın ve bol; ± işareti az oranda olduğunu göstermektedir.

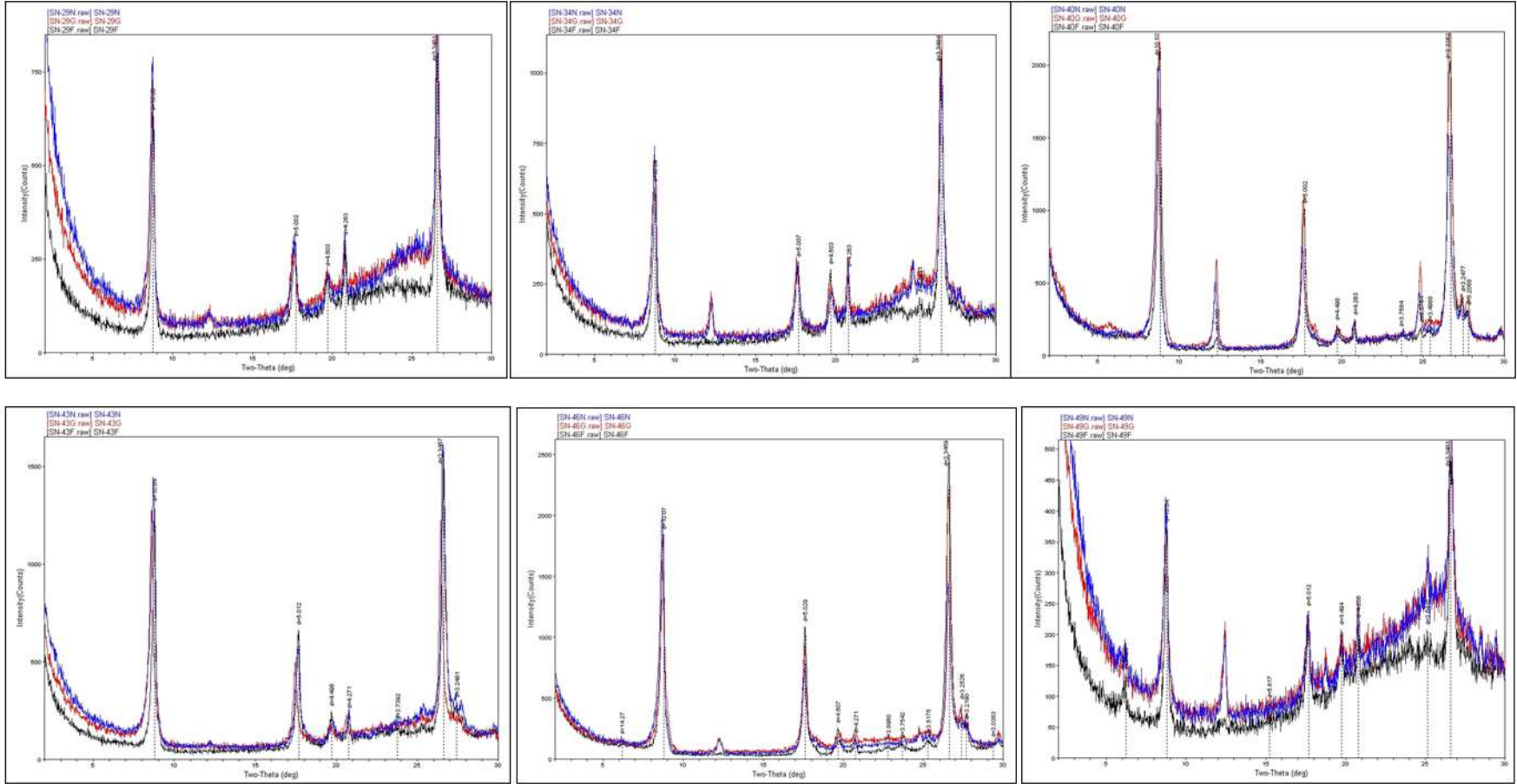
Sondaj No	Örnek No	XRD Sonuçlarına göre tespit edilen minerallerin bolluk oranlarına göre çoktan aza doğru dağılımı
SK-2015/2	CS-01	Kuvars + Kil + Mika + Kalsit ± Feldispat ± Dolomit
	CS-02	Kalsit + Kuvars ± Mika
	CS-03	Kalsit + Kuvars ± Mika ± Kil
	CS-04	Kalsit + Kuvars ± Mika
	CS-05	Kalsit + Kuvars ± Kil ± Mika
	CS-06	Kuvars + Kil + Mika + Kalsit ± Feldispat ± Dolomit
	CS-07	Kuvars + Kil + Mika + Kalsit ± Feldispat ± Dolomit
	CS-08	Kuvars + Kil + Mika + Kalsit + Dolomit ± Feldispat
	CS-09	Kuvars + Mika + Kil + Kalsit + Dolomit ± Feldispat ± Pirit
	CS-10	Kuvars + Mika + Kil + Kalsit ± Dolomit ± Feldispat
	CS-11	Kuvars + Mika + Kil + Kalsit + Dolomit ± Feldispat ± Pirit
	CS-12	Kuvars + Mika + Kil + Kalsit ± Feldispat
	CS-13	Kuvars + Mika + Kil + Kalsit ± Feldispat ± Siderit
	CS-14	Kuvars + Mika + Kil ± Kalsit + Feldispat ± Siderit
	CS-15	Kuvars + Mika + Kil + Kalsit ± Dolomit ± Feldispat ± Siderit
	CS-16	Kuvars + Mika + Kil + Kalsit ± Feldispat ± Siderit
	CS-17	Kuvars + Kil + Mika + Dolomit ± Kalsit ± Feldispat ± Siderit
	CS-19	Kuvars + Kalsit + Kil + Mika ± Feldispat ± Siderit
	SK-04/CS-04	GR-1
SK-04/CS-05	GR-2	Kalsit + Kuvars + Kl + Mika ± Feldispat
SK-12/CS-05	GR-3	Kuvars + Kil + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-14/CS-23	GR-4	Kuvars + Dolomit + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-16/CS-12	GR-5	Kalsit + Kuvars + Kil + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-07/CS-28	GR-6	Kalsit + Kuvars + Kil + Mika ± Dolomit ± Feldispat ± Pirit
SK-02/CS-07	GR-7	Kuvars + Klasit + Dolomit + Kil + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-30/CS-07	GR-8	Kuvars + Kalsit + Mika + Kil ± Feldispat ± Pirit
SK-29/CS-03	GR-9	Kuvars + Kalsit + Mika + Kil ± Feldispat ± Pirit
SK-29/CS-16	GR-10	Kuvars + Feldispat + Mika + Kil + Kalsit ± Pirit
SK-2015/2/CS-03	GR-11	Kalsit + Kil + Mika + Kuvars
SK-04/CS-04	GRHCL-1	Kuvars + Kil + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-04/CS-05	GRHCL-2	Kuvars + Kil + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-12/CS-05	GRHCL-3	Kuvars + Kil + Mika + Feldispat
SK-14/CS-23	GRHCL-4	Kuvars + Kil + Mika ± Feldispat
SK-16/CS-12	GRHCL-5	Kuvars + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-07/CS-28	GRHCL-6	Kuvars + Mika ± Feldispat ± Pirit
SK-02/CS-07	GRHCL-7	Kuvars + Mika ± Feldispat ± Kalsit ± Pirit
SK-30/CS-07	GRHCL-8	Kuvars + Kil + Mika + Feldispat
SK-29/CS-03	GRHCL-9	Kuvars + Kil + Mika + Feldispat
SK-29/CS-16	GRHCL-10	Kuvars + Kil + Mika + Feldispat
SK-2015/2/CS-03	GRHCL-11	Kuvars + Kil + Mika + Feldispat ± Kalsit

Çizelge 4.5 (devam ediyor)

Sondaj No	Örnek No	XRD Sonuçlarına göre tespit edilen minerallerin bolluk oranlarına göre çoktan aza doğru dağılımı
SK-06	SN-001	Kuvars + Mika + Kalsit + Dolomit ± Kil ± Feldispat ± Pirit ± Siderit
	SN-002	Kuvars + Mika + Kalsit + Dolomit ± Kil ± Feldispat ± Siderit ± Pirit
	SN-004	Kalsit ± Kuvars ± Mika ± Kil
	SN-007	Kalsit ± Kuvars ± Mika
	SN-010	Kalsit ± Kuvars ± Mika ± Kil ± Dolomit
	SN-013	Kalsit + Kuvars + Dolomit + Mika ± Kil
	SN-014	Kalsit ± Kuvars ± Dolomit ± Mika ± Kil
	SN-015	Kalsit + Kuvars ± Dolomit ± Mika ± Pirit ± Kil
	SN-016	Kalsit ± Kuvars ± Mika
	SN-018	Kalsit + Kuvars ± Kil ± Mika
	SN-021	Kalsit ± Kuvars ± Dolomit ± Mika
	SN-022	Kalsit ± Kuvars ± Dolomit ± Mika ± Kil
	SN-023	Kalsit ± Kuvars
	SN-024	Kalsit ± Kuvars
	SN-025	Kalsit ± Kuvars ± Kil ± Dolomit ± Mika ± Pirit
	SN-026	Kalsit ± Kuvars
	SN-027	Kalsit ± Kuvars ± Mika
	SN-028	Kalsit ± Kuvars ± Dolomit ± Mika ± Pirit ± Kil ± Siderit
	SN-029	Kalsit ± Kuvars ± Dolomit ± Mika ± Pirit ± Kil
	SN-031	Kalsit ± Kuvars ± Dolomit ± Mika
	SN-034	Kalsit + Kuvars ± Dolomit ± Mika ± Pirit ± Kil
	SN-037	Kalsit + Dolomit ± Kuvars ± Mika ± Kil ± Pirit
	SN-040	Kuvars + Mika + Kalsit + Dolomit ± Kil ± Feldispat ± Siderit ± Pirit
	SN-043	Kalsit + Kuvars + Dolomit + Mika ± Feldispat ± Pirit ± Kil
	SN-046	Kuvars + Kalsit + Mika + Dolomit + Feldispat ± Kil ± Pirit
	SN-049	Kalsit + Dolomit ± Kuvars ± Mika ± Pirit
	SN-052	Kalsit ± Mika ± Kuvars ± Dolomit ± Pirit



Şekil 4.4. Tez kapsamında SK-06 nolu sondajdan derinlik boyunca alınan SN-01, -02, -04, -13, -15 ve -28 nolu örneklerin normal, glükollü ve fırınlanmış XRD-KF difraktogramları.



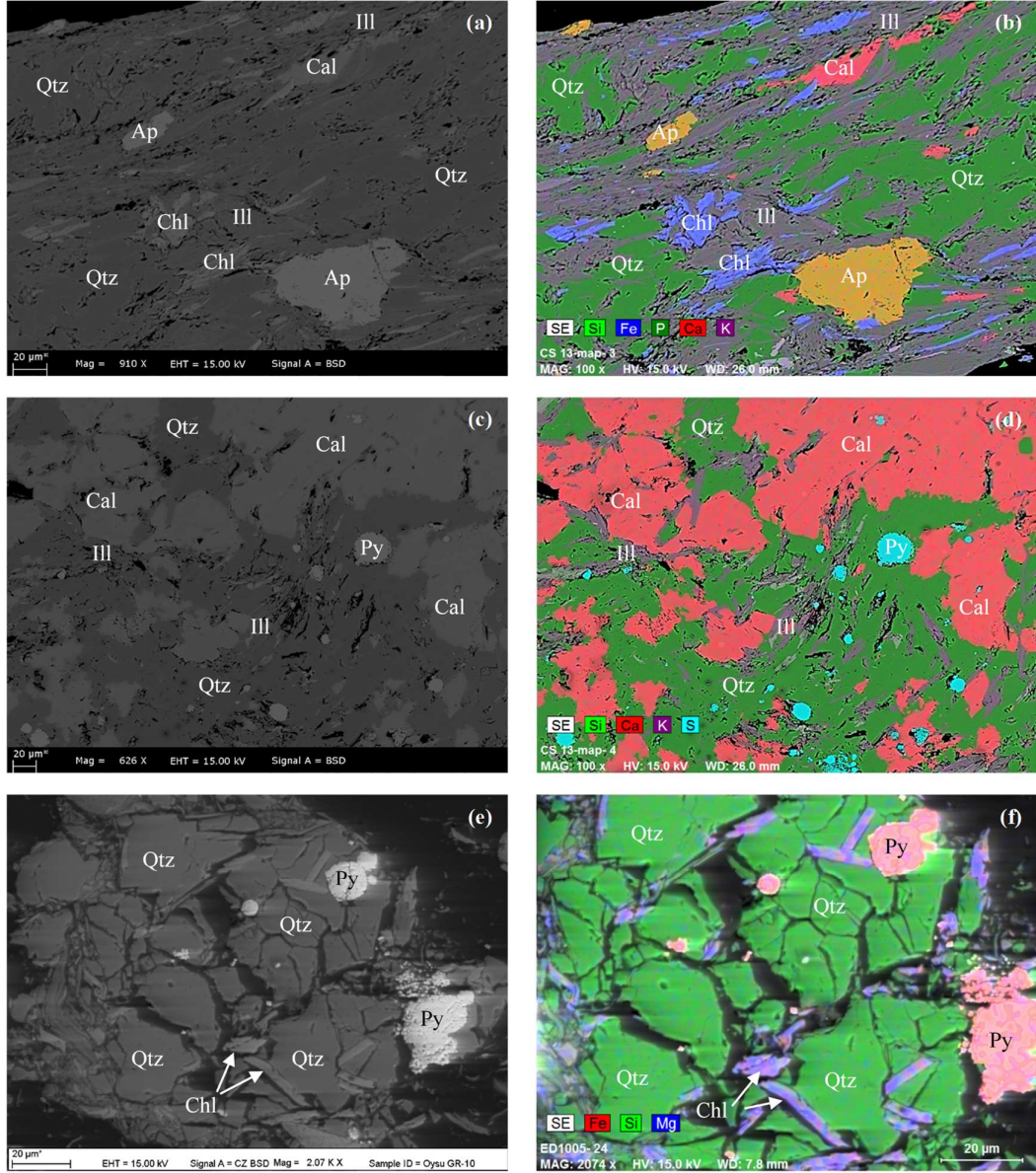
Şekil 4.5. Tez kapsamında SK-06 nolu sondajdan derinlik boyunca alınan SN-29, -34, -40, -43, -46 ve -49 nolu örneklerin normal, glükollü ve fırınlanmış XRD-KF difraktogramları.

Liçlenmiş seçili örneklerden yapılan XRD çekimlerinde tespit edilen mineraller kuvars, kil mineralleri ve iz oranda pirit ve feldspat grubu mineralleridir. Liçlenmiş örneklerin orjinal karot örneklerinde kalsit genellikle baskın faz iken sadece iki örnekte (GRHCL-7 ve GRHCL-11) kalsit iz oranda tespit edilmiştir. Kalsitin liçlenmiş örneklerde XRD çekimlerinde tespit edilmemesi veya iz oranda bulunması liçlenme işleminde kullanılan %35'lik HCl asidin kalsit ve olası diğer aksesuar karbonat minerallerini çözünürüp, ortamdan uzaklaştırmasıyla ilişkilidir.

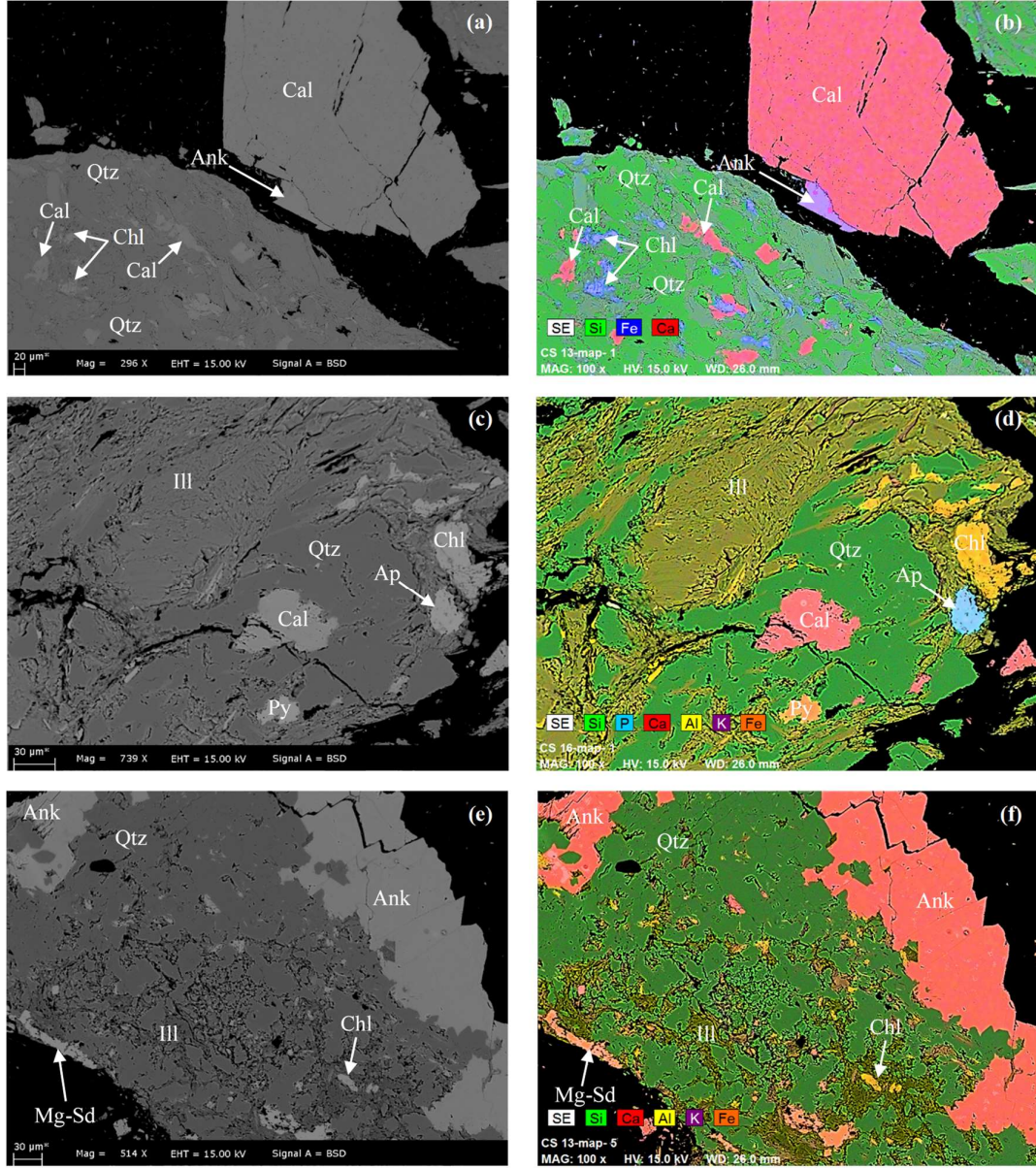
Tez kapsamında inceleme yöntemlerinde de açıklandığı gibi tez kapsamında incelenen üç sondajdan (SK 2015/2 (CS-07, -08, -13, -15, -16, -17), SKKH04/CS-04 (GR-1) VE SKKH29/CS-16 (GR-10)) ve işletilen grafit ocağından alınan bir adet GR2019 nolu örnek olmak üzere toplam 9 adet örneğe ait parlak kesitleri karbonla kaplanarak SEM-EDS analizleri yapılmıştır (Çizelge 3.1). SEM-EDS verilerine göre incelenen örneklerde tanımlanan mineraller XRD sonuçlarıyla genelde uyumludur ve ayrıca örneklerde çeşitli aksesuar mineraller tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde SEM-EDS verilerine göre tanımlanan aksesuar mineraller sırasıyla ankerit/Fe-dolomit, apatit, arsenopirit, galen, kalkopirit, monazit, sfalerit, Ti-oksitler, zirkon ve margarit (?)'tir. SEM-EDS analizleri sırasında örneklerde kırık/çatlak dolguları yaygın olarak tespit edilmiştir. Bu dolgular tek mineral tarafından (monomineral dolgu) ve/veya birkaç minerallerin bir arada bulunduğu (polimineral dolgu) şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Kuvars, XRD analizi yapılan hemen hemen bütün örneklerde tespit edilmiştir ve SEM-EDS analizleri sırasında da yaygın olarak tanımlanmıştır. İncelenen örneklerde, SEM-EDS verilerine göre kuvars tek başına da kırık/çatlak dolgusu ve/veya kalsit, ankerit ve sülfür mineralleriyle beraber polimineral kırık/çatlak dolgusu dolgu olarak gözlenmiştir (Şekil 4.6-4.12). Bazı örneklerde ise yaygın olmamakla beraber ayrıca kil mineralli yığılımları içerisinde tanımlanmıştır (Şekil 4.6 a-b, Şekil 4.7 c-d, Şekil 4.8 a). Kuvarsın yaygın olarak kırık/çatlak dolgularında bulunması incelenen örneklerin diyajenez sırasında sirküle eden silisçe zengin çözeltilerden itibaren kırık/çatlaklar içerisinde çökmesiyle geliştiğini işaret edebilir (Bons, 2001; Dawson ve ark., 2012; Wangen ve Munz, 2004), Kil mineralleri incelenen örneklerde en yaygın aluminosilikat mineralli olup, kil fraksiyon analizi sonuçlarına göre illit/mika örneklerde en yaygın kil

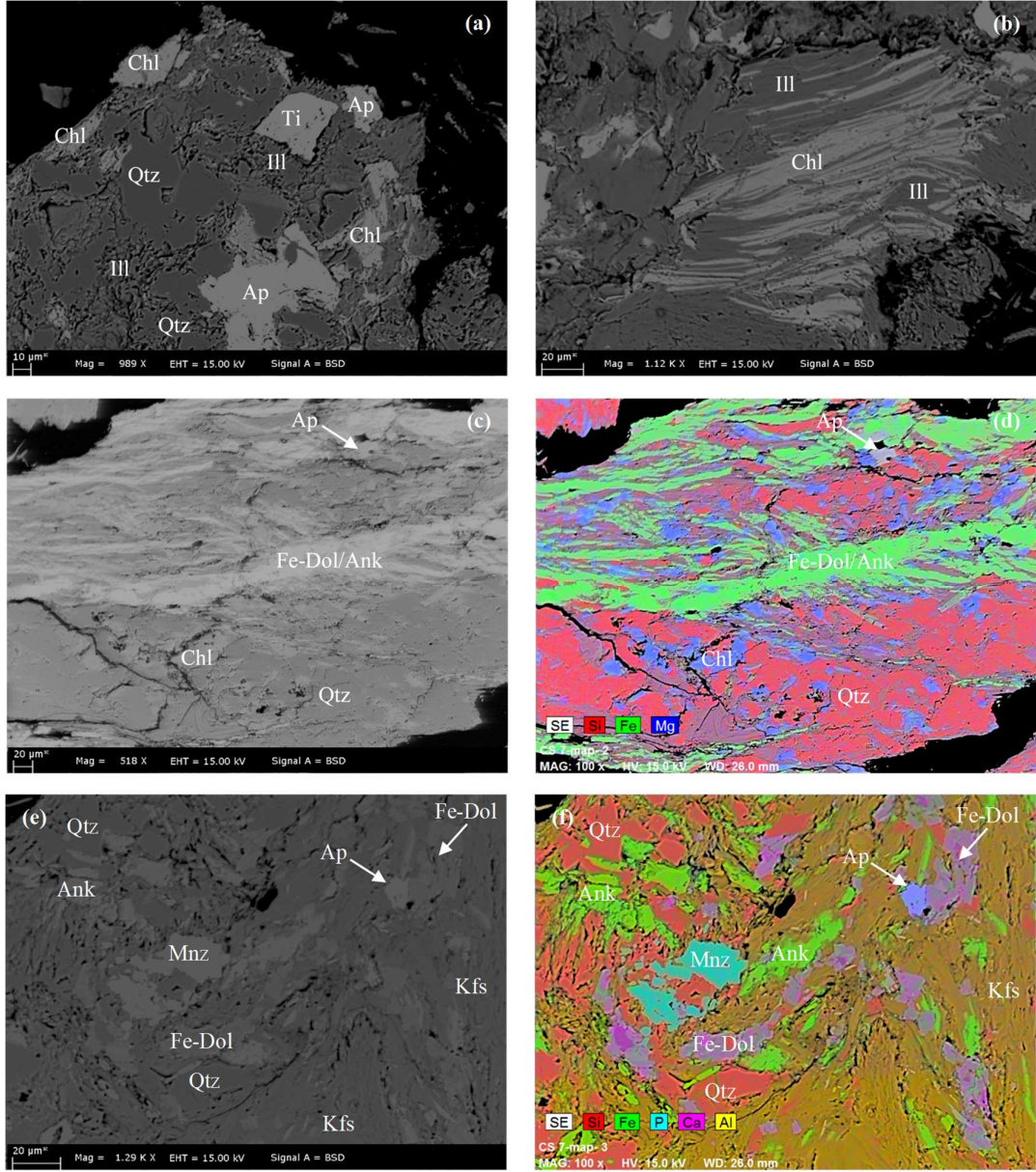
minerallidir. Örneklerde ayrıca iz oranda klorit ve kaolinit tanımlanmıştır. SEM çalışmalarında XRD sonuçlarına uyumlu olarak kil mineralleri yaygın olarak gözlenmiştir ve kil fraksiyon analiz sonuçlarına uyumlu olarak illit örneklerde SEM-EDS yardımıyla yaygın olarak tespit edilmiştir. İlit, incelenen örneklerde SEM analizleri sırasında genellikle kırık/çatlak dolgusu veya diğer mineralleri (örn, Kalsit, kuvars ve apatit) içeren kil yığışımının matriksi olarak gözlenmektedir (Şekil 4.6 a-b ve 4.7 c-d), Ayrıca, yaygın olmamakla beraber illit/mika ve klorit birliktelik şeklinde SEM analizleri sırasında tanımlanmıştır (Şekil 4.4 b), Buna ek olarak klorit incelenen örneklerde kırık/çatlak dolgusu içerisinde kuvars ile beraber ve kil yığışımları içerisinde tanımlanmıştır (Şekil 4.6 c-d, 4.7 e-f ve 4.8 a, c ve d), Kil minerallerin yaygın olarak kırık/çatlak dolgularında bulunmaları incelenen örneklerde tanımlanan illit/mika ve klorit'in diyajenez sırasında sirküle eden çözeltilerinden kırık/çatlaklarda çökmesiyle geliştiklerini işaret edebilir (Mahlmann ve Frey, 2012; Meunier ve Velde, 2004; Potel ve ark., 2016). Ancak örneklerdeki kil mineralli yığışımının varlığı ise, kil minerallerin kısmı olarak çökme ortamına taşınan detritik katkılar ve/veya bunları alterasyonu ile ilişkili olabileceğini düşündürebilir. Feldspat grubu mineraller XRD analizlerinde genellikle iz oranda bulunmakla beraber, SEM analizleri sırasında yaygın olarak kil mineralleri yığışımları içerisinde ya da diğer mineralleri içeren matriks olarak tespit edilmişlerdir (Şekil 4.8 e-f), Ayrıca bazı örneklerde kırık/çatlak dolgusu şeklinde tespit edilmişlerdir (Şekil 4.9 e-f). Bu durum feldspatların incelenen örneklerde ağırlıklı olarak diyajenez sırasında geliştiğini düşündürebilir.



Şekil 4.6. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-13 ve SK 29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve elementer haritaları (b, d ve f) (Kısaltmalar: Ap: apatit, Cal: kalsit, Chl: klorit, Ill: illit, Py: pirit, Qtz: kuvars/silika).

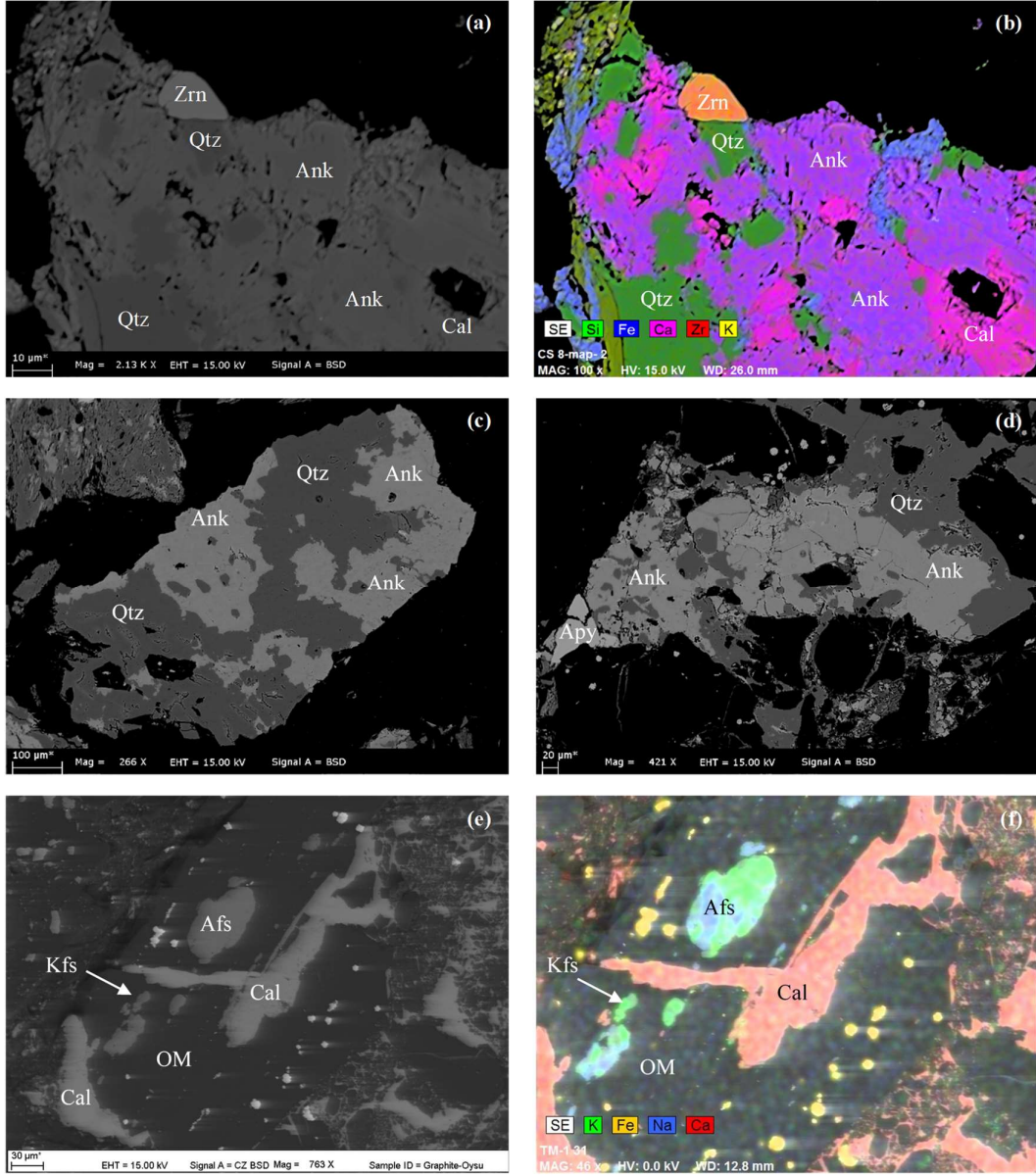


Şekil 4.7. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-13, CS-16 ve CS-17 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve elementer haritaları (b, d ve f) (Kısaltmalar: Ap: apatit, Ank: ankerit, Cal: kalsit, Chl: klorit, Ill: illit/mika, Mg-Sd: magnezyumlu siderit, Py: pirit, Qtz: kuvars/silika).

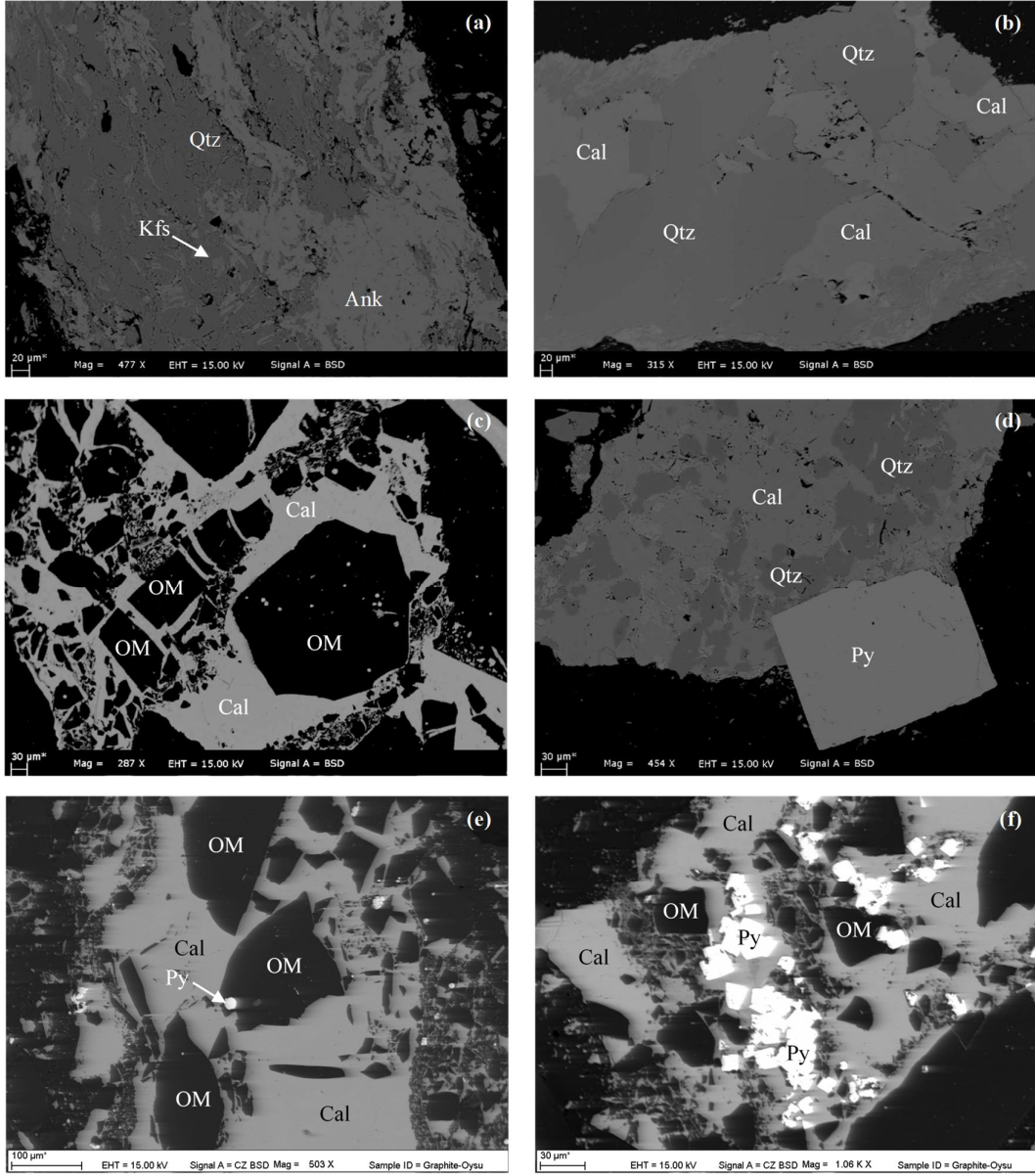


Şekil 4.8. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-7 ve CS-16 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve elementer haritaları (b, d ve f) (Kısaltmalar: Ap: apatit, Ank: ankerit, Chl: klorit, Fe-dolomit: demirli dolomit, Ill: illit, Kfs: K-feldspat, Mnz: monazite, Qtz: kuvars/silika, Ti: titanium oksit).

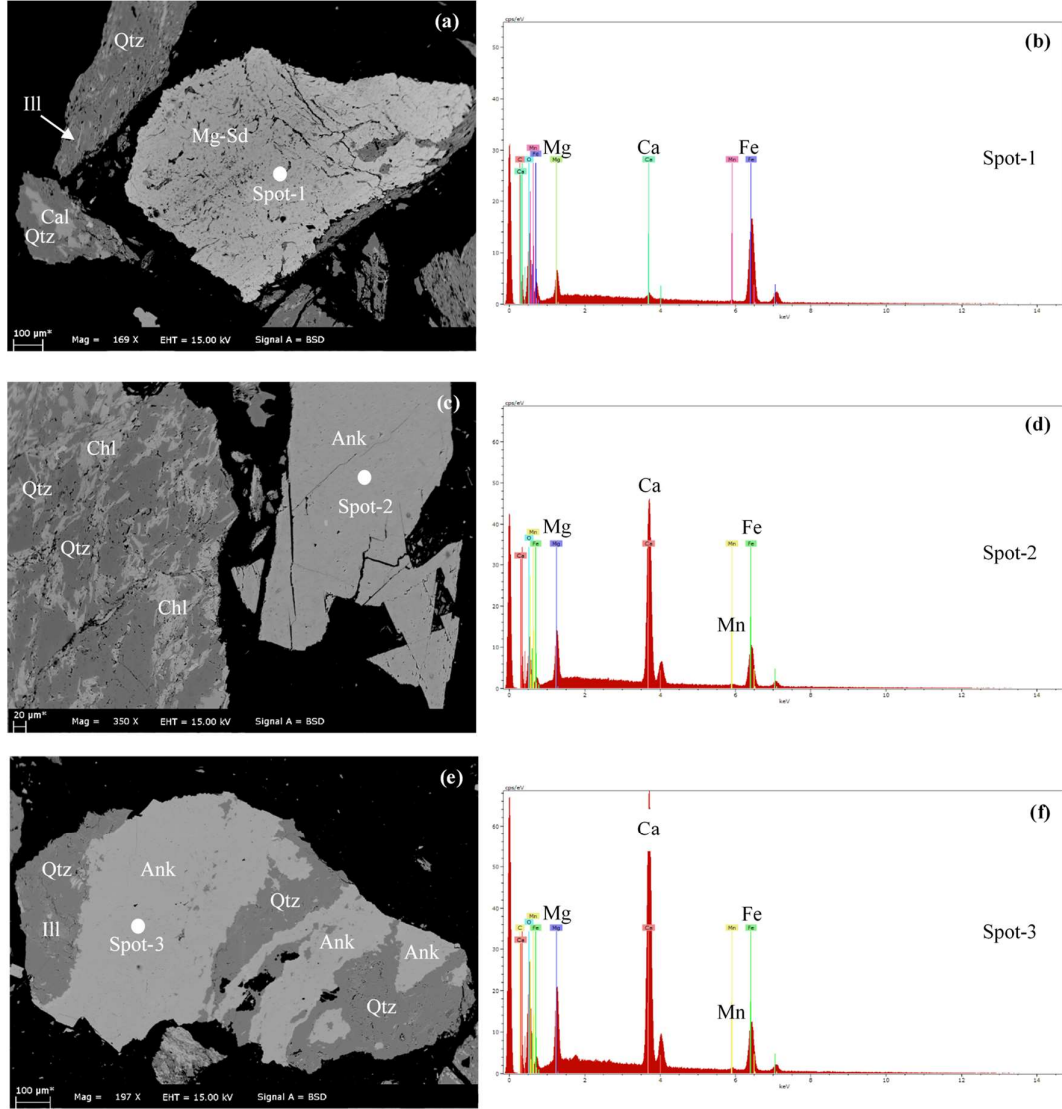
Tez kapsamında incelenen örneklerde karbonat mineralleri XRD analizleri sırasında genellikle baskın veya bol olarak tespit edilmişlerdir. Kalsit tez kapsamında incelenen örneklerdeki en yaygın karbonat mineralidir. Dolomit ise incelenen bazı örneklerde baskın faz olmakla beraber genellikle minör faz olarak tespit edilmiştir. Siderit ise az sayıda örnekte iz olarak belirlenmiştir. XRD analizlerine ek olarak ankerit SEM-EDS analizleri sırasında tez kapsamında incelenen örneklerde tespit edilen diğer bir karbonat mineralidir (Şekil 4.7 e-f, 4.11 a-b ve 4.12 a-b), Tez kapsamında yapılan SEM analizleri sırasında XRD sonuçlarına uyumlu olarak örneklerde kalsit yaygın olarak incelenen örneklerde tespit edilmiştir. Kalsit, incelenen örneklerde daha önce de belirtildiği gibi genellikle kuvars ve sülfür mineralleriyle beraber polimineral dolgu olarak kırık/çatlaklarda tespit edilmiştir (Şekil 4.9- 4.15), ancak çok yaygın olmamakla beraber kalsitler kil mineralli yığılımları içerisinde de tanımlanmıştır (Şekil 4.6 a-b), Tez kapsamında incelenen örneklerde XRD analizlerinde dolomit tespit edilmekle beraber yapılan SEM-EDX analizleri sonuçlarına göre kırık/çatlak dolgularında demirli dolomitler tanımlanmıştır (Şekil 4.8 e-f), Bazı örneklerde ise demirli dolomitlerin yer yer ankeritlere yakın demir içerdikleri için tam olarak demirli dolomit-ankerit ayrımı yapılamamıştır (Şekil 4.8 c-d), Bu durum XRD analizleri sırasında tespit edilen dolomitlerin bir kısmının demirli dolomit ve/veya ankerit karışımı olabileceğini işaret edebilir. Ankerit/demirli dolomitlerin bazı örneklerde yaygın olarak kuvars ile beraber polimineral kırık/çatlak dolgusu olarak da tespit edilmiştir (Şekil 4.8 e-f, 4.9 a-d ve 4.10 a-b). Kalsit ve ankerit/demirli dolomitlerin incelenen örneklerde kırık/çatlaklarda yaygın olmaları diyajenetik aşamada kalsiyum, demir ve magnezyumca zengin çözeltilerin kırık/çatlaklar içerisinde çökmesiyle ilişkili olabilir (Dawson ve ark., 2012; Ortega ve ark., 2010). Siderit, incelenen örneklerde ilginç bir şekilde magnezyumca zengin olup ve yer yer Mn ve Ca izleri sideritlerden SEM-EDX analizleri sırasında tespit edilmiştir (Şekil 4.7 e-f, 4.11 a-b ve 4.12 a-b). Sideritlerin magnezyumca zengin olmaları ve iz oranda Mn ve Ca içermeleri tez kapsamında incelenen örneklerde sideritlerin gözenek sularından erken diyajenetik aşamadan itibaren gelişmeleriyle ilişkili olabilir (Fernández-Nieto ve ark., 2003).



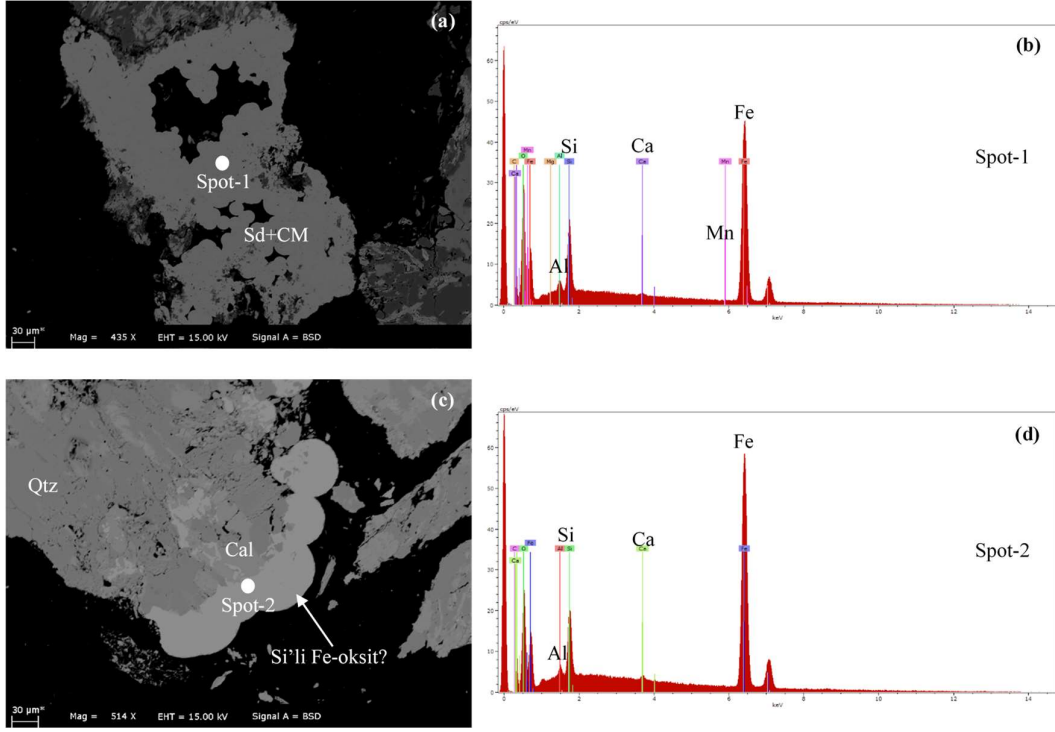
Şekil 4.9. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-8, CS15 ve SK KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c, d ve e) ve elementer haritaları (b ve f) (Kısaltmalar: Afs: alkali-feldspat, Apy: arsenopirit, Ank: ankerit, Kfs: K-feldspat, OM: organik/karbonlu madde, Qtz: kuvars/silika, Zrn: zirkon).



Şekil 4.10. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-8, CS-15, SK-KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 ve SK-29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (Kısaltmalar: Ank: ankerit, Cal: kalsit, Kfs: K-feldspat, OM: organik/karbonlu madde, Py: pirit, Qtz: kuvars/silika).

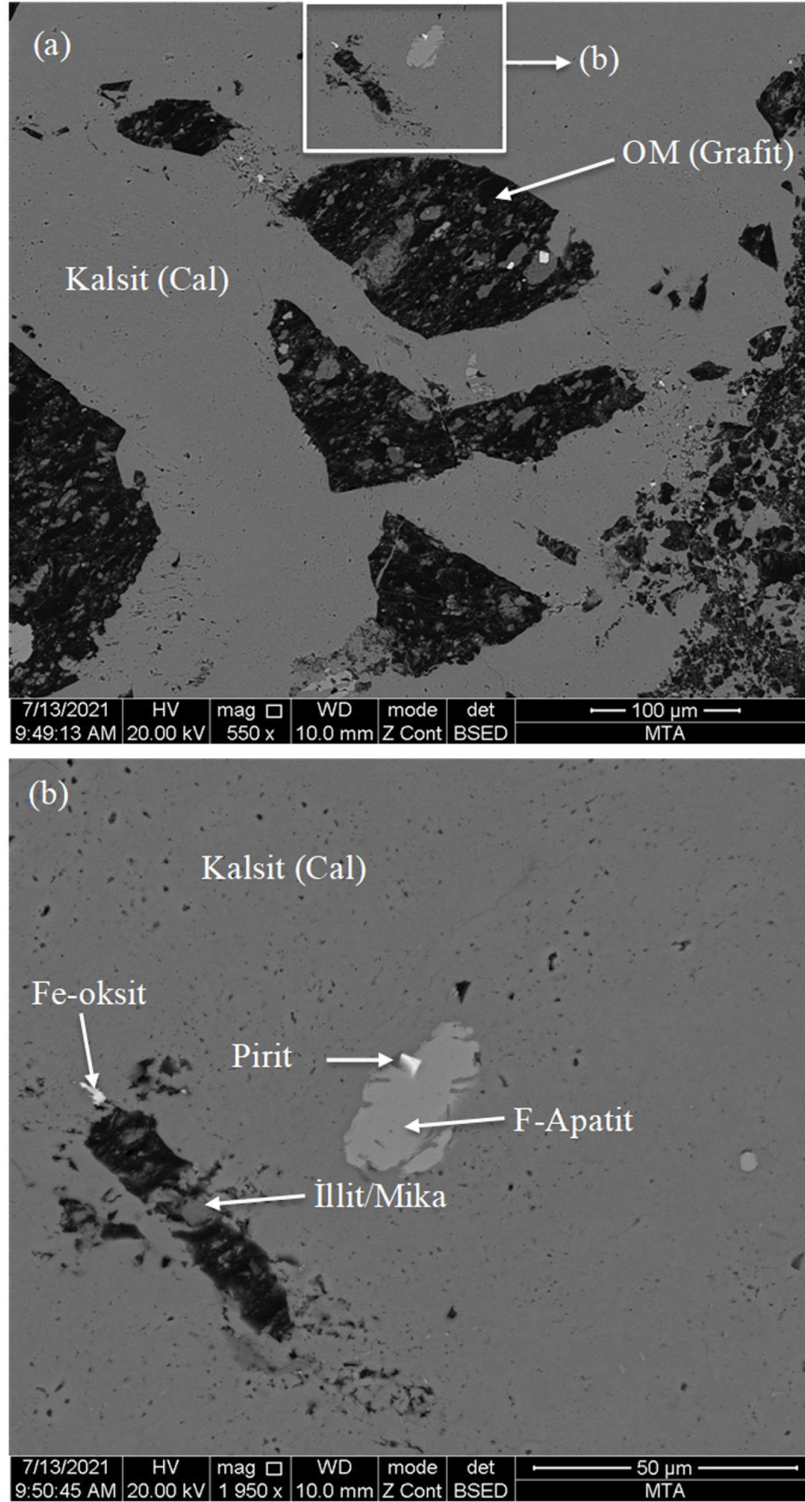


Şekil 4.11. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-15 ve CS-17 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve SEM-EDS (b, d ve f) verileri (Kısaltmalar: Ank: ankerit, Cal: kalsit, Chl: klorit, Ill: illit, Sd: iz oranda Mn içeren magnezyumlu siderit, Qtz: kuvars/silika).

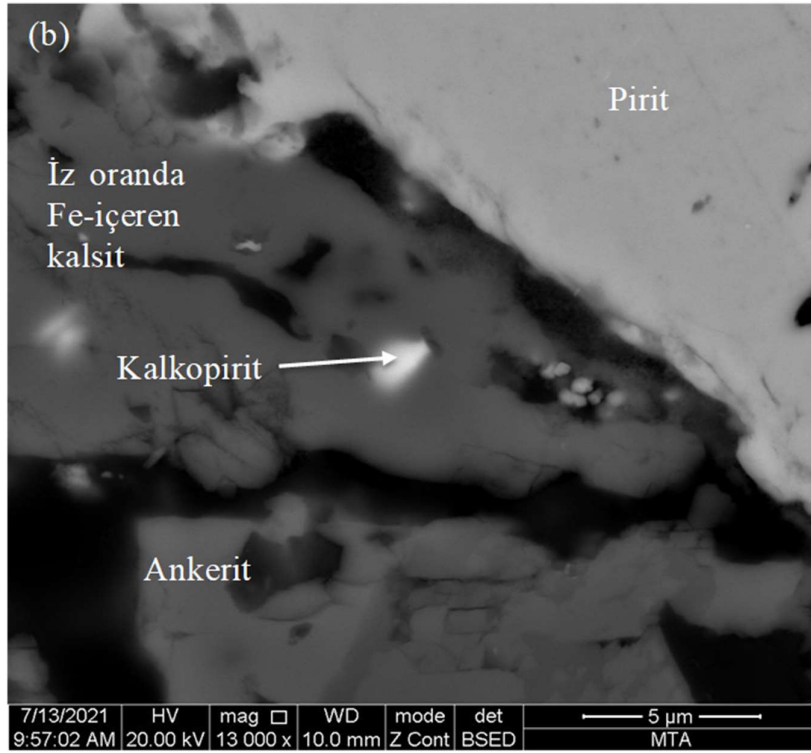
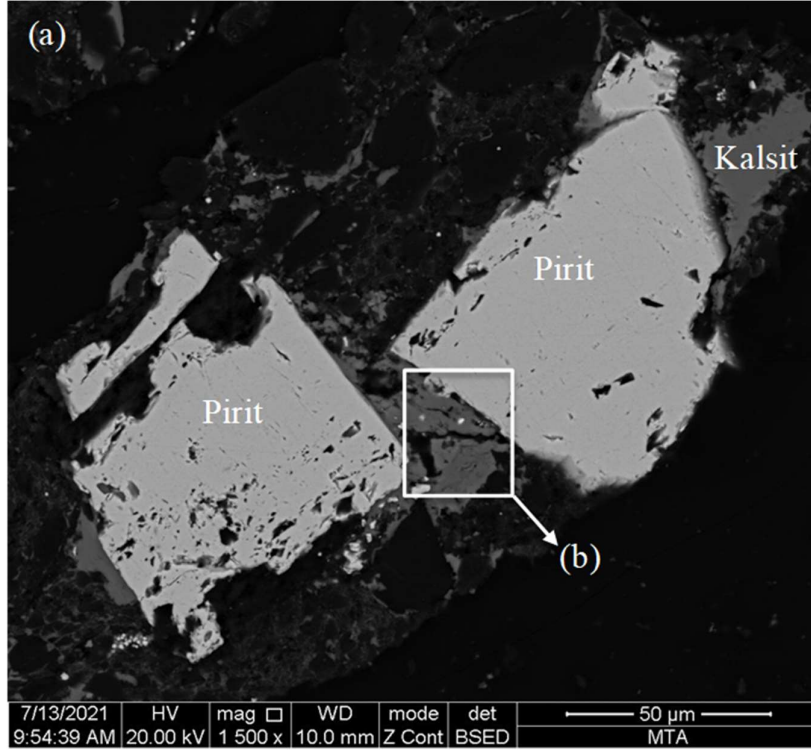


Şekil 4.12. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-08 ve CS-17 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a ve c) ve SEM-EDS (b ve d) verileri (Kısaltmalar: Cal: kalsit, CM: kil minerali, Sd: iz oranda Mn içeren siderit, Qtz: kuvars/silika).

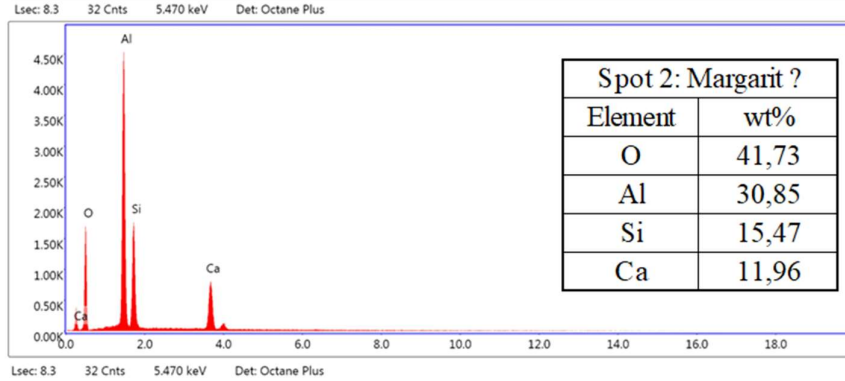
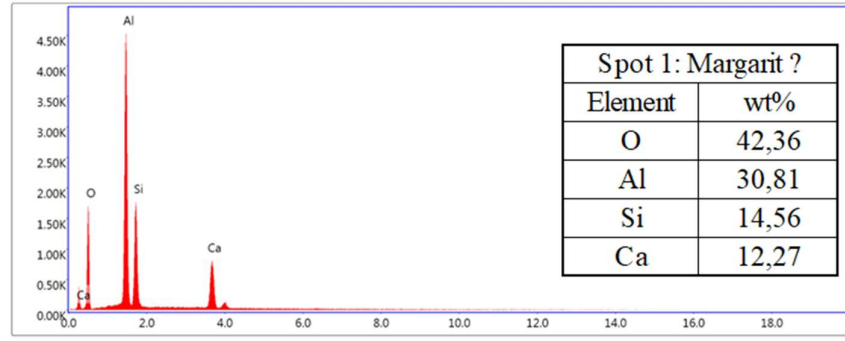
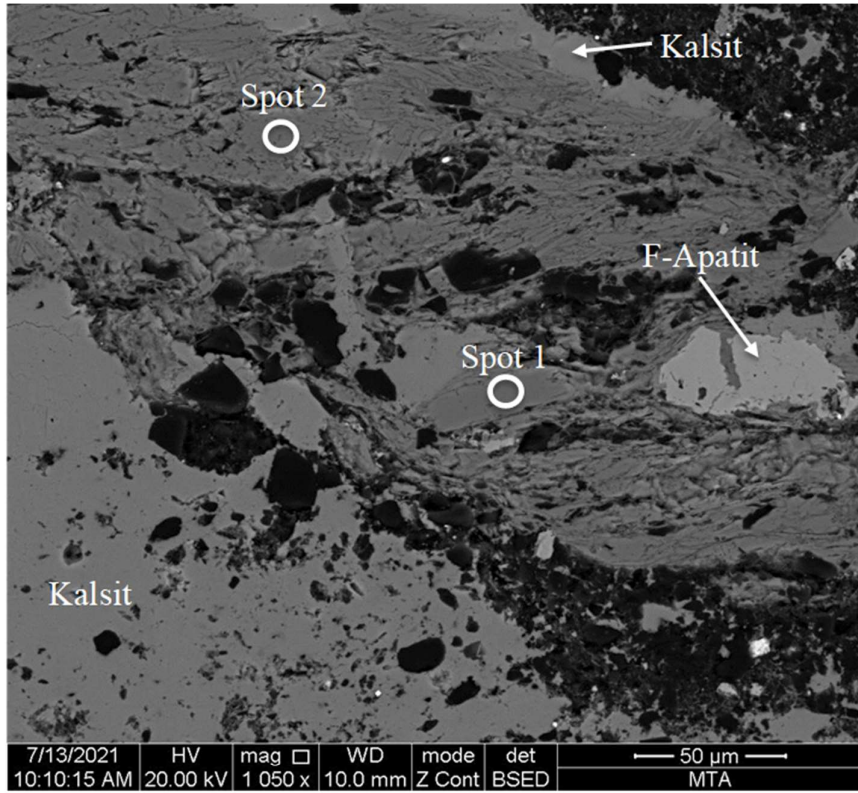
Tez kapsamında incelenen örneklerde XRD yardımıyla tanımlanabilen tek sülfid grubu minerali pirit olmakla beraber SEM-EDS analizlerinin sonuçlarına göre örneklerde aksesuar mineral olarak arsenopirit, kalkopirit ve sfaleritte tanımlanmıştır (Şekil 4.9 d, 4.9 c-f ve 4.11 a-b). Pirit, SEM analizleri sırasında çoğunlukla kuvars ve karbonat mineralleriyle beraber polimineral kırık/çatlak dolgusu şeklinde gözlenmiştir (Şekil 4.6 d-f, 4.9 c-f ve 4.11 a-b). Buna ek olarak bazı örnekler ender olarak framboidal piritler de tanımlanmıştır (Şekil 4.2 c-f ve 4.6 e). Tez kapsamında incelenen SK 2015/2 sondajından alınan CS-8 no'lu örnekte ise ilginç şekilde framboidal kristal yapısını korumuş silişçe zengin Fe-oksitler tespit edilmiştir (Şekil 4.8 c-d), Organik maddece zengin sedimanter kayalarda ve kömürlerde framboidal piritler genellikle erken diyajenez aşamasında gözenek suları veya ilerleyen aşamalarda ortamda sirküle eden çözeltiler tarafından kolaylıkla okside edilebilirler (Kolker, 2012).



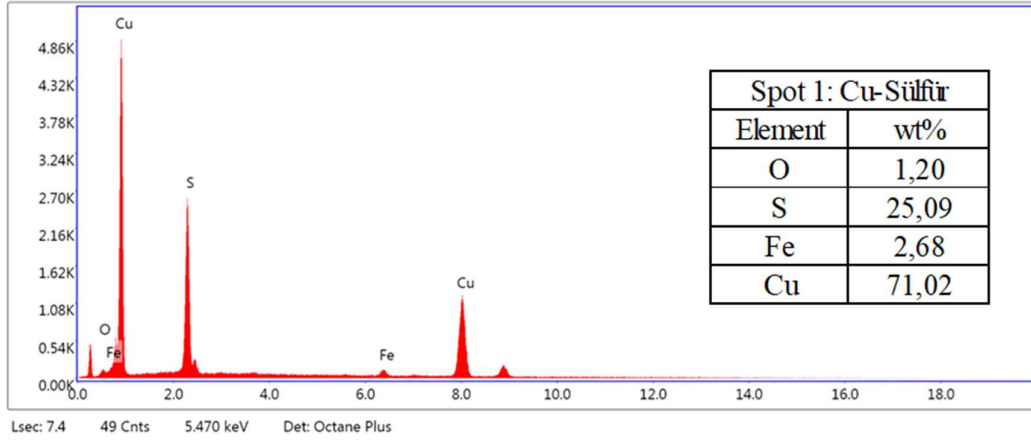
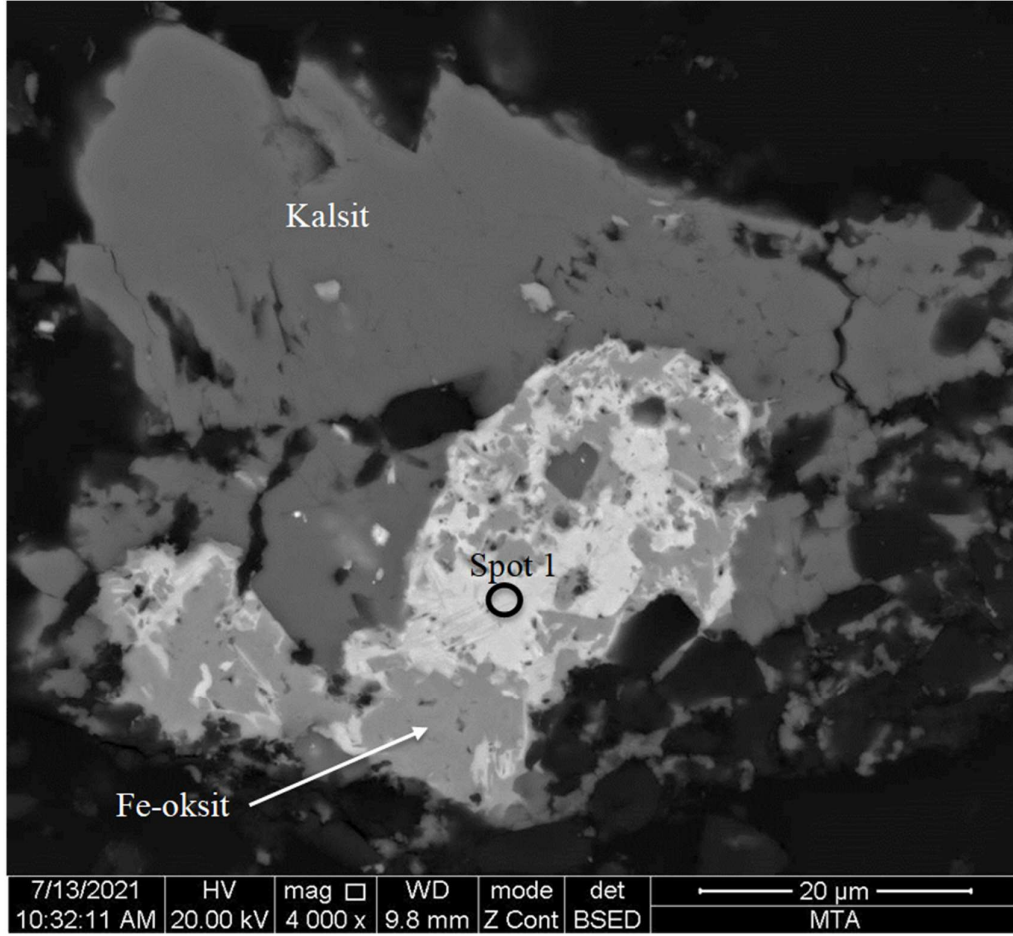
Şekil 4.13. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) Epijenetik kalsit, (b) pirit ve F-apatitin daha yakından görünümü ve mikron büyüklüğündeki Fe-oksit ve illit/mika.



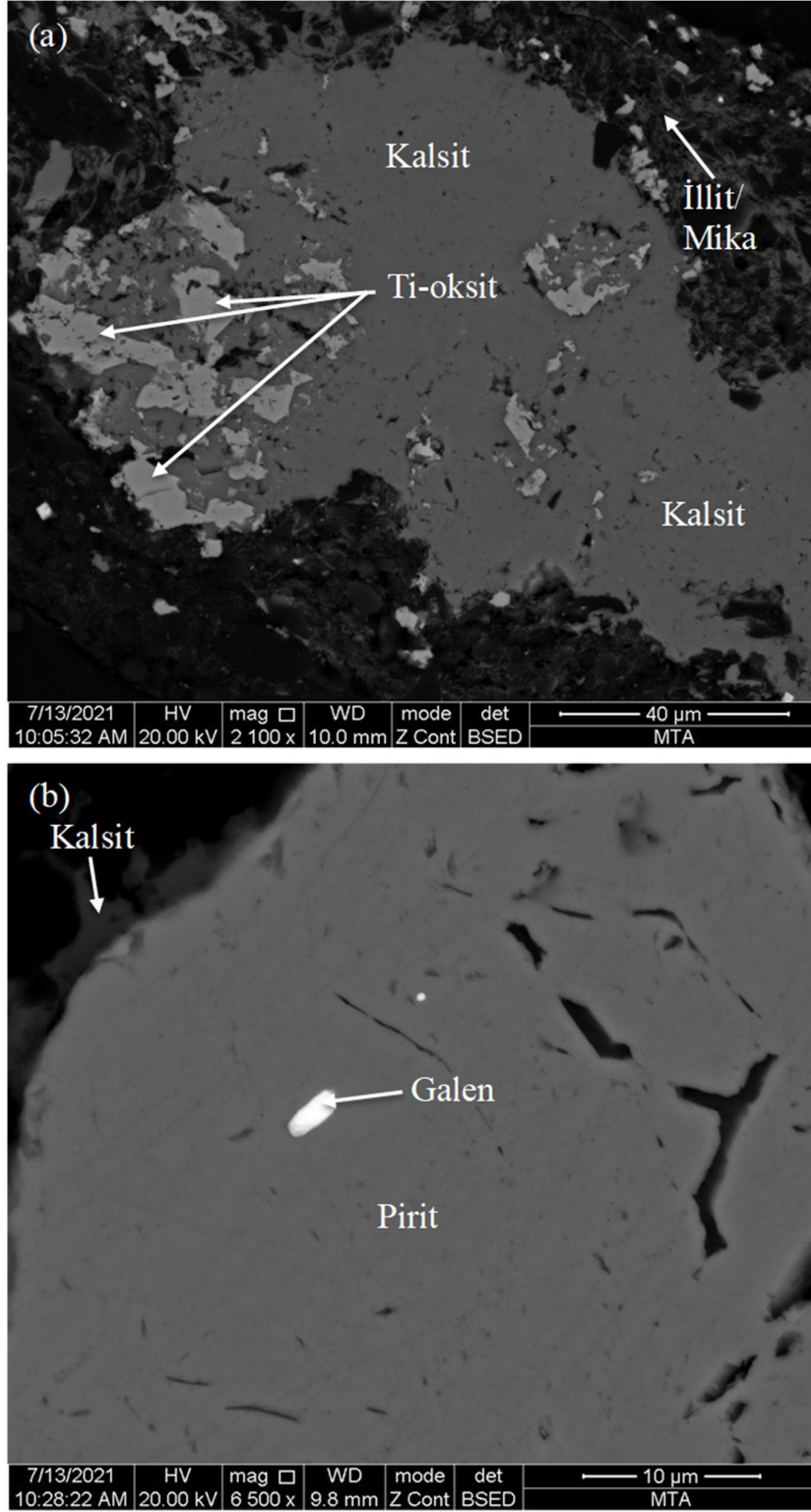
Şekil 4.14. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) Epijenetik kalsit ve pirit, (b) Kalsit ve piritin daha yakından görünümü ve mikron büyüklüğündeki kalkopirit ve ankerit.



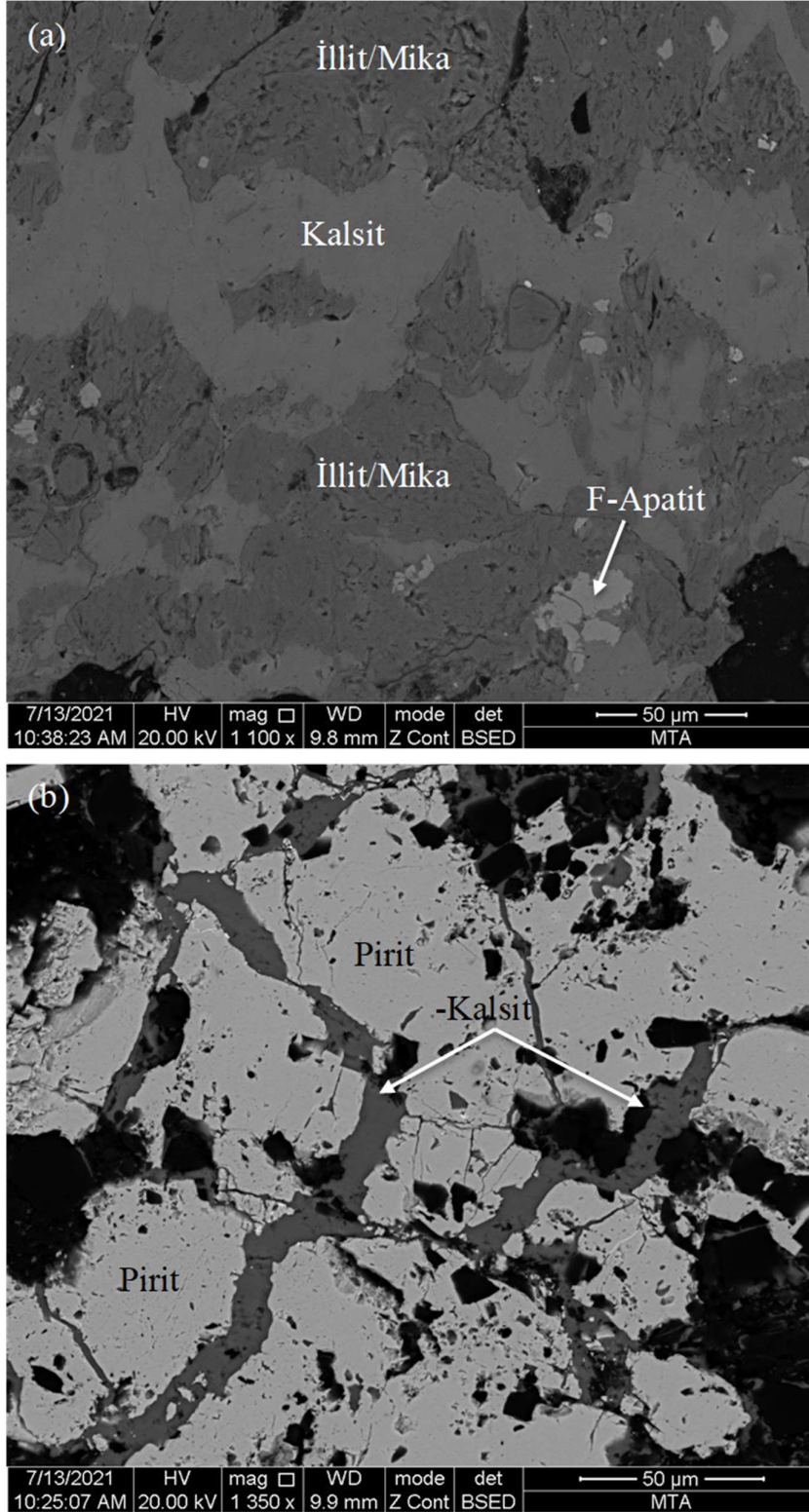
Şekil 4.15. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan kalsit, F-Apatit ve kimyasal bileşimi yardımıyla tahmin edilen olası margarit, Not: Margarit minerali, yüksek Al içeriğiyle anortitten ayrılmaktadır.



Şekil 4.16. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan epijenetik kalsit ve bunun içindeki Fe-oksit ve Cu-sülfür minerali.



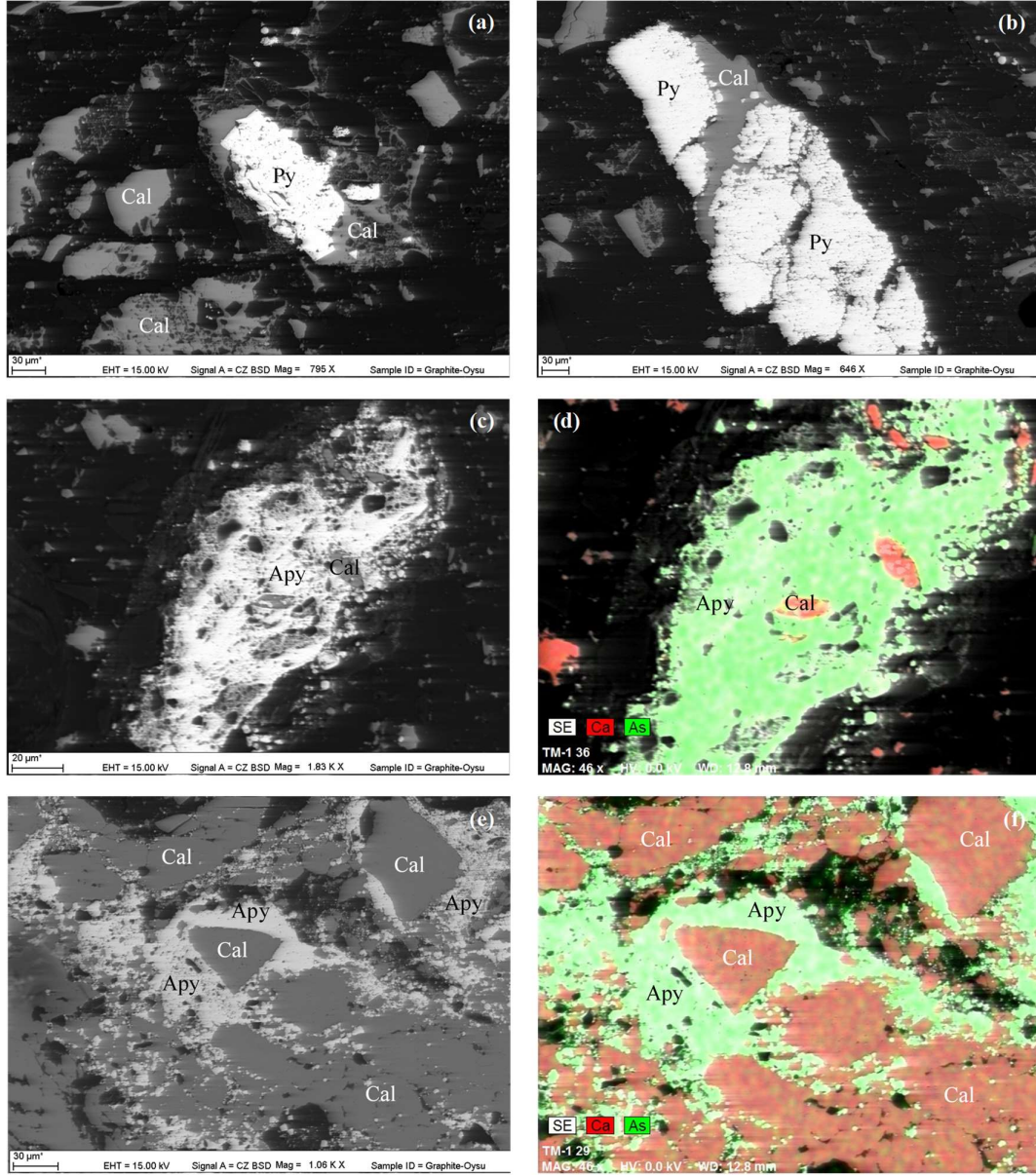
Şekil 4.17. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) Epijenetik kalsit ve Ti-oksit, (b) Kalsit, pirit ve pirit içinde mikron büyüklüğündeki galen.



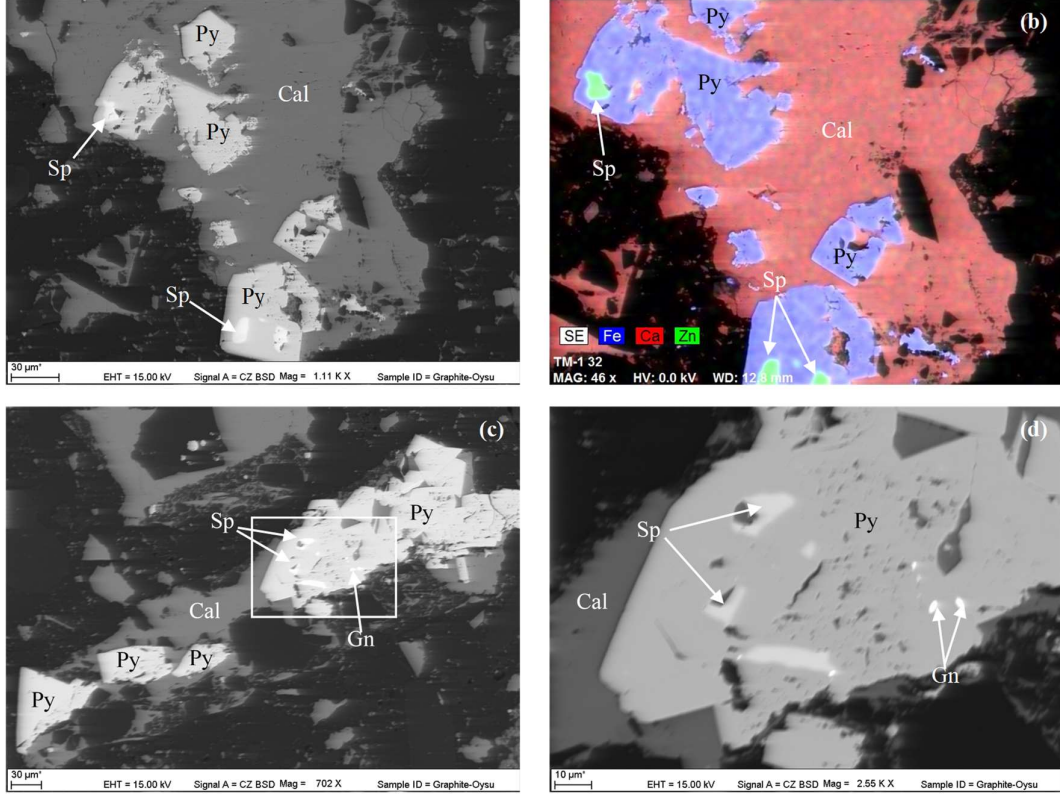
Şekil 4.18. Oysu grafit sahasından alınan GR-2019 nolu örneğin karbonla kaplanmış parlak kesitinde SEM-EDS yardımıyla tanımlanan mineraller, (a) İllit/Mika ve epijenetik kalsit, (b) Piritin çatlak-kırıklarını doldurmuş kalsit.

Bunun sonucunda piritlerdeki kükürtün ayrılmasıyla framboidal yapıda Fe-oksitler gelişebilir. Piritlere benzer şekilde arsenopiritler kırık/çatlak dolgusu şeklinde karbonat mineralleriyle beraber tanımlanmışlardır (Şekil 4.9 d, 4.13 c-f ve 4.15 a-b). SEM-EDS analizleri sırasında ayrıca bazı kırık/çatlak dolgusu piritlerde ise eser miktarda As tespit edilmiştir (Şekil 4.15 c-d). Sfalerit ve kalkopirit, tez kapsamında incelenen SK 2015/2 ve SK-KH-04 sondajlarından alınan örneklerde yapılan SEM analizleri sırasında sıklıkla tanımlanmıştır (Şekil 4.14 a-d ve 4.15 e-f). Bahsi olunan sondajlarda sfalerit kırık/çatlak dolgusu olan pirit ve galenler beraber bulunmaları diyajenetik aşamada ortamda sirküle eden Fe, As, Zn, Pb, Cu ve SO₄ içeren çözeltilerin kırık/çatlaklarda çökelmeleri ile ilişkili olduklarını işaret edebilir (Crespo ve ark., 2006; Ortega ve ark., 2010). Ancak incelenen örneklerde tanımlanan framboidal pirit kristalleri çökme ortamındaki veya erken diyajenetik aşamadaki anoksik koşullara bağlı olarak gelişmesiyle ilişkili olabilir (Chou, 2012; Wilkin ve ark., 1996).

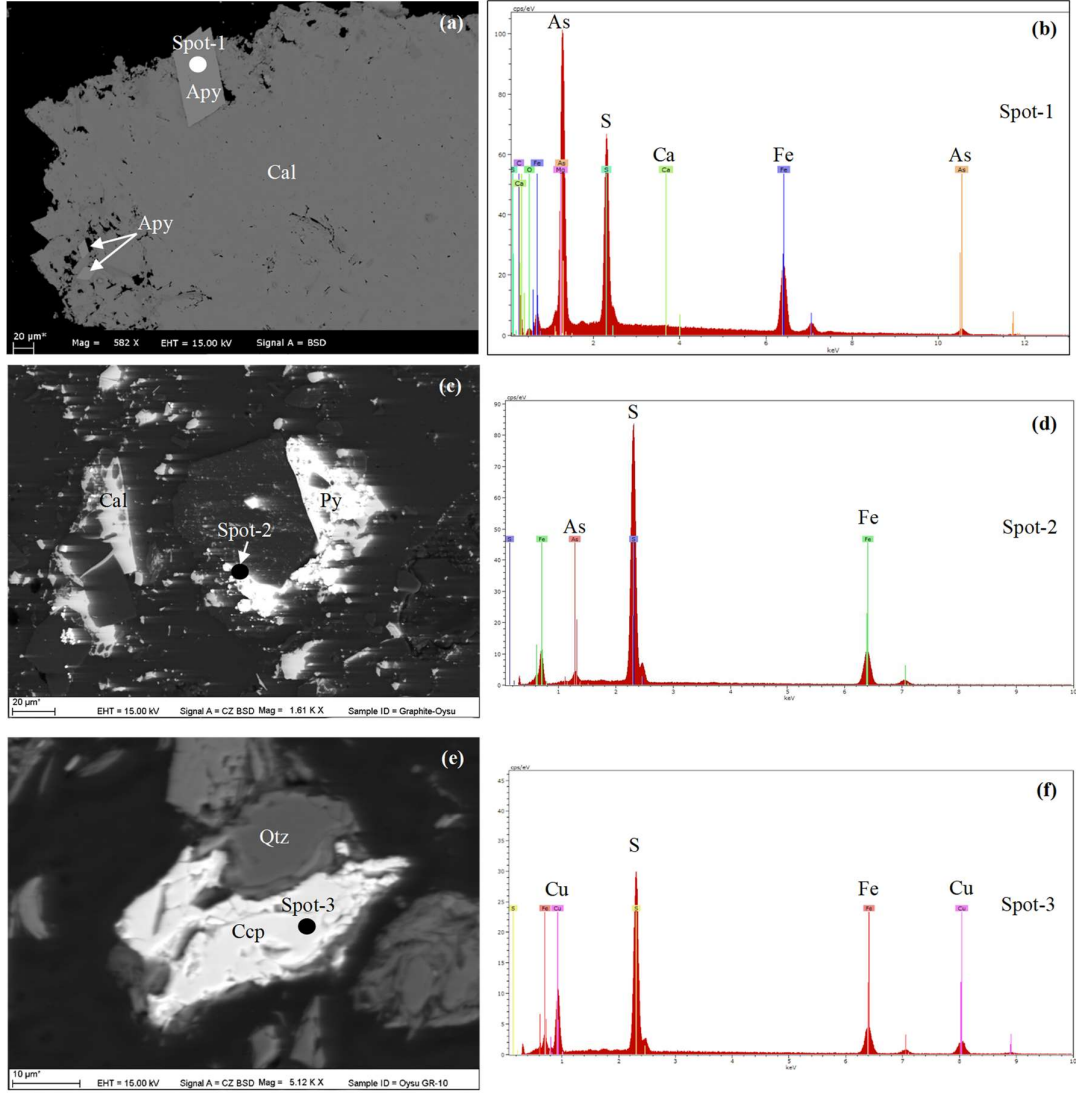
Tez kapsamında incelenen örneklerde fosfat grubu mineraller SEM-EDS analizleri sırasında yaygın olmamakla beraber kil yığışmalarının içerisinde tanımlanmışlardır, SEM-EDS verilerine göre incelenen örneklerde tanımlanabilen fosfat grubu mineralleri apatit ve monazit'tir (Şekil 4.6 a-b, 4.7 c-d, 4.8 a, c-f ve 4.16). Apatitlerden yapılan SEM-EDS analizleri sonuçlarına göre apatitler genellikle Ca-fosfat bileşimde iken bazı örneklerde iz oranda Cl ve F apatitlerden tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde tanımlanan diğer bir fosfat mineralli olan monazitten ise SEM-EDS verilerine göre La ve Ce dışında nadir toprak elementi olan Nd iz olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Apatitlerde iz oranda Cl ve F tespit edilmesi ve monazitlerin nadir toprak grubu elementi içermeleri incelenen örneklerin metamorfizması sırasında apatit ve monazitlerin gelişmiş olabileceğini işaret edebilir (Liu ve ark., 2011; Nutman, 2007). Bununla beraber incelenen örneklerde fosfatların kil mineralli yığışmalar içerisinde tanımlanması, apatit ve monazitin olasılıkla Afyon Zonu'nun temelini oluşturan Pan-Afrikan kökenli metamorfiklerden çökme ortamına detritik katkılar ile ilişkili olması daha olasıdır.



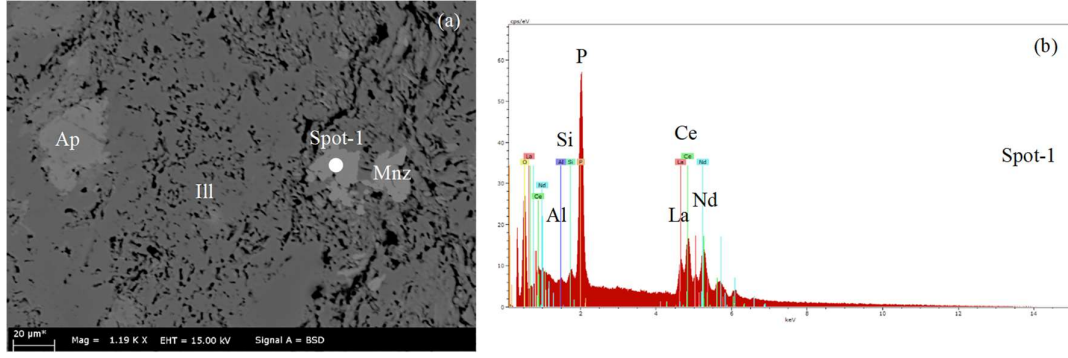
Şekil 4.19. Oysu grafit sahasında yapılan SK-KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 ve SK-29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve d) ve elementer haritaları (Kısaltmalar: Apy: arsenopirit, Cal: kalsit, Py: pirit).



Şekil 4.20. Oysu grafit sahasında yapılan SK-KH-04 no'lu sondajdan alınan GR-1 ve SK-29 no'lu sondajdan alınan GR-10 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve d) ve elementer harita (b) (Kısaltmalar: Cal: kalsit, Gn: galen, Py: pirit, Sp: sfalerit).



Şekil 4.21. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-08 ve SK-KH-04 no'lu sondaj alınan GR-1 örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a, c ve e) ve SEM-EDS (b, d ve f) verileri (Kısaltmalar: Apy: arsenopirit, Cal: kalsit, Ccp: kalkopirit, Py: As içeren pirit, Qtz: kuvars/silika).



Şekil 4.22. Oysu grafit sahasında yapılan SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-08 örnekten hazırlanan parlak kesitlerde tanımlanan minerallere ait SEM-BSE görüntüleri (a) ve SEM-EDS (b) verileri (Kısaltmalar: Ap: apatit, Ill: illit/mika, Mnz: nadir toprak elementi içeren monazit).

Tez kapsamında SEM incelemeleri gerçekleştirilen örneklerdeki kırık/çatlak dolgularının yaygın olarak birkaç mineral bir arada tanımlanmaktadır. Bu tarz birkaç minerallerin bir arada bulunduğu polimineral dolgularının merkezinde SEM-EDS verilerine göre genellikle pirit tanımlanmıştır (Şekil 4.10 e-f ve 4.13 a-b). Bazı örneklerde yaygın olmamakla beraber pirit diğer sülfid minerallerinin etrafında da gelişmiştir (Şekil 4.14 a-d). Kırık/çatlakların merkezinde bulunan sülfid minerallerinin etraflarında ise genellikle karbonat grubu mineralleri ve nadir olarak kuvarslar tanımlanmıştır (Şekil 4.10 f ve 4.15 e-f). Kırık/çatlak dolgusu olarak sülfid minerallerinin gözlenmediği örneklerde ise illit ve kuvars merkezde bulunurken bunların etrafında karbonat mineralli gelişimleri tanımlanmıştır (Şekil 4.6 c-d, 4.7 a-d, 4.8 a-d ve 4.10 a-d). Bunlara ek olarak özellikle SK-KH-04 no'lu sondaj alınan GR-1 ve SK 2015/2 no'lu sondajdan alınan CS-15 ve CS-17 örneklerinde ise yaygın olmamakla beraber kırık/çatlak sadece pirit ve karbonat grubu minerallerden oluşan monomineral dolgularda mevcuttur (Şekil 4.10 a, e ve 4.15 c-d). Tez kapsamında incelenen örneklerde tanımlanan kırık/çatlaklardaki polimineral dolgularla erken diyajenez aşamasından itibaren ortamda sirküle eden çözeltilerin Fe, Ca, Mg ve SO₄ zengin olduklarını ve As, Pb, Zn ve Cu gibi metallerinde çözünmüş olarak bulundurabileceklerini düşündürebilir. Organik maddece zengin sedimanlara ve kömür damarlarına nüfus eden bu tarz çözeltilerin kaynağı genellikle üzerleyen birimlerden sızan gözenek suları ve/veya çökeltim alanın yakınlarında bulunan metallik cevherleşmelere neden hidrotermal çözeltiler olduğu düşünülmektedir (Dawson ve ark., 2012; Diehl ve ark., 2012; Hatch ve ark., 1976). Nitekim, çalışma alanının yakınlarında

Murat Dağı çevresindeki granitik sokulumlara bağılı olarak gelişen Sb-Cu-Pb-Zn cevherleşmelerinin varlığı rapor edilmiştir (Delibaş ve ark., 2012). Bu cevherleşmelerden yapılan cevher petrografisi, jeokimyasal ve izotop analizleri çalışma alanın yakın çevresinde meteorik ve magmatik kökenli suların karışmasıyla cevherleşmelerin geliştiği belirtilmektedir (Delibaş ve ark., 2012; Gökçe ve Spiro, 1994). Ayrıca Murat Dağı bölgesindeki Gökler kömür sahasında kömürlerin kırık/çatlak dolgularında arsenikçe zengin pirit, arsenopirit ve sfaleritlerin varlığı da rapor edilmiştir. Bu durumun Murat Dağı çevresindeki cevherleşmelere neden olan hidrotermal çözeltilerin kömür damarlarına nüfuz etmesiyle ilişkili olabileceği ifade edilmiştir (Karayığit ve ark., 2000). Bu durum tez kapsamında incelenen örneklerde tespit edilen kırık/çatlak dolgusu kuvars, sülfür ve karbonat minerallerinin kısmı olarak ortama nüfuz etmiş olabilecek hidrotermal çözeltiler ile ilgili olabileceğini düşündürmektedir.

Tez kapsamında örneklenen SK-06 sondajından derinlik boyunca XRD-TK difraktogramları baz alınarak 12 adet örnek seçilmiş, XRD-KF difraktogramları üzerinde kil fraksiyonu mineralleri tanımlanmıştır (Çizelge 4.6). Kil fraksiyonunda baskın minerali illit oluşturmaktadır. Az oranda kaolinit ve ender miktarda klorit tanımlanmıştır. Bu çalışmada XRD-KF'nun glikollü piklerinde illit kristalinite indeksi (IC), Kübler (1973)'e göre ölçülmüştür. İllit kristalinite indeksi (IC) illitin glikollü pikinin 10 \AA 'daki yarı yüksekliğinin 2θ olarak genişliğidir. Örneklerde illit kristalinite değerleri 0,25-0,29 $\Delta^2\theta$ aralığında olup ortalaması 0,27 $\Delta^2\theta$ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). İllit kristalinite hesaplanmasına ek olarak aynı örneklerde Weaver (1960)'e göre illit kristalinitesi keskinlik (SR) oranı da hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). Bu oran 10 \AA pikinin boyunun, $10,5 \text{ \AA}$ pikinin boyuna oranıdır ($SR = h(10 \text{ \AA}) / h(10,5 \text{ \AA})$). Hesaplanan illit kristalinitesi keskinlik oranı 1,97 ile 2,88 arasında değişmektedir ve ortalaması 2,40'dır (Çizelge 4.6). Tez kapsamında Kübler indeksine göre saptanan IC değerlerinin ortalaması, metamorfik yüksek ankizon (metamorphic high anchizone) veya prehnit-pumpellyit (prehnite-pumpellyite) fasiyesini göstermektedir ve metamorfik fasiyes olarak bu zonda sıcaklık $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ civarındadır (Abad ve ark., 2010; Verdel ve ark., 2011'den). İllit kristalinitesi keskinlik oranı ortalaması (2,40) ve Kübler indeksinin ortalama (0,27) değerlerinin on tabanlı logaritmaları alındığında Kübler ve Wever indekslerine göre bu değerler "ankizon"a düşmektedir (Blenkinsop, 1988).

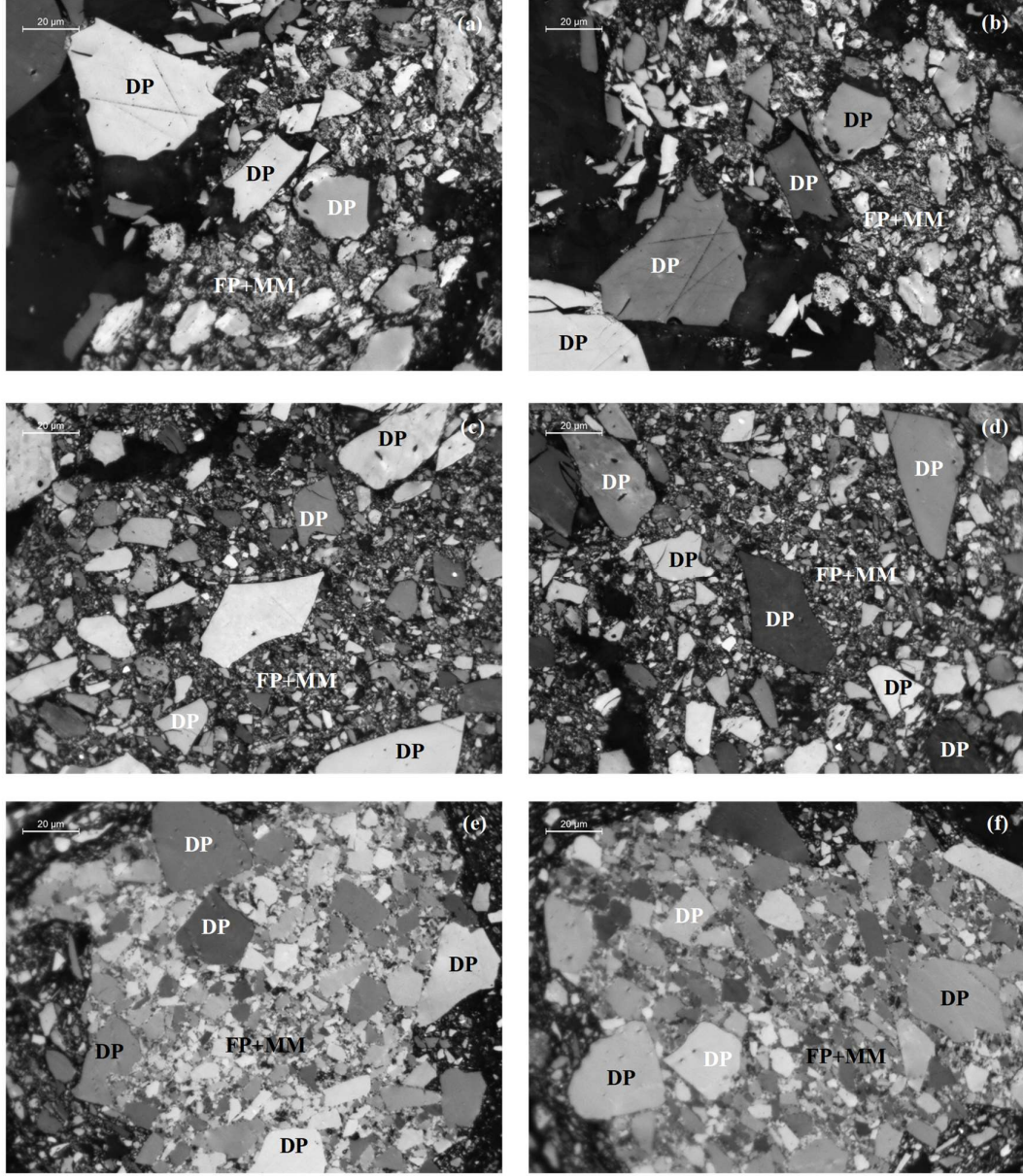
Çizelge 4.6. Tez kapsamında incelenen SK-06 nolu sondajdan derinlik boyunca alınan örneklerin XRD-KF’da tanımlanan illit kristalinite (IC) ve illit keskinlik oranı (SR) değerleri.

Sondaj No	Örnek No	Yüzeyden Derinlik		Kil Fraksiyonunda Tanımlanan Kil Mineralleri	İllit Kristalinite Değerleri ($\Delta \cdot 2\Theta$)	İllit Keskinlik Oranı
		Giriş (m)	Çıkış (m)			
SK-06	SN-01	9,3	10,3	İllit + Kaolinit	0,25	1,97
	SN-02	10,3	11,3	İllit + Kaolinit	0,27	2,04
	SN-04	12,3	13,2	İllit	0,25	2,03
	SN-13	26,9	27,9	İllit	0,27	2,29
	SN-15	28,9	29,9	İllit \pm Kaolinit	0,28	2,43
	SN-28	40,7	41,5	İllit \pm Kaolinit	0,27	2,45
	SN-29	41,5	42,3	İllit \pm Kaolinit	0,25	2,88
	SN-34	45,3	46,0	İllit + Kaolinit	0,28	2,50
	SN-40	49,4	50,4	İllit + Kaolinit	0,25	2,77
	SN-43	52,4	53,0	İllit \pm Kaolinit	0,29	2,86
	SN-46	54,5	55,0	İllit \pm Kaolinit \pm Klorit	0,28	2,66
	SN-49	57,0	57,5	İllit \pm Kaolinit \pm Klorit	0,25	1,97
Ortalama					0,27	2,40

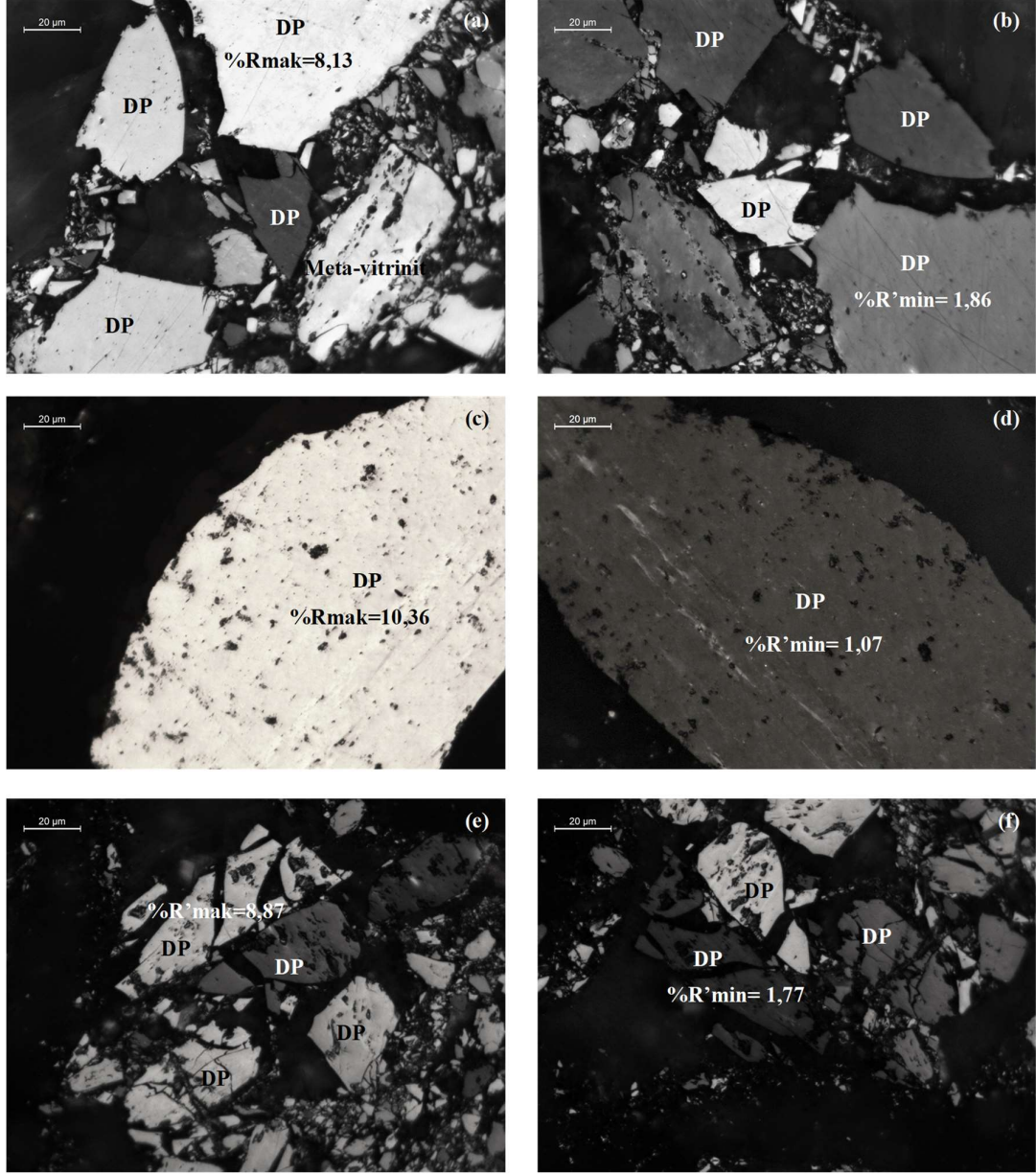
4.3. Petrografik Analizler

4.3.1. Organik petrografi analizleri

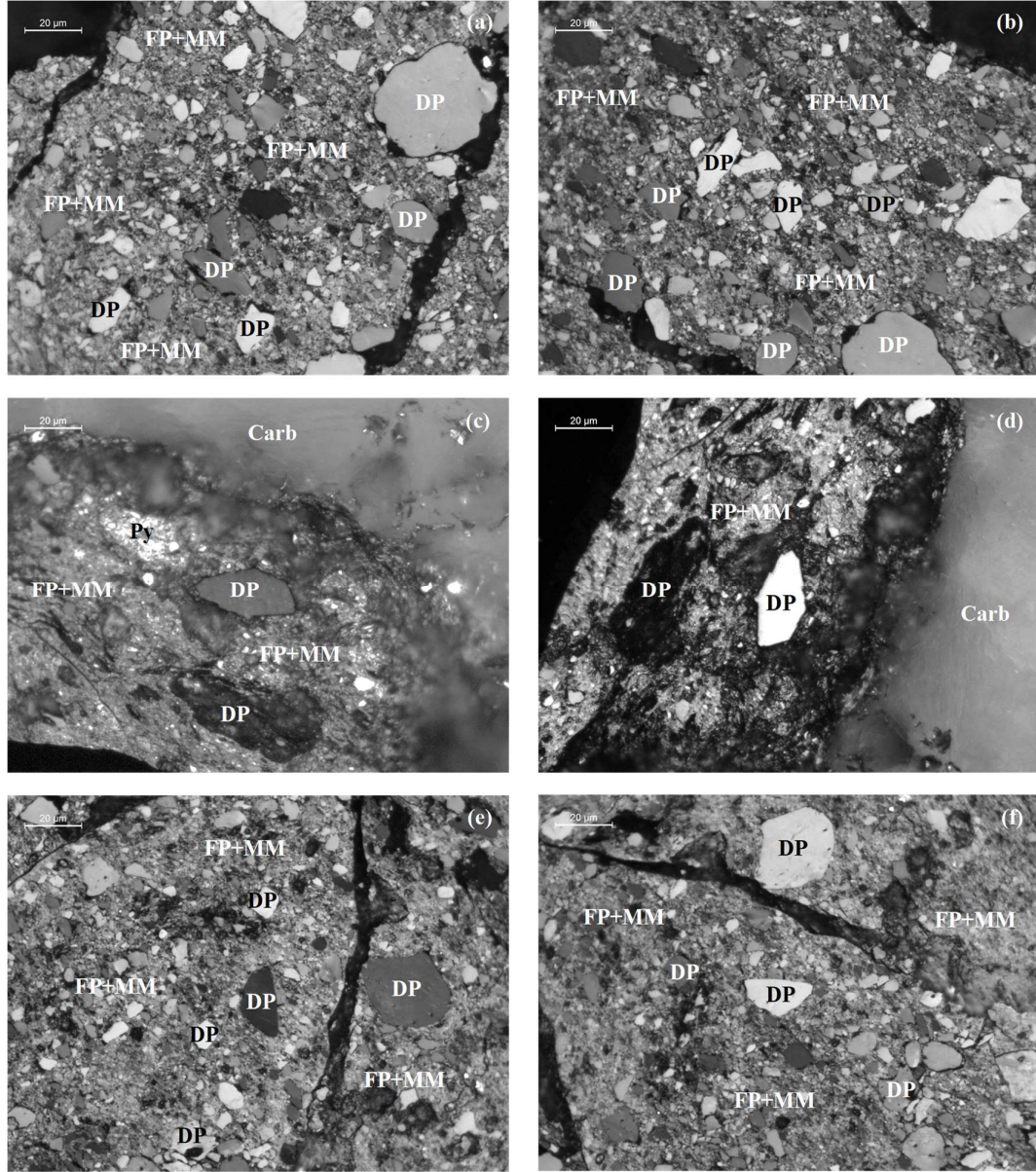
Oysu grafit sahasından alınan örneklerde petrografik gözlemler yapılmıştır. Petrografik tanımlamalarla ilgili üstten aydınlatmalı bazı mikroskop görüntüleri Şekil 4.23-4.28’de sunulmuştur. Oysu grafit sahasından örneklenen 2015/2, SK-KH-04, SK-02, SK-05, SK-07, SK-14, SK-16, SK-29 ve SK-30 sondajlarından alınan örneklerden hazırlanan parlatma bloklarından yapılan organik petrografik analizler sonucuna göre örneklerde ince taneli grimsi beyaz renkli karbonlu madde ($<20 \mu\text{m}$) ve mineral karışımı matrisi içerisinde grimsi beyaz renkli iri taneli ($\geq 20 \mu\text{m}$) karbonlu madde yaygın olarak gözlenmektedir (Şekil 4.23). Karbonlu maddeler 45° ’lik polarizatör kullanılarak yapılan gözlemlere yaygın olarak anizotropik özellik sunmaktadırlar (Şekil 4.24). İncelenen örneklerin mekanik öğütme ile hazırlandığı dikkate alındığı için seçili 2 adet parça örnekten şistoziteye dik ve paralel hazırlanan örneklerde yine ince taneli grimsi beyaz renkli karbonlu madde ($<20 \mu\text{m}$) ve mineral karışımı matrisi içerisinde grimsi beyaz renkli iri taneli ($\geq 20 \mu\text{m}$) karbonlu madde yaygın olarak gözlenmektedir (Şekil 4.25). Bu



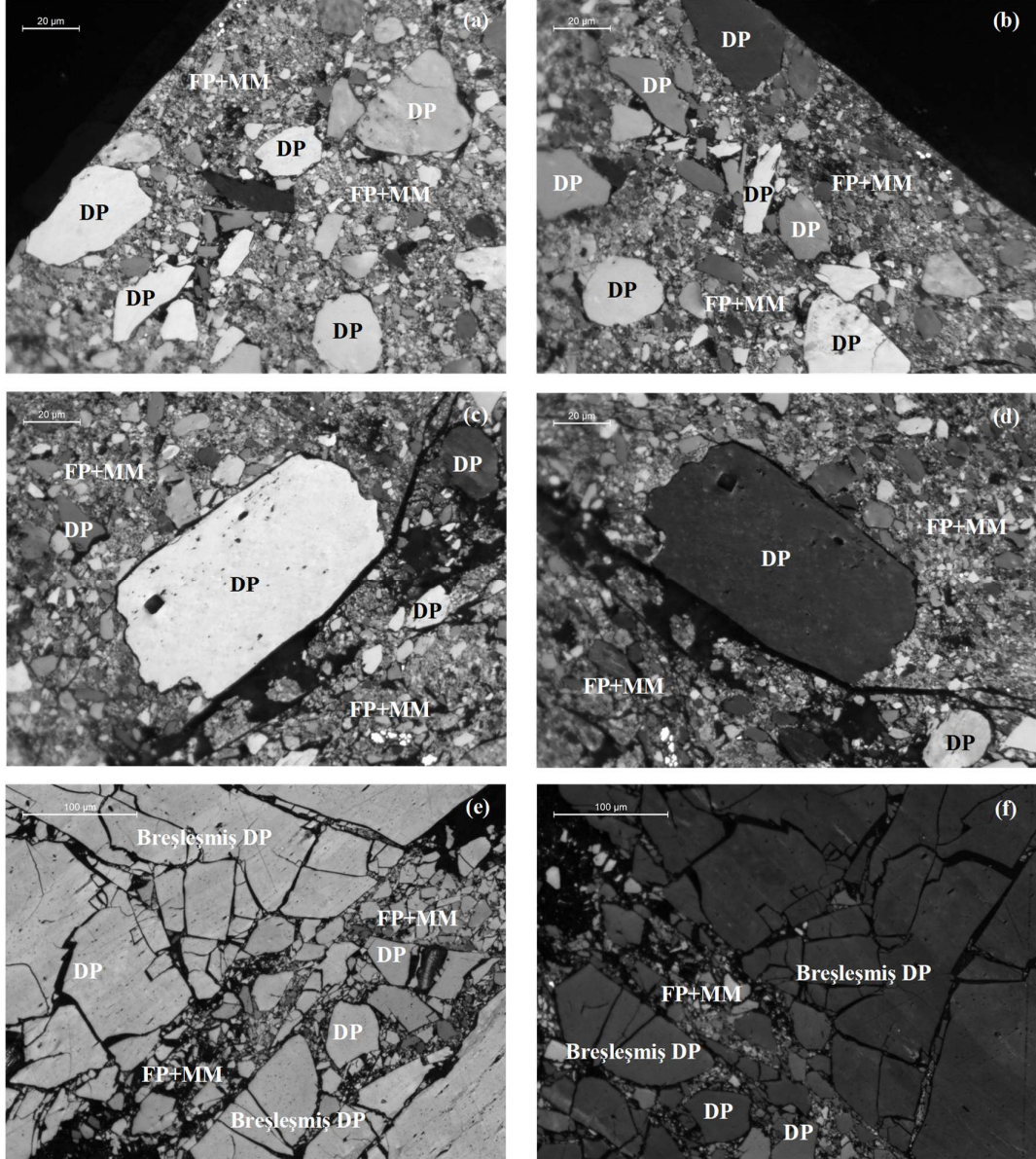
Şekil 4.23. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktaki 45°'lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP) ve ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM).



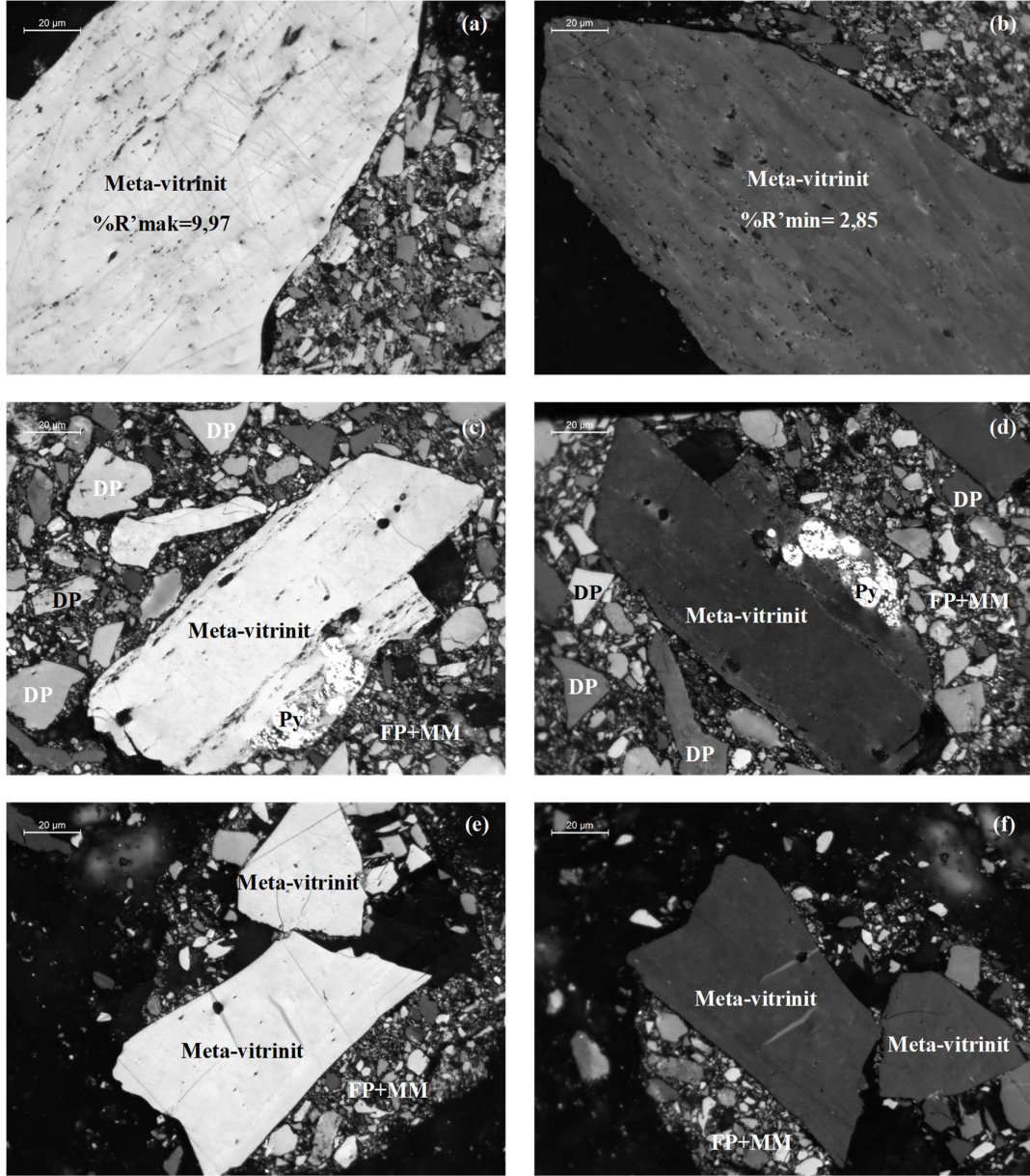
Şekil 4.24. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktaki 45°'lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP) ve ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM).



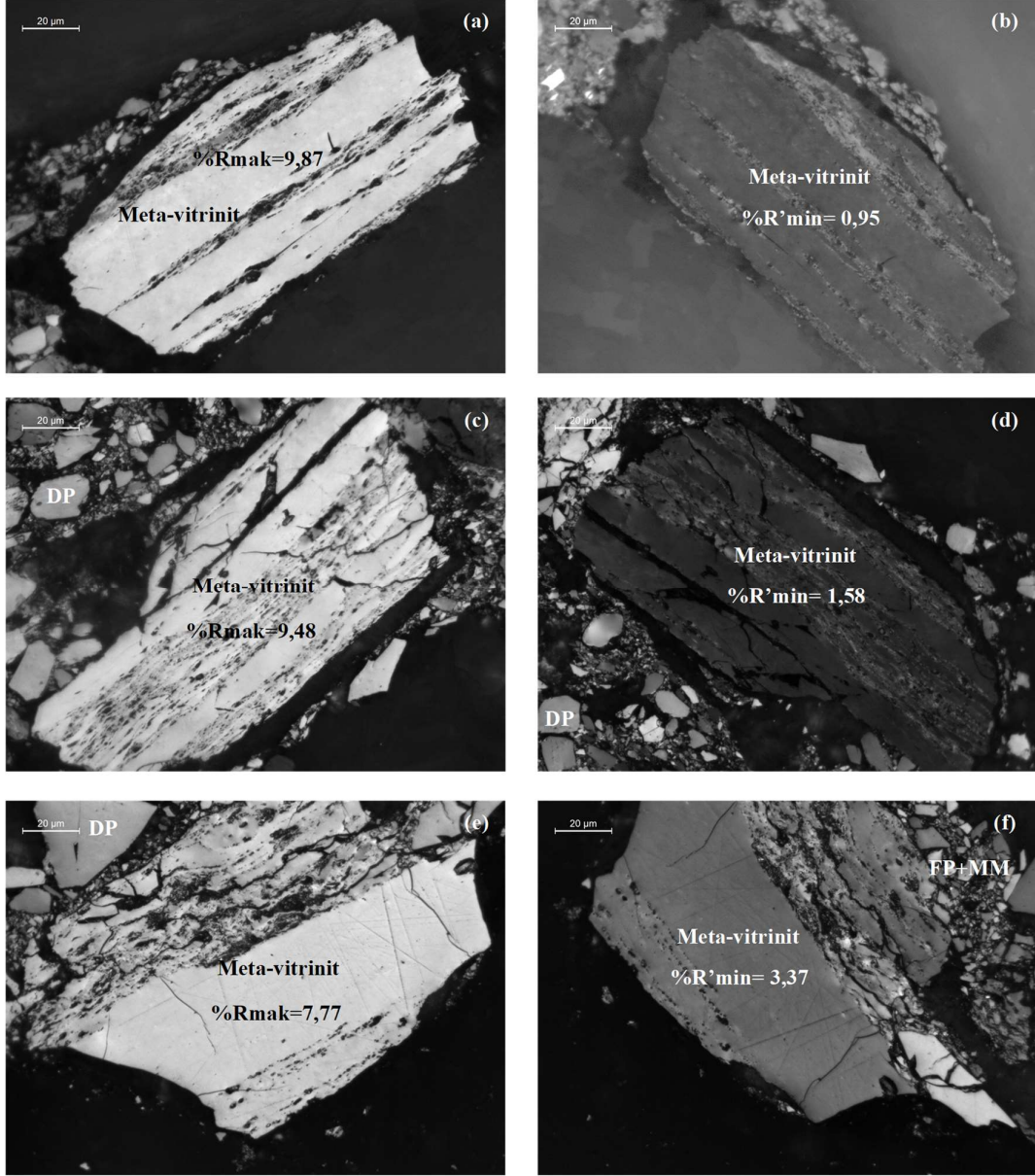
Şekil 4.25. Oysu grafit sahasından derlenen ve şistoziteye paralel olarak hazırlanmış parlatma bloğunda üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıkta 45°'lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP), ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi ve karbonat minerali (Carb).



Şekil 4.26. Oysu grafit sahasından derlenen ve şistoziteye dik olarak hazırlanmış parlatma bloğunda üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktaki 45°'lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP) ve ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi.



Şekil 4.27. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıktaki 45°'lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP), ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi ve ilksel dokuları kısmen korunmuş olası meta-vitrinitler.



Şekil 4.28. Oysu grafit sahasında yapılan sondajlardan örneklerden hazırlanmış parlatma bloklarından üstten aydınlatmalı mikroskopta normal ışıkta 45°'lik polarizatör kullanılarak tanımlanan iri taneli karbonlu madde (DP), ince taneli karbonlu madde (FP) ve mineral madde (MM) matriksi ve ilksel dokuları kısmen korunmuş olası meta-vitrinitler.

gözlem, 1 mm altındaki tanelerden hazırlanan parlatma bloklarındaki görünümün öğütme ile ilgili olmadığını ortaya koymuştur. Ancak şistoziteye dik ve paralel hazırlanan örneklerde karbonlu maddeler breşleşme ile ilişkili bir doku sundukları da tespit edilmiştir. Bununla beraber incelenen örneklerde nadir olarak şiddetli anoiztropi gösteren organik/karbonlu maddeler de mevcuttur (Şekil 4.26). Bahsi olunan bu organik/karbonlu maddelerin diğer bir belirteç özellikleri ise ilksel hücre dokularının kısmı olarak korunmuş olmalarıdır (Şekil 4.27 ve 4.28). Bu durum dikkate alındığında ilksel dokunun korunduğu daha koyu grimsi renkli olan tanelerin olasılık meta-vitrinit ve daha açık grimsi renk sunanların ise korunmuş inertinit maseralleri (olasılıkla füsinit) olabileceklerini işaret etmektedir. Üstten aydınlatmalı mikroskop kullanılarak tanımlanabilen mineral maddeler XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak karbonat, kuvars/silika, kil mineralleri ve pirittir (örn. Şekil 4.25). Örneklerde kırık/çatlaklar SEM-EDS veriyle uyumlu olarak genellikle kuvars/silika ve karbonat mineralleri tarafından doldurulmuştur. Ayrıca bazı örneklerde ise kil mineralli ve piritlerde kırık/çatlak içerisinde tanımlanabilmiştir. Framboidal piritler ender olarak ilksel dokunun kısmı olarak korunabildiği meta-vitrnitlerin içerisinde gözlenmiştir.

Tez kapsamında ölçülen yansıtma değerleri, Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. İncelenen örneklerden ölçülen en yüksek %R_{mak} değeri 10,46'dir. Aynı örneklerden ölçülen en düşük %R_{min} değeri 0,55'dir. Diğer taraftan mekanik öğütme ile hazırlanmış grafit/semi-grafit örneklerinden gerçek minimum (%R_{min}) vitrinit yansıtma değeri ölçülememektedir (Kilby, 1991). Bu sorunu ortadan kaldırmak için şistoziteye dik ve paralel parça örneklerden %R_{min} ve %R_{mak} değerlerinin ölçülmesi tavsiye edilmektedir (Rodriguez ve ark., 2013). Tez kapsamında, deneysel çalışmalar kısmında da açıklandığı gibi, şistoziteye dik ve paralel olarak hazırlanmış iki adet parça örnekten vitrinit yansıtmaları ölçülmeye çalışılmıştır. Bu örneklerden şistoziteye paralel ve dik örneklerde ölçülen en yüksek yansıtma değeri sırayla 11,00 %R_{mak} ve 9,40 %R_{mak}'dir. Şistoziteye dik ve paralel örneklerde ölçülen en düşük minimum vitrinit yansıtma değeri sırasıyla 1,38 %R_{min} ve 0,89 %R_{min}'dir. Ancak yukarıda bahseldiği üzere taneli ve breşik yapıda olmaları şistoziteye dik ve paralel örneklerdeki %R_{mak} ve %R_{min} değerleri arasındaki farklılıklarının ayrıntılı olarak değerlendirilmesi engellemektedir. Diğer taraftan bu tez çalışması incelenen örneklerde %R_{mak}

Çizelge 4.7. Tez kapsamında SK-2015/2 nolu sondajda ölçülen yansıtma değerlerinin ölçüm sayısı (n), sınır değerleri, ortalama ve standart sapma (Stdev) değerleri.

Sondaj No	Örnek No	Yuzeyden Derinlik		%R'min				%R'mak					
		Giriş (m)	Çıkış (m)	n	Sınır Değerler	Ortalama	Stdev	n	Sınır Değerler	Ortalama	Stdev		
SK-2015/2	CS-01	10,9	11,2	18	0,76	4,55	1,51	0,90	18	3,06	7,81	5,49	1,48
	CS-02	13,0	13,5	29	1,31	3,54	2,06	0,52	30	7,83	9,32	8,43	0,38
	CS-03	13,5	14,0	37	1,40	4,29	2,06	0,64	37	7,16	9,18	8,14	0,47
	CS-04	14,0	14,5	35	1,41	3,81	2,24	0,65	35	6,32	9,01	7,98	0,48
	CS-05	19,6	20,0	38	0,55	3,19	1,62	0,68	36	8,06	10,40	9,36	0,59
	CS-06	25,0	26,0	18	0,95	5,98	2,34	1,55	18	7,25	10,46	8,80	0,92
	CS-07	26,0	27,0	9	1,69	5,63	3,18	1,28	9	6,51	8,36	7,42	0,65
	CS-08	27,0	28,0	30	1,35	6,87	2,79	1,19	31	6,87	9,09	7,89	0,52
	CS-09	28,0	28,4	6	1,46	3,33	2,30	0,64	7	7,11	8,11	7,61	0,45
	CS-10	28,4	29,0	35	0,82	4,63	2,41	0,85	35	7,11	9,07	7,98	0,52
	CS-11	29,0	30,0	12	0,65	1,77	0,93	0,31	12	6,63	8,13	7,32	0,46
	CS-12	33,5	34,3	38	0,93	3,86	2,33	0,66	36	7,02	9,28	7,74	0,55
	CS-13	34,3	34,9	1	1,73	1,73	1,73		1	7,47	7,47	7,47	
	CS-14	34,9	35,6	23	0,66	3,34	1,79	0,63	24	7,04	8,56	7,55	0,42
	CS-15	35,6	36,6	19	1,06	4,49	2,02	0,87	17	6,87	9,05	7,90	0,52
	CS-16	36,6	37,6	10	1,07	2,39	1,85	0,50	10	7,47	8,54	7,94	0,38
	CS-17	37,6	38,6	10	0,70	4,24	2,13	1,35	10	6,21	8,87	7,55	0,74
	CS-19	39,5	40,5	38	1,38	3,88	2,34	0,73	39	7,12	9,66	8,14	0,59

değerlerinin %11'e kadar ulaşabildiğini ve %R'min değerlerinin en düşük %0,55'e seviyeye kadar düştüğünü, yani belirgin bir anizotropiye sahip olduğunu göstermektedir. Tez kapsamının amacına uygun olarak ölçülen görünür maksimum ve görünür minimum organik madde (meta-vitrinit) yansıtma değerlerinin her bir örnekteki en düşük minimum (%R'min) ve en yüksek maksimum (%R'mak) değerleri, Kilby (1988 ve 1991) tarafından verilen formül kullanılarak tüm örnekler için görünür random (rastgele) yansıtma değeri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda %vRo değeri 3,08 olarak bulunulmuştur. Ortalama bu değer kullanılarak yansıtma ölçümü yapılan 18 örnekten $T_{\text{pik gömülme}}$ ortalama 226 (°C) ve $T_{\text{pik hidrotermal}}$ ortalama 296 (°C) olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan her bir örnekte ölçülen minimum ve maksimum değerlerinin aritmetik ortalaması alınmış ve bu ortalama değerlerden %vRo değeri 4,01 olarak bulunulmuştur. Benzer şekilde bu değer yardımıyla $T_{\text{pik gömülme}}$ ortalama 247 (°C) ve $T_{\text{pik hidrotermal}}$ ortalama 330 (°C) olarak hesaplanmıştır. Bu veri, daha sonra açıklandığı mikro-Raman verileriyle karşılaştırıldığında (313°C ve 342°C) özellikle $T_{\text{pik hidrotermal}}$ verileriyle büyük uyumluluk gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bu sonuç, beklenildiği gibi tez kapsamında incelenen semi-grafit oluşumlarını meydana getiren grafitleşmenin normal gömülmeden ziyade tektonik olarak etkin bölgede hidrotermal faaliyetlerin etkisinde oluşabileceğini göstermektedir.

Tez kapsamında mikro-Raman bölümünde de açıklandığı gibi, bu ölçümlerden yararlanılarak Baludikay ve ark. (2018) tarafından olgun-yüksek olgun ve olgunlaşma sonrası için verilen formüller kullanılarak semi-grafitler için $R_{\text{mcR0}}\% \equiv v_{\text{Ro eq}}\%$ değerleri genel ortalama verileri kullanılarak sırasıyla %2,48 ve %5,04 olarak hesaplanmıştır. Olgun-yüksek olgun birimler için kullanılan formülden hesaplanan $v_{\text{Ro eq}}\%=2,48$ değeri, yansıtma sonuçlarından hesaplanan ortalama değerlerden (%3,08 ve %4,01) son derece düşüktür ve bu formül Baludikay ve ark. (2018) tarafından da açıklandığı gibi grafitleşmenin görüldüğü bu kayalar için uygulama alanı bulunmamaktadır. Buna karşın olgunlaşma sonrası birimler için önerilen ve mikro-Raman $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$ intensite oranları yardımıyla hesaplanan $v_{\text{Ro eq}}\%=5,04$ yansıtma değeri değeri incelenen semi-grafitlere uygun olabileceği görülmektedir. Çünkü bu değer yardımıyla $T_{\text{pik hidrotermal}}$ ortalama sıcaklık 359 °C olarak hesaplanacaktır. Bu sıcaklık verisi de mikro-Raman verileriyle karşılaştırıldığında (313°C ve 342°C) çok zayıf oranda yüksek olsada büyük uyum göstermektedir. Tez kapsamında daha sonra açıklandığı gibi,

belirlenen sıcaklık daha düşük yeşil şist fasiyesindeki bir metamorfizma fasiyesini işaret etmektedir.

4.3.2. Tavan-tabantaşı örneklerinden yapılan petrografi analizleri

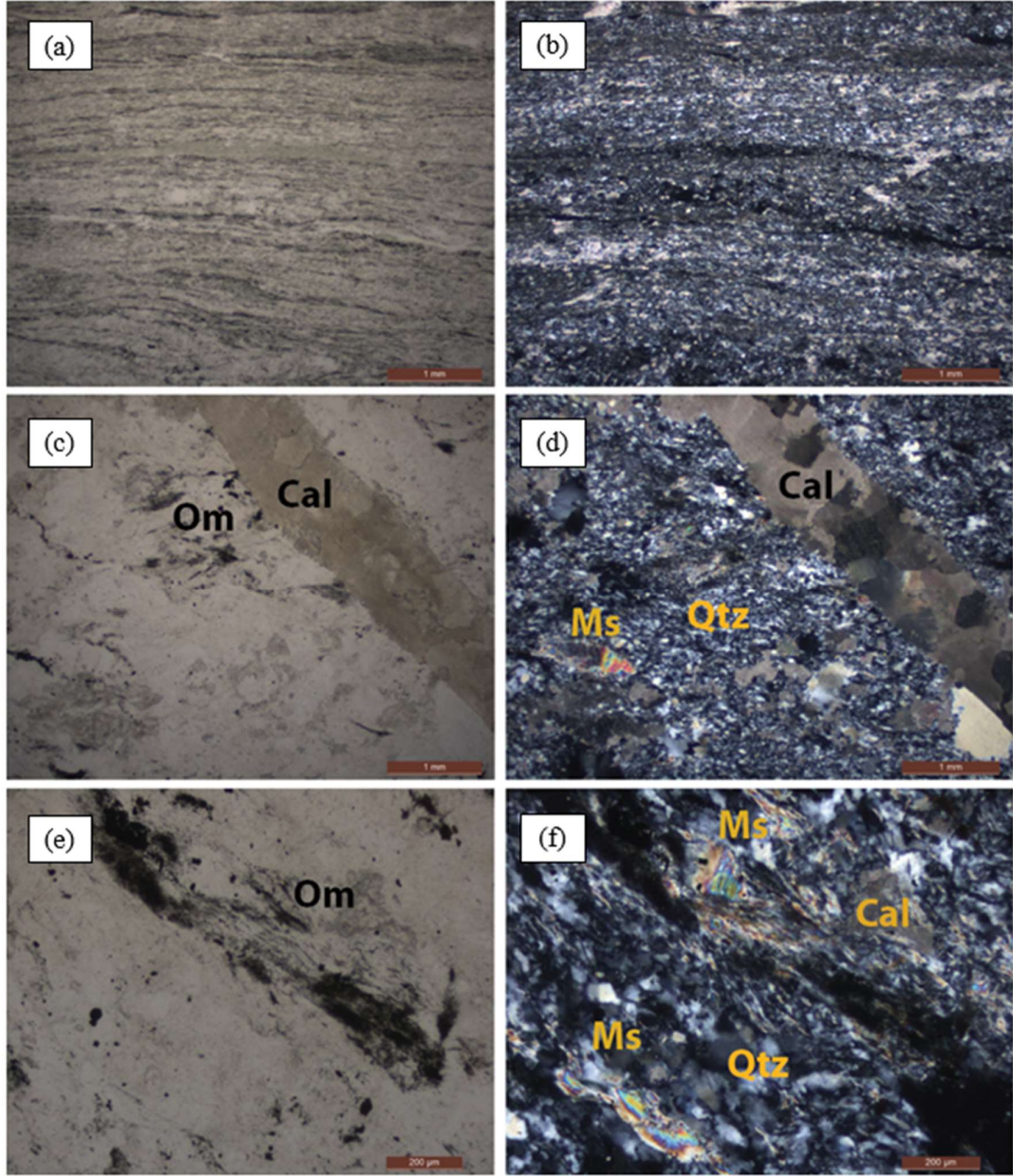
Bu tez kapsamında çalışılan sahada aynı sondajın farklı derinliklerinden alınmış ve GRK-1, GRK-2, GRK-3, GRK-4 olarak isimlendirilmiş 4 örnek köken ve metamorfizma geçişini saptamak amacıyla incelenmiştir.

Örneklerden GRK-1, sondajın 59. metresinden alınmıştır. Mikroskobik ölçekte zayıf bir yönlenme gösteren kayaç yaklaşık silt boyunda kuvars ve serizitlerden oluşmuştur ve fillit olarak adlandırılmıştır, Kuvarslar hem ince bantlar hem de merceksi şekillerde görülmektedir (Şekil 4.29 a ve b). Serisit pullarının bolluğu killi bir köken kayacın düşük dereceli bölgesel metamorfizma geçirmiş olabileceğini göstermektedir. Bazı bölgelerde serizitlerden daha iri muskovit kristallerine geçiş de görülmektedir. Aynı zamanda örnekte yoğun karbonatlaşma ince damarlar şeklinde yer almaktadır (Şekil 4.29 c ve d).

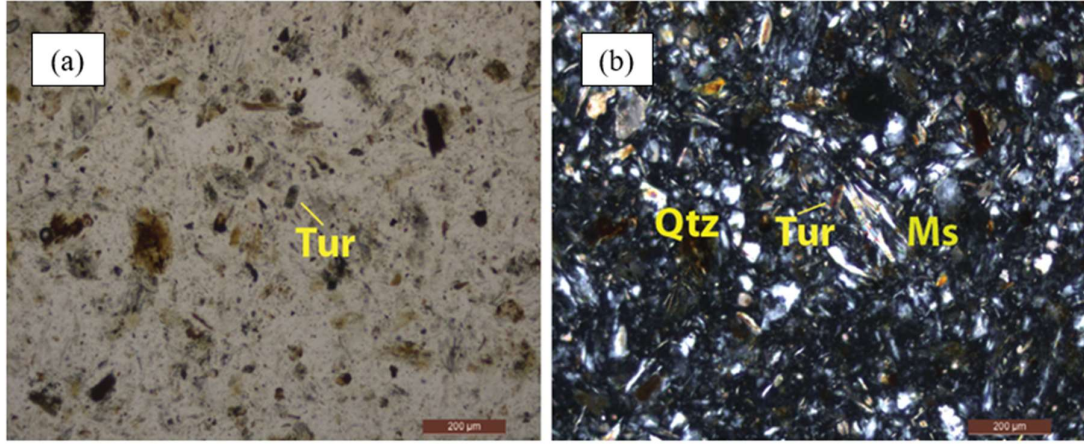
GRK-2 sondajın 65. metresini temsil etmektedir ve yüzeye yakın örneğin aksine belirgin bir yönlenme sunmaktadır. Yine ince kuvars ve serizit minerallerinden oluşan kayaçta neredeyse milimetre ölçeğinde kalsit damarları da bulunmaktadır (Şekil 4.29 e ve f); fakat bunların ikincil olarak oluşma ihtimali yüksektir. Optik mikroskopta birinci nikelde yer yer silt boyunda yeşil klorit kristallerine de rastlanmıştır. Serisit ve kloritin varlığı yine önceki örnekte de doğrulandığı gibi killi bir sedimanter kökene işaret etmektedir. Serisit minerallerinden muskovite geçiş bu örnekte de yaygındır. GRK-2 örneğinde geniş yer tutan bileşenlerden biri de organik (grafit) maddeleridir.

GRK-3 örneğinde, yönlenme ve kristallerin büyüklüğü ele alındığında metamorfizma derecesinin yükselmiş olduğu görülmektedir. Öte yandan altere olmuş mineraller boldur. Ayrıca tali olarak prizmatik şekillerde, mavimsi yeşil renklere turmalin kristallerine de rastlanmıştır (Şekil 4.30). GRK-4 örneği yaklaşık 95,5 metre derinliği temsil eden bir örnektir. Yönlenmelere ve kristal büyüklüklerine bakıldığında metamorfizma derecesinin önceki tüm örneklerden daha fazla olduğu görülmektedir. Muskovit ve kuvars kristalleri neredeyse milimetre çapındadır (Şekil 4.31 a ve b). İkincil kalsit damarları yine geniş yer

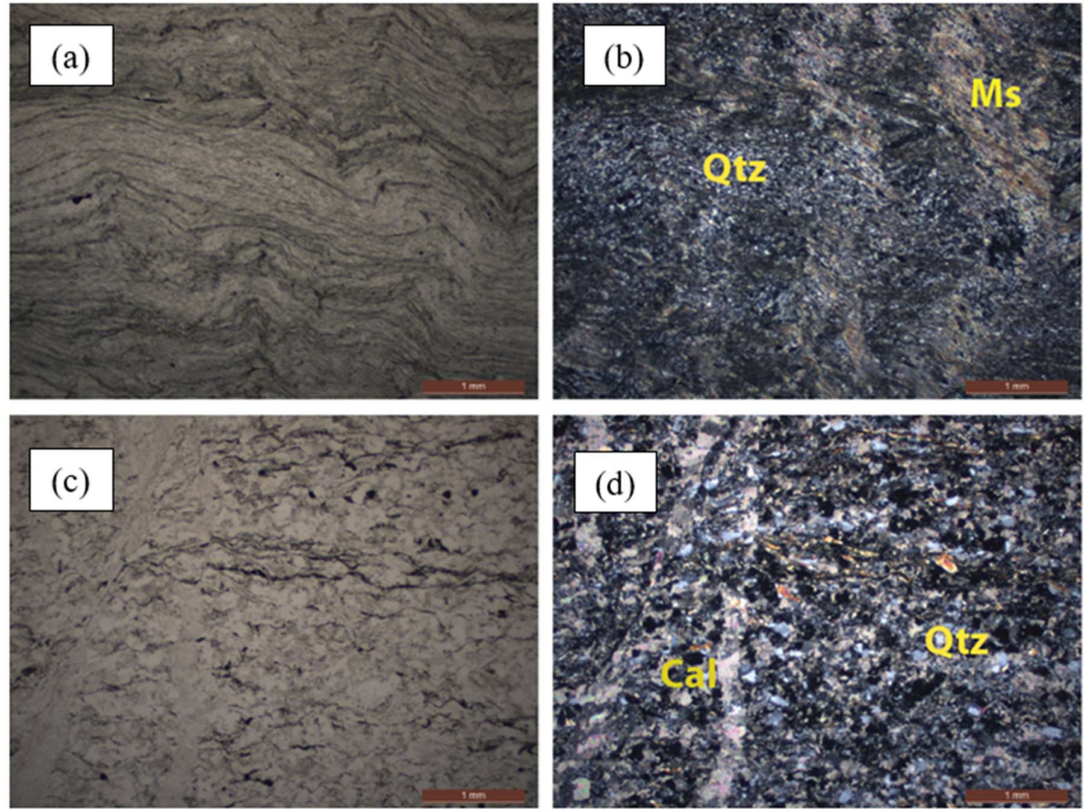
tutmaktadır. Özellikle birincil nikolde görülen organik maddeler, ince siyah renkli bantlar şeklinde kendini göstermektedir (Şekil 4.31 c ve d).



Şekil 4.29. GRK-1 (a ve b) ve GRK-2 (c-f) nolu kayaç örneğinin birinci (a, c, e) ve ikinci (b, d, f) ince kesit görünüşleri (Kısaltmalar: Om=Organik madde; Cal=Kalsit, Qtz=Kuvars, Ms=Muskovit).



Şekil 4.30. GRK-3 nolu kayaç örneğinin birinci nikol (a) ve ikinci nikol (b) ince kesit görünümleri (Kısaltmalar: Qtz=Kuars, Ms=Muskovit, Tur= Turmalin).



Şekil 4.31. GRK-4 nolu kayaç örneğinin birinci (a, c) ve ikinci nikol (b, d) ince kesit görünümleri (Kısaltmalar: Cal=Kalsit, Qtz=Kuars, Ms=Muskovit).

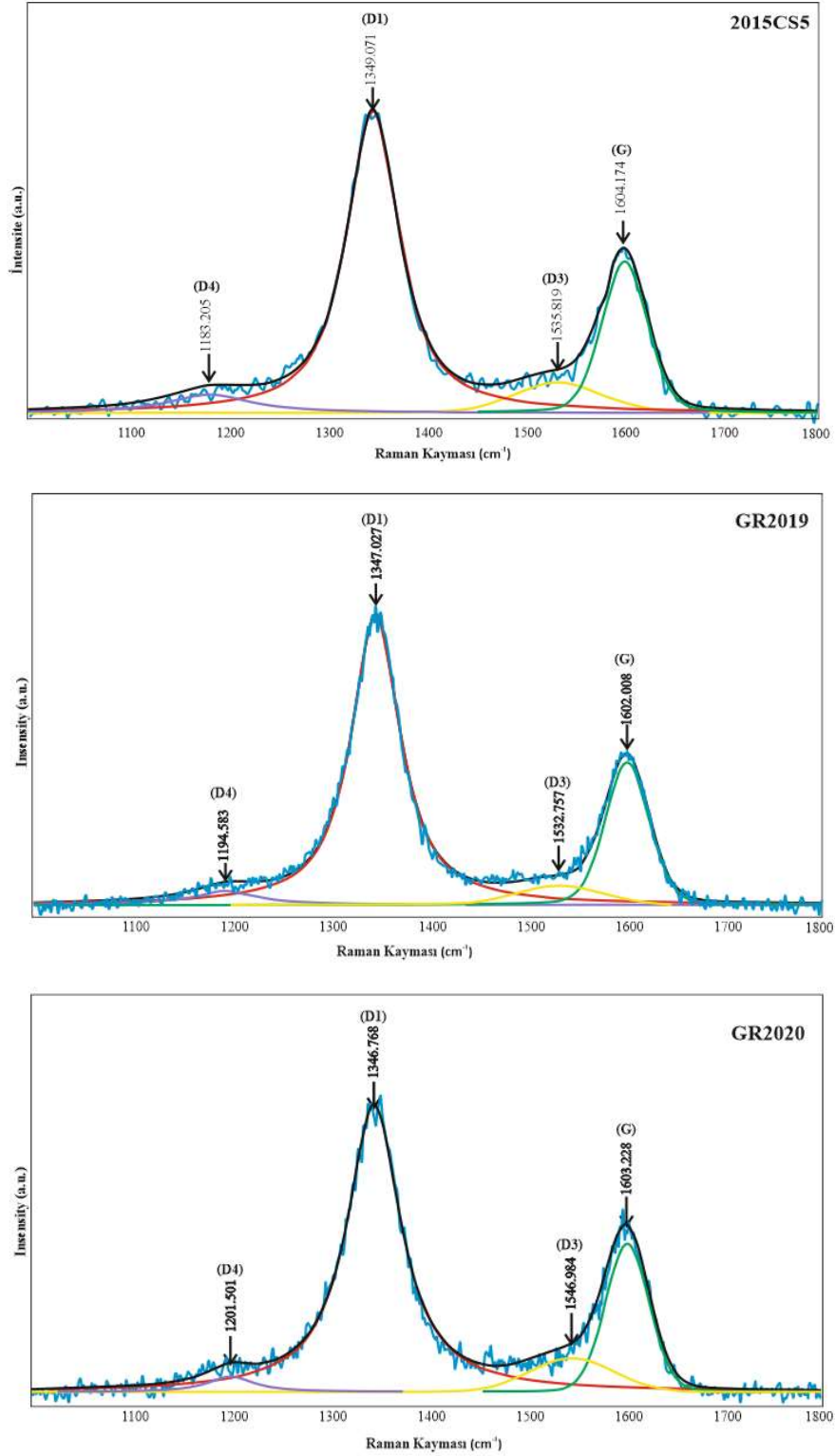
4.4. Mikro-Raman Spektroskopisi Analizleri

Tez kapsamında inceleme yöntemlerinde de açıklandığı gibi yurtdışı olanaklarla üç örneğin (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) mikro-Raman analizleri yapılmıştır. Şekil 4.32’de analizlerden seçilen örneklerin birinci sıra (1000-1800 cm^{-1}) spektrumları ve dekonvolüt eğrileri sunulmuştur, Çizelge 4.8’de ise üç örneğin farklı noktalarında ölçülen spektrumların dekonvolütlerinde hesaplanan değerler sunulmuştur. Şekil 4.32 ve Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi, mikro-Raman spektrumlarında sırasıyla D₄, D₁, D₃ ve G bantları tanımlanabilmiş ve D₂ bandı tanımlanamamıştır.

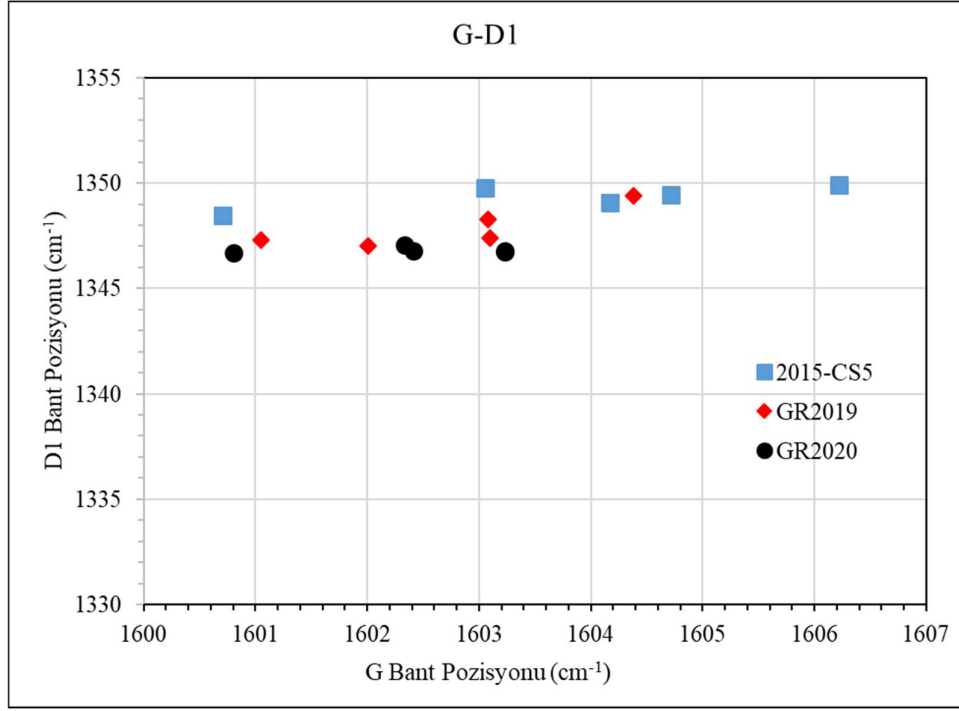
İncelenen üç örnekte sırasıyla D₄ bandı ortalama 1196 cm^{-1} , D₁ bandı 1348 cm^{-1} , D₃ bandı 1535 cm^{-1} ve grafit (G) bandı 1603 cm^{-1} civarında oluşmaktadır (Çizelge 4.8). İncelenen üç örnekte G-D₁ pik pozisyonlarının ve G pik pozisyonu ile G bandı FWHM (cm^{-1}) karşılaştırılmaları sırasıyla Şekil 4.33 ve 4.34’de sunulmuştur.

Çizelge 4.8. Üç örneğe (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimlerinin dekonvolütlerinden saptanan veriler, her bir örneğe ait hesaplanan aritmetik ortalama ve genel aritmetik ortalama değerleri (Kısaltmalar: FWHM: Pik yüksekliğinin yarısındaki genişlik (cm^{-1})).

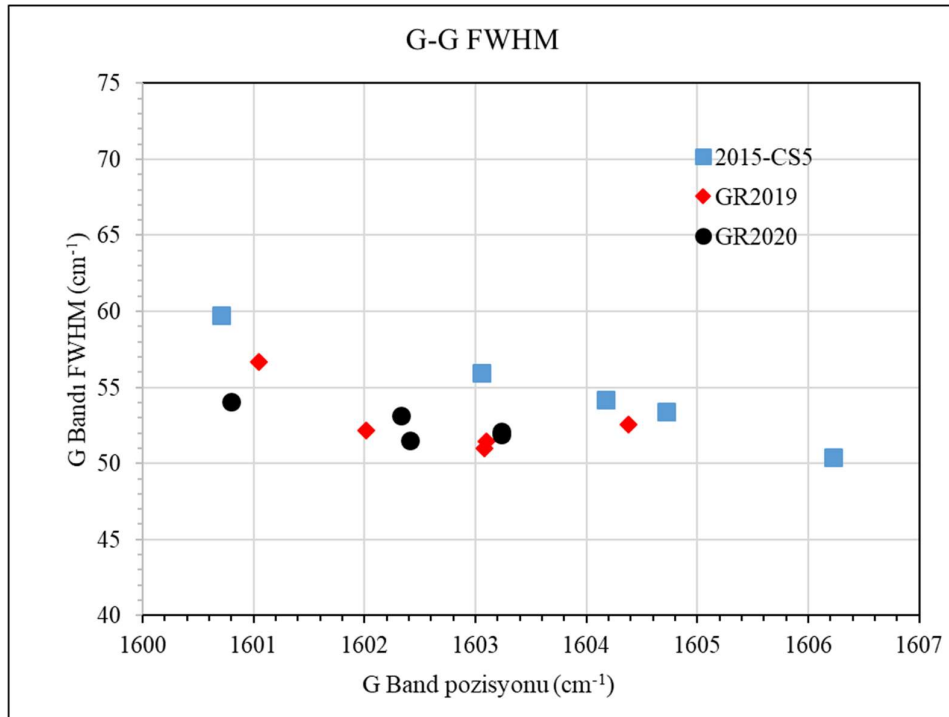
Örnek No. / Tanımlanan Bantlar	D4				D1				D3				G			
	Dalga sayısı (cm^{-1})	İntensite (a.u.)	FWHM (cm^{-1})	Pik alanı (a.u.)	Dalga sayısı (cm^{-1})	İntensite (a.u.)	FWHM (cm^{-1})	Pik alanı (a.u.)	Dalga sayısı (cm^{-1})	İntensite (a.u.)	FWHM (cm^{-1})	Pik alanı (a.u.)	Dalga sayısı (cm^{-1})	İntensite (a.u.)	FWHM (cm^{-1})	Pik alanı (a.u.)
2015-CS5	1182	4,1	49	185	1349	110	64	6370	1532	8,7	100	599	1605	56	53	2224
	1183	6,7	100	573	1349	111	64	6408	1536	11,2	100	805	1604	56	54	2243
	1200	5,3	94	437	1350	117	63	6615	1545	9,9	100	707	1606	59	50	2149
	1215	4,7	59	255	1350	119	61	6702	1531	11,2	75	580	1603	57	56	2241
	1221	6,2	53	301	1348	105	64	6041	1508	4,9	84	366	1601	54	60	2487
Ortalama	1200	5,4	71	350	1349	112	63	6427	1531	9,2	92	612	1604	56	55	2269
GR2019	1176	9,8	64	555	1347	120	62	6795	1528	11,7	91	737	1601	60	57	2417
	1189	6,8	100	583	1347	143	62	7965	1537	12,8	100	965	1603	70	51	2728
	1195	6,6	77	455	1347	144	60	7841	1533	9,6	100	663	1602	71	52	2732
	1201	5,6	100	487	1349	132	61	7277	1526	9,1	100	631	1604	66	53	2601
	1185	7,3	53	348	1348	181	60	9719	1534	12,2	100	839	1603	91	51	3562
Ortalama	1189	7,2	79	486	1348	144	61	7919	1532	11,1	98	767	1603	72	53	2808
GR2020	1175	4,6	84	339	1347	71	65	4214	1548	6,9	98	468	1602	39	52	1408
	1176	4,3	100	366	1347	63	65	3726	1533	6,5	100	455	1602	34	53	1389
	1200	3,6	48	142	1347	73	66	4465	1545	6,2	100	429	1603	39	52	1562
	1202	6,4	56	323	1347	120	66	7349	1547	14,0	100	971	1603	62	52	2327
	1234	4,8	100	421	1347	66	66	3774	1534	7,8	100	725	1601	37	54	1594
Ortalama	1197	4,7	77	318	1347	79	65	4706	1541	8,3	100	609	1602	42	53	1656
Genel Ortalama	1196	5,8	76	385	1348	112	63	6351	1535	9,5	97	663	1603	57	53	2244



Şekil 4.32. Üç örneğe (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimleri ve dekonvülütleri ile tanımlanan bantlar.



Şekil 4.33. Üç örneğe (2015-CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimlerinin dekonvolütlerinden saptanan G ve D₁ pik pozisyonlarının karşılaştırılması.



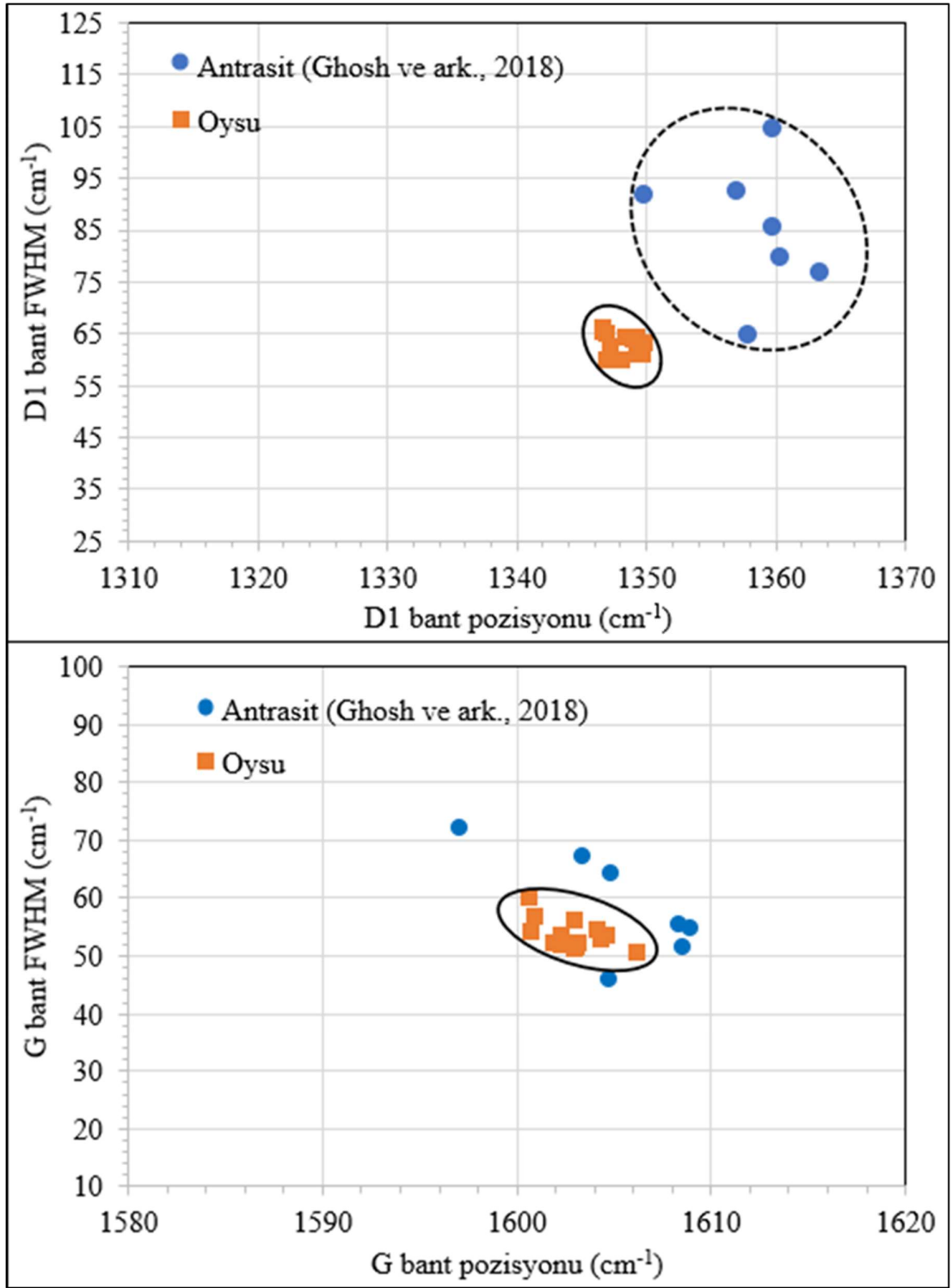
Şekil 4.34. Üç örneğe (2015CS5, GR2019 ve GR2020) ait mikro-Raman çekimlerinin dekonvolütlerinden saptanan G pik pozisyonu ile G bandı FWHM karşılaştırılması.

Şekil 4.33 ve 4.34 birlikte değerlendirildiğinde incelenen örneklerde G pik pozisyonunun 1601-1606 cm^{-1} , D_1 pik pozisyonunun 1347-1350 cm^{-1} arasında olduğu ve ölçülen değerin birbirine çok yakın bulunduğu tespit edilmiştir. Benzer durum G pik pozisyonu ile G bandı FWHM (cm^{-1})’de de görülmektedir (Çizelge 4.8). Bu veri, bir taraftan ölçümlerin hassasiyetini ve örnekler arasında önemli bir farklılığın olmadığı göstermektedir.

Genel bir fikir elde etmek amacıyla Ghosh ve ark. (2018) tarafından antrasit örneklerinde tanımlanan D_1 ve G bant pozisyonu- D_1 ve G bant FWHM değerlerinin Oysu semi-grafitleriyle karşılaştırılması yapılmıştır (Şekil 4.35). İlgili şekillerde de görüldüğü gibi, Oysu semi-grafitleri, antrasit örneklerinden genelde ayrı bir noktada toplanmakta ve ayrılmaktadır.

Üç adet örnekte yapılan mikro-Raman ölçümlerinden semi-grafitlerin oluşumuyla ilgili pik metamorfizma sıcaklıkları, inceleme yöntemlerinde verilen bilgiler ışığında hesaplanmıştır (Çizelge 4.9). Oysu semi-grafit örneklerinde ortalama R2 değeri 0,74 olarak hesaplanmıştır. Ghosh ve ark. (2018) tarafından verilen formüle göre pik metamorfizma sıcaklığı ortalama 313°C ve Beyssac ve ark. (2002a)’a göre pik sıcaklık ortalama 342°C olarak bulunulmuştur. Her iki sıcaklık değeri birbirine yakındır. Diğer taraftan, tez kapsamında üç örnekte 15 farklı noktada yapılan ölçümlere göre “Göreceli Alan Oranı” veya R2 oranı 0,70-0,76 (ortalama 0,74) olarak bulunulmuştur (Çizelge 4.9).

Rantitsch ve ark. (2016) tarafından verilen diyagrama göre bu oran değerleri “Daha Düşük Yeşilşist Fasiyesi”ni göstermektedir. Ayrıca, çalışma kapsamında saptanan G FWHM (cm^{-1}), 50-60 cm^{-1} (ortalama 53 cm^{-1}) değerleri de “Daha Düşük Yeşilşist Fasiyesi”ni göstermektedir.



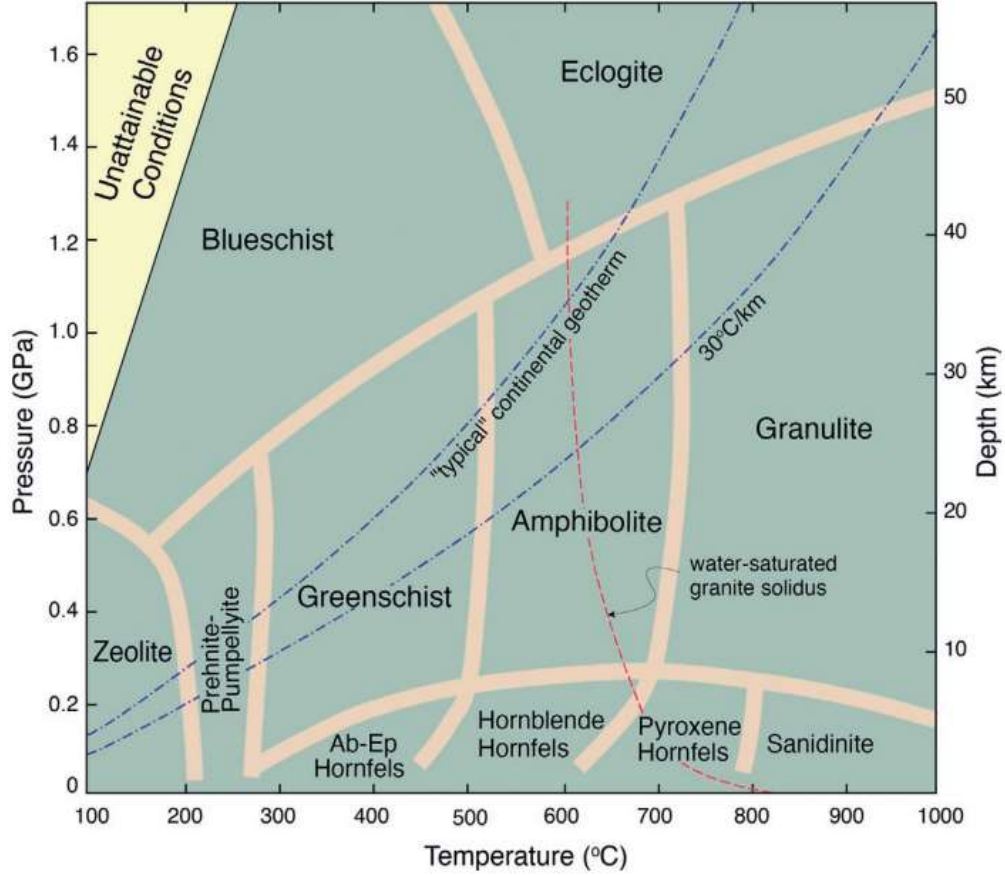
Şekil 4.35. Ghosh ve ark. (2018) tarafından antrasit örneklerinde tanımlanan D₁ ve G bant pozisyonu-D₁ ve G bant FWHM değerlerinin Oysu semi-grafitleriyle karşılaştırılması.

Çizelge 4.9. Mikro-Raman verilerinden hesaplanan parametreler ve pik sıcaklık değerleri.

Örnek No.	RAR (R2)	Tm (°C)	Tpeak (°C)
2015-CS5	0,74	311	340
	0,74	311	341
	0,75	305	343
	0,75	308	347
	0,71	326	341
GR2019	0,74	313	344
	0,74	310	344
	0,74	311	350
	0,74	313	347
	0,73	315	349
GR2020	0,75	307	338
	0,73	317	338
	0,74	311	337
	0,76	303	337
	0,70	328	336
Ortalama	0,74	313	342

Hesaplanan pik metamorfizma sıcaklık değerleri, Şekil 4.36’da verilen bilgilere göre 313°C “yeşilist” içinde kalırken 342°C “mavişist” metamorfizması içinde kalmaktadır. Kwiecińska ve Petersen (2004) tarafından da açıklandığı gibi grafitleşmenin en az 300°C civarında başladığı ve düzenli grafit oluşumunun 450°C’den önce görülmediği ve basınç koşullarının 2-6 kbar arasında olduğu ifade edilmiştir. Diğer bir ifade ile grafitleşmenin yeşilist fasiyesinde klorit zonu ile başladığı ve amfibolit fasiyesinin başlamasından önce tamamlandığı ve bu süreçte sıcaklığın 380°C ile ~ 450°C arasında ve basıncın 2-3 kbar civarında bulunduğu belirtilmiştir. Tez kapsamında incelenen Oysu grafitlerinin henüz semi-grafit olduğu göz önüne alınırsa bunların oluşumu için pik metamorfizma sıcaklığının 300°C’den fazla ve 380°C’den az olması gerekir. Bu nedenle mikro-Raman sonuçlarıyla elde edilen 313°C ve 342°C sıcaklık değerleri uyumlu gözükmektedir. Jeolojik olarak klasik anlamda basınç, sıcaklık ve derinliğe göre metamorfik derecelemede/sınıflandırmada yeşilist fasiyesi yaklaşık 250-500°C ve 0,1-1 GPa

arasında yer almaktadır (Şekil 4.36). Dolayısıyla tanımlanan sıcaklık değeri, yeşilist fasiyesi içinde kalmaktadır.



Şekil 4.36. Metamorfik fasiyesin basınç-sıcaklık ve derinliğe göre sınıflandırılması (Winter, 2020).

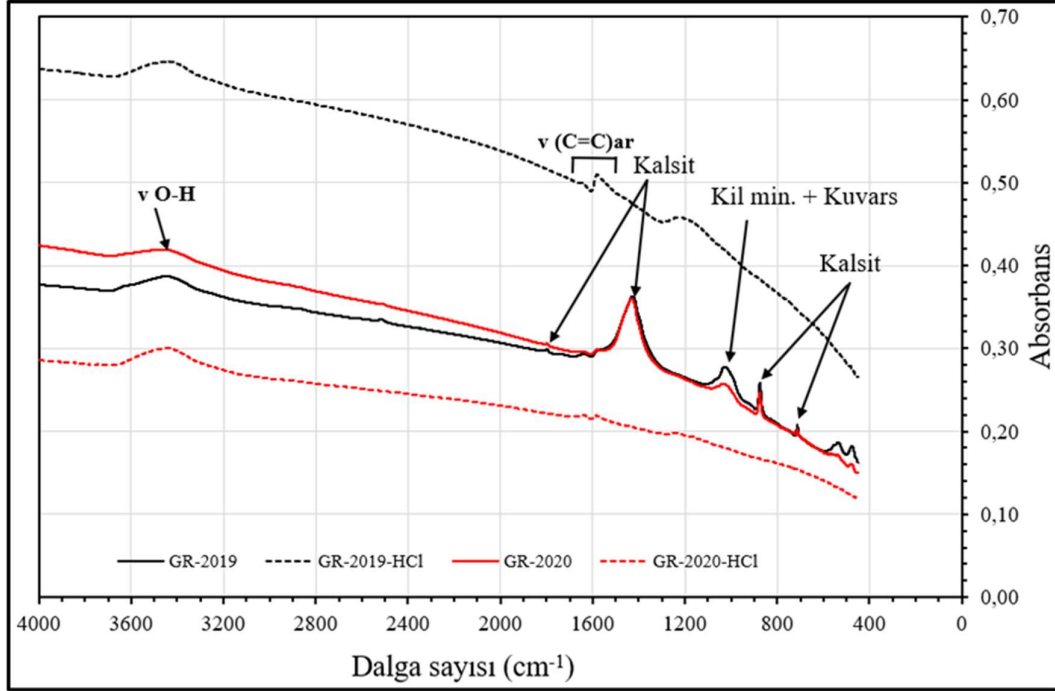
Tez kapsamında mikro-Raman analiz sonuçlarıyla hesaplanan 313°C ile 342°C sıcaklık ve olasılıkla 2-3 kbar verileri daha önce Candan ve ark. (2005) tarafından Afyon Zonu içerisinde Tavşanlı Zonuna ait mavişistleri tarafından tektonik olarak üzerlenen Geç Mesozoyik metamorfizmaya uğramış pelajik kireçtaşları içerisinde tanımlanan Fe-Mg-karfolit içeren birimlerin varlığı dikkate alınarak hesaplanan ~350°C ve 6-9 kbarlık basınç değerlerine büyük uygunluk göstermektedir. Bu veriler ışığında Oysu grafitlerinin bulunduğu bölgenin Afyon Zonu içerisinde nispetten daha düşük metamorfizma kısmında geliştiğini işaret etmektedir. Bu durum tez kapsamında incelenen örneklerde karfolit-kloritod-pirofillit birlikteliğinin gözlenmemesiyle açıklanabilir. Bu veriler ışığında Oysu grafitlerinin içerisinde bulunduğu istifin, Afyon Zonundan daha düşük yeşil fasiyes

metamorfizmasına uğrayan kısımda oluştuğunu göstermektedir. Diğer taraftan incelenen alanın içinde bulunduğu Murat Dağı'nda Paleosen-Erken Eosen yaşlı monzogranit (Baklan Graniti) intrüzyonu ile incelenen grafit oluşumları arasında doğrudan bir dokanak görülmemiştir. Bu durum, bu grafit oluşumlarında kontak metamorfizmanın doğrudan bir etkisinin olmadığını gösterebilir.

4.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR) analizleri

Tez kapsamında iki adet grafit (GR2019 ve GR2020) örneği ve bunların %10HCl ile liç edilmiş grafitçe zenginleştirilmiş örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.37'de sunulmuştur. Tez kapsamında FTIR sonuçları özet olarak sunulmuştur. Konu ile ilgili daha ayrıntılı bilgiler Çetinkaya ve Yürüm (2000), Madejova ve ark. (2003), Georgakopoulos ve ark. (2003), Chen ve ark. (2015), Çelik ve ark. (2021)'de verilmiştir. Şekil 4.37'de de görüldüğü gibi orijinal örneklerde örneklerde çok zayıf absorbands pikleri görülürken bunların liçlerinde pikler neredeyse kaybolmaktadır. Grafit örneklerinde 3400 cm^{-1} civarında geniş bir band olarak O-H esneme titreşimleri görülmektedir. Bu band, gözlemlerimize göre kömür örneklerinde yaygın olarak görülmektedir ve daha çok organik madde ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Ancak bu pikin yayvan ve çok düşük absorbands değerine sahip olması, artan kömürleşme/grafitleşme derecesine bağlı olarak kil minerallerindeki absorbe suyun ve organik madde bünyesindeki -OH gruplarının azalmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Örneklerde yaklaşık $2922\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H absorbands piklerinin görülmemesi, incelenen örneklerin kömürleşme derecelerinin çok yüksek olmasından ve bünyelerinde liptinit maserallerinin görülmemesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1600 cm^{-1} civarında C=C aromatik halka vibrasyon bandının çok düşük oranda kayıt edilmesi dikkat çekicidir. Solomon and Carangelo (1988) tarafından da işaret edildiği gibi ısıtılmış Pittsburgh kömüründe başlangıçta yaklaşık 1600 cm^{-1} 'de C=C halka bandı belirgin olarak görülürken yaklaşık $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bu bant neredeyse kaybolmaktadır ve $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tümüyle görülmemektedir. Bu nedenle incelenen örneklerde iz oranda da bu bandın görülmesi ve hidroksil bandının incelenen örneklerde nispeten belirgin olarak görülmesi incelenen grafit örneklerinin $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den daha düşük bir sıcaklığa maruz kaldığını düşündürmektedir. Diğer taraftan Solomon ve Carangelo (1988) tarafından verilen sıcaklığa bağlı FTIR absorbands grafikleri göz önüne alındığında örneklerin $475\text{-}525\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında bir sıcaklığa uğradıkları düşünülebilir. Ancak, bu sıcaklık değerleri mikro-Raman verilerinden hesaplanan 313 ve

342 °C değerlerinden çok yüksektir. Bu nedenle FTIR değerleri, pik sıcaklık değerlerinin hesaplanmasında daha az hassas olarak görünmektedirler. Diğer taraftan, tez kapsamında incelenen grafit örneklerinde belirgin olarak kalsit ve daha az oranda kil mineralleri ve kuvars ayrılabilir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. İki adet grafit ve bunların %10 HCl ile liç edilmiş kalıntılarının FTIR sepektrumları.

5. GENEL SONUÇLAR

Tez kapsamında Kütahya ili Altıntaş ilçesi Oysu köyü civarında özel sektör tarafından işletilen ve yurtiçi/yurtdışına grafit olarak satılan grafit mineral/kayacı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Tez kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- a) Tez kapsamında incelenen Oysu grafitleri, Geç Triyas-Orta Jura yaşlı Kıyır Formasyonu (Aşağı Belova Formasyonu Yargediktepe üyesi) içerisinde kalınlığı yaklaşık 50 m'ye kadar uzanan metamorfik bir zon içerisinde yer almaktadır. Açık ocakta işletilen grafit, liçleme yapılarak zenginleştirilmektedir.
- b) Tez kapsamında Oysu grafit sahasında yapılan sondajların karotlarından örnekler çok geniş aralıkta kül, uçucu madde ve toplam %C içeriklerin sunmaktadırlar. Bu duruma incelenen örneklerin içeriği karbonlu madde miktarı ve sinjenetik ve epijenetik minerallerle ilişkilidir. Nitekim, tez kapsamında temin edilen liçlenmiş örneklerinde kül ve uçucu madde içeriklerinin orjinal karot örneklerinden düşük değerler sunması bu görüşü desteklemektedir. İncelenen çok sayıda orjinal ve liçlenmiş örneklerin XRD çekimlerinde tipik grafit pikleri tespit edilememekte ve bunun yerine organik/karbonlu madde ile ilişkili olacak amorf faz tespit edilmiştir. Bu durum örneklerde iyi kristalleşmiş grafit bulunmadığını göstermektedir.
- c) Tez çalışması kapsamında yapılan organik petrografik çalışmalar, vitrinit yansıtma ölçümleri, illit kristalinitesi ölçümleri ve mikro-Raman spektroskopisi çalışmaları incelenen örneklerin kömürleşmenin son aşaması olan meta-antrasit aşamasından çıktığını ve grafitleşmenin başlangıç aşaması olan semi-grafit aşamasında olduğunu göstermektedir. Ancak ASTM sınıflamasına göre örneklerin meta-antrasit içerisinde yer aldığı görülmektedir. Bununla beraber son yıllarda ISO ve ICCP tarafından yapılan revizyonlar sonucunda örneklerin meta-antrasit aşamasında değil, bu aşamanın daha ilerisi olan semi-grafit aşamasında olduğunu göstermektedir. Bu durum güncel olmayan DIN sınıflamasına da uyumluluk göstermektedir. Diğer taraftan literatürde semi-grafit aşamasındaki örneklerin organik petrografik gözlemlerinde iri taneli

yumrusu grafitler ve onları saran mikrokristalin grafitler rapor edilmektedir. Oysu grafitlerinde ise benzer şekilde bir doku gözlenmemekle beraber örneklerde iri taneli karbonlu maddeler, onları saran ince taneli karbonlu matris (bağlayıcı) dokusu ve ilksel dokunun hala korunduğu karbonlu maddelerin (olası vitrinit) varlığı örneklerin çok ilginç şekilde grafitleşmenin başlangıcını göstermektedir. Bu sonuca benzer veriler literatürde yer almamaktadır. Bu yönüyle elde edilen veri hem ülkemiz hem de uluslararası organik petrografi çalışmalarına katkı sunabilecek düzeydir. Bu çalışma esas alınarak özellikle ICCP tarafında sonuçların ilgili çalışma grubunca tartışılması ve meta-antrasit ve semi-grafit sınırının yeniden belirlenmesi gerekmektedir.

- d) Tez kapsamında incelenen örneklerin XRD verilerine göre örneklerde baskın faz olarak kuvars ve karbonat mineralleri (kalsit, dolomit, ankerit ve siderit) tespit edilirken, kil mineralleri (illit/mika, kaolinit ve klorit) ise yaygın faz olarak bulunmuştur. İncelenen örneklerdeki minör fazlar ise pirit ve feldispat grubu minerallerdir. İncelenen örneklerin XRD çekimlerinde beklenildiği gibi grafitte ait pikler tespit edilmemekle beraber özellikle kül içerikleri düşük olan örneklerde organik/karbonlu madde ile ilişkili olabilecek amorf faz (karbon) tespit edilmiştir. SEM-EDS verilerine göre incelenen örneklerde tanımlanan mineraller XRD sonuçlarıyla genelde uyumludur ve ayrıca örneklerde tanımlanan aksesuar mineraller sırasıyla apatit, arsenopirit, galen, kalkopirit, monazit, sfalerit, Ti-oksitler, zirkon ve margarit (?)'tir. Bir örnekte ise SEM-EDS verilerine göre olası margarit ($\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) oluşumları tespit edilmiştir. SEM analizleri sırasında örneklerde kırık/çatlak dolguları yaygın olarak mineral dolgular tespit edilmiştir. Bu dolgular tek mineral tarafından (monomineral dolgu) ve/veya birkaç minerallerin bir arada bulunduğu (polimineral dolgu) şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu dolguların varlığı Oysu grafiti içeren istifin diyajenezi sırasında kırık/çatlaklar içerisinde genellikle Si, Ca, Al ve Mg zengin hidrotermal akışkanların sirküle edildiğini işaret etmektedir. Bununla beraber kil minerali yığılımları ve bunlarında içerisinde yer alan mineraller ise olasılıkla ilksel köken kayacın çökelimi sırasında detritik katkılar ve/veya bunları alterasyonu ile ilişkili olabileceğini düşündürebilir.
- e) Tez kapsamının amacına uygun olarak ölçülen %R'mak ve %R'min organik madde (meta-vitrinit) yansıtma değerlerinin her bir örnekteki en düşük minimum (%R'min) ve en yüksek maksimum (%R'mak) değerleri kullanılarak tüm örnekler için görünür

random (rastgele) yansıtma değeri (%vRo) 3,08 olarak bulunulmuştur. Ortalama bu değer kullanılarak yansıtma ölçümü yapılan 18 örnekten $T_{\text{pik gömülme}}$ ortalama 226 (°C) ve $T_{\text{pik hidrotermal}}$ ortalama 296 (°C) olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan herbir örnekte ölçülen minimum ve maksimum değerlerinin aritmetik ortalaması alınmış ve bu ortalama değerlerden %vRo değeri 4,01 olarak bulunulmuştur. Benzer şekilde bu değer yardımıyla $T_{\text{pik gömülme}}$ ortalama 247 (°C) ve $T_{\text{pik hidrotermal}}$ ortalama 330 (°C) olarak hesaplanmıştır. Bu veri, mikro-Raman verileriyle karşılaştırıldığında (313°C ve 342°C) özellikle $T_{\text{pik hidrotermal}}$ verileriyle büyük uyumluluk göstermektedir.

f) İncelenen örnekler, özellikle mikro-Raman spektroskobu verileri kullanılarak hesaplanan metamorfizma pik sıcaklık değerleri (313°C ve 342°C) ile basınç değerleri (2-3 kbar), Oysu grafitinin içinde bulunduğu metamorfik istifin nispeten düşük sıcaklık ve basınçta metamorfizmaya uğradığını göstermektedir. Bu durum tez kapsamında incelenen örneklerde karfolit-kloritod-pirofillit birlikteliğinin gözlenmemesiyle açıklanabilir. Sonuç olarak Oysu grafitinin daha düşük dereceli yeşilist fasiyesinde metamorfizma geçirmiş organik maddece zengin sedimanter bir kökenden türediğini göstermektedir. Bu durum tez kapsamında incelenen örneklerde karfolit-kloritod-pirofillit birlikteliğinin gözlenmemesiyle açıklanabilir. Diğer taraftan incelenen alanın içinde bulunduğu Murat Dağı'nda Paleosen-Erken Eosen yaşlı monzogranit (Baklan Graniti) intrüzyonu ile incelenen grafit oluşumları arasında doğrudan bir dokanak görülmemiştir. Bu nedenle, bu grafit oluşumlarında kontak metamorfizmanın doğrudan bir etkisinin olmadığı ortaya çıkmaktadır.

g) Tez kapsamında incelenen iki adet grafit örneği ve bunların %10 HCl ile liç edilmiş grafitçe zenginleştirilmiş örneklerinin FTIR spektrumları orijinal grafit örneklerinde çok zayıf absorbans pikleri görülürken bunların liçlerinde pikler neredeyse kaybolmaktadır. Diğer taraftan, grafit örneklerinin FTIR spektrumlarında belirgin olarak kalsit ve daha az oranda kil mineralleri ve kuvars ayrılabilir. Bu durum tez kapsamında incelenen örneklerde karfolit-kloritod-pirofillit birlikteliğinin gözlenmemesiyle açıklanabilir. Diğer taraftan, grafit oluşumlarında kontak metamorfizmanın doğrudan bir etkisinin olmadığı ortaya çıkmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Abad, I., Murphy, J.B., Nieto, F., Gutiérrez-Alonso, G., Diagenesis to metamorphism transition in an episutural basin: the late Paleozoic St. Mary's Basin, Nova Scotia, Canada, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 47 (2010) 121-135.
- Afanasiev, V., Gromilov, S., Sonin, V., Zhimulev, E., Chepurov, A., Graphite in rocks of the Popigai impact crater: Residual or retrograde? *Turkish Journal of Earth Sciences*, 28(3) (2019) 470-477.
- Akdeniz, N., ve Konak, N., Simav-Emet Tavşanlı-Dursunbey-Demirci yörelerinin jeolojisi, MTA Derleme No: 6547, 108 s, 1979 (Yayınlanmamış).
- Alan, İ., Elibol, H., Balcı, V., Böke, N., Arman, S., Soyakıl, M., Demirbağ, H., 1/100000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi Eskişehir J-24 Paftası No:251, Jeoloji Etütleri Dairesi, MTA, 2018.
- Alan, İ., Şahin, Ş., Elibol, H., Altun, İ., Keskin, H., Bakırhan, B., Balcı, V., Böke, N., Esirtgen, T., Kop, A., Hanılçı, N., Orta Toroslar'ın jeodinamik evrimi: Bozyalı-Aydıncık-Gülнар-Silifke (Mersin) yöresi, MTA Derleme No: 11462, 2011 (Yayınlanmamış).
- Anthony, T.R., Banholzer, W.F., Fleischer, J.F., Wei, L., Kuo, P.K., Thomas, R.L., Pryor, R. W., Thermal diffusivity of isotopically enriched' C diamond, *Physical Review*, B42 (1990) 2.
- Aoya, M., Kouketsu, Y., Endo, S., Shimizu, H., Mizukami, T., Nakamura, D., Wallis, S., Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks, *Journal of Metamorphic Geology*, 28 (2010) 895–914.
- Aydın, H, C., Georgiev, S., Özdamar, Ş., Dunkl, I., Yaltrak, C., Hames, W., Sunal, G., Demiroğlu, M., Billor, M., Z., Metamorphism, magmatism, and exhumation history of the Tavşanlı Zone, NW Turkey: new petrological constraints, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 27(4) (2018) 269-293.
- Azeri, N., Triyas-Jura yaşlı Tabas kömürlerinin kimyasal ve petrografik özellikleri, Orta İran, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2023.

- Baker, J.C., Kassan, J., Hamilton, P.J., Early diagenetic siderite as an indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group southern Bowen Basin, eastern Australia, *Sedimentology*, 43 (1996) 77–88.
- Balan, A., Kumar, R., Boukhicha, M., Beyssaco, Boinord, J.C., Travena, D., Sacks, W., Marangolo, M., La Caze, E., Gohler, R., Escoffer, W., Poumirol, J.M., Shuka, A., Anodic bonded graphene, *Journal of Physics D*, (2010) 43:374013.
- Baludikay, K., François, C., Sforza, M.C., Beghin, J., Cornet, Y., Storme, J.-Y., Fagel, N., Fontaine, F., Littke, R., Baudet, D., Delvaux, D., Javaux, E., Raman microspectroscopy, bitumen reflectance and illite crystallinity scale: comparison of different geothermometry methods on fossiliferous Proterozoic sedimentary basins (DR Congo, Mauritania and Australia), *International Journal of Coal Geology*, 191 (2018).
- Barzoi, S.C., Shear stress in the graphitization of carbonaceous matter during the low-grade metamorphism from the northern Parang Mountains (South Carpathians) — Implications to graphite geothermometry, *International Journal of Coal Geology*, 146 (2015) 179-187.
- Beyssac, O., Benzerara, K., Martinez, I., Chaduteau, C., Galvez, M.E., Malavieille, J., Malvoisin, B., Graphite formation by carbonate reduction during subduction, *Nature Geoscience*, 6 (2013) 473–477.
- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N., Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer, *Journal of Metamorphic Geology*, 20 (2002b) 859–871.
- Beyssac, O., Goffé, B., Petitot, J.-P., Froigneux, E., Moreau, M., Rouzaud, J.-N., On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59 (2003) 2267–2276.
- Beyssac, O., Rouzaud, J.-N., Goffé, B., Brunet, F., Chopin, C., Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143 (2002a) 19–31.

- Bingöl, E., Muratdağı jeolojisi ve ana kayaç birimlerinin petrolojisi, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 20 (1977) 13-66.
- Blenkinsop, T.G., Definition of low-grade metamorphic zones using illite crystallinity, Journal of Metamorphic Geology, 6(5) (1988) 623–636.
- Bons, P.D., The formation of large quartz veins by rapid ascent of fluids in mobile hydrofractures, Tectonophysics, 336 (2001) 1-4.
- Bruns, B., Littke, R., Lithological dependency and anisotropy of vitrinite reflectance in high rank sedimentary rocks of the Ibbenbüren area, NW-Germany: implications for the tectonic and thermal evolution of the Lower Saxony Basin, International Journal of Coal Geology, 137 (2015) 124–135.
- Bruns, B., Littke, R., Lithological dependency and anisotropy of vitrinite reflectance in high rank sedimentary rocks of the Ibbenbüren area, NW-Germany: implications for the tectonic and thermal evolution of the Lower Saxony Basin, International Journal of Coal Geology, 137 (2015) 124–135.
- Buseck, P., Beyssac, O., From organic matter to graphite: Graphitization, Elements, 10 (6) (2014) 421-426.
- Bustin, R.M., Ross, J.V., Rouzaud, J.-N., Mechanisms of graphite formation from kerogen: experimental evidence, International Journal of Coal Geology, 28(1) (1995) 1–36.
- Candan, O., Çetinkaplan, M., Oberhänsli, R., Rimmelé, G., Akal, C., Alpine high-P/low-T metamorphism of the Afyon Zone and implications for the metamorphic evolution of Western Anatolia, Turkey, Lithos, 84 (2005) 102–124.
- Candan, O., Dora, O.Ö., Oberhänsli, R., Koralay, E., Çetinkaplan, M., Akal, C., Satır, M., Chen, F., Kaya, O., Stratigraphy of the Pan-African Basement of the Menderes Massif and the relationship with Late Neoproterozoic/Cambrian evolution of the Gondwana, Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 142 (2011) 25-68.
- Çelik, Y., Karayigit, A. I., Oskay, R. G., Kayseri-Özer, M.S., Christanis, K., Hower, J.C., Querol, X., A multidisciplinary study and palaeoenvironmental interpretation of middle Miocene Keles lignite (Harmancık Basin, NW Turkey) with emphasis on syngenetic zeolite formation, International Journal of Coal Geology, 237 (2021).

- Çetinkaya, S., Yürüm, Y., Oxidative pyrolysis of Turkish lignites in air up to 500 C., Fuel processing technology, 67(3) (2000)177-189.
- Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C., Tao, X., Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—a review, International journal of molecular sciences, 16 (2015) 30223-30250.
- Chou, C.L., Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins, International Journal of Coal Geology, 100 (2012) 1-13.
- Crespo, E., Luque, F.J., Barrenechea, J.F., Rodas, M., Influence of grinding on graphite crystallinity from experimental and natural data: implications for graphite thermometry and sample preparation, Mineralogical magazine, 70(6) (2006) 697-707.
- Crossley, P., Graphite—High-tech supply sharpens up, Ind, Miner, 398 (2000) 31–47.
- Çuhadaroğlu, A. D., Kara, E., Grafit: Bir Genel Değerlendirme, (2018).
- Dawson, G.K.W., Golding, S.D., Esterle, J.S., Massarotto, P., Occurrence of minerals within fractures and matrix of selected Bowen and Ruhr Basin coals, International Journal of Coal Geology, 94 (2012)150–166.
- Delibaş, O., Parlak, O., Pekdemir, F., Baran, C., Pınarbaşı Granitoidi (Gediz-Kütahya) Mo-Cu, Pb-Zn ve Sb±Ag cevherleşmeleri: Polimetalik cevherleşmelere Orta-Batı Anadolu'dan bir örnek, Yerbilimleri, 33(2) (2012)141-168.
- Diehl, S.F., Goldhaber, M.B., Koenig, A.E., Lowers, H.A., Ruppert, L.F., Distribution of arsenic, selenium, and other trace elements in high pyrite Appalachian coals: Evidence for multiple episodes of pyrite formation, International Journal of Coal Geology, 94 (2012) 238–249.
- DPT, Sekizinci Beş yıllık kalkınma planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum) Çalışma Grubu Raporu Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, (2001).
- Elibol, H., Balcı, V., Alan, İ., Demirbağ, H., Arman, S., 1/100000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi Kütahya J-23 Paftası No:250, Jeoloji Etütleri Dairesi MTA, (2018).

- Ersoy, E., Dindi, F., Karaoğlu, Ö., Helvacı, C., Soma Havzası ve Çevresindeki Miyosen Volkanizmasının Petrografik ve Jeokimyasal Özellikleri, Batı Anadolu, Türkiye, *Yerbilimleri/ Earth Sciences*, 33 (2012) 59–80.
- Ersoy, Y.E., Helvacı, C., Palmer, M.R., Stratigraphic, structural and geochemical features of the NE-SW trending Neogene volcano-sedimentary basins in western Anatolia: Implications for associations of supra-detachment and transtensional strike-slip basin formation in extensional tectonic setting, *Journal of Asian Earth Sciences*, 41 (2) (2011) 159–183.
- Feng, Y., Qu, H., Yang, C., Lv, L., Distribution characteristics and metallogenic regularity of graphite deposits in Qinling Orogen China, *Acta Geologica Sinica*, 89 (2015) 1244–1263.
- Fernandez-Nieto, C., Genesis of Mg-Fe Carbonates from the Sierra Menera Magnesite-Siderite Deposits, Northeast Spain: Evidence from Fluid Inclusions, Trace Elements, Rare Earth Elements, and Stable Isotope Data, *Economic Geology*, 98 (2003) 1413–1426.
- Georgakopoulos, A., Iordanidis, A., Kapina, V., Study of low-rank greek coals using FTIR spectroscopy, *Energy Sources*, 25 (2003) 995–1005.
- Ghosh, S., Rodrigues, S., Varma, A.K., Esterle, J., Patra, S., Dirghangi, S.S., Petrographic and Raman spectroscopic characterization of coal from Himalayan fold-thrust belts of Sikkim, India, *International Journal of Coal Geology*, 196 (2018) 246–259.
- Girgin, İ, Kırbaş, H., Yozgat-Akdağmadeni Grafitlerinin İki-Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi ile Zenginleştirilmesi Olanaklarının Araştırılması, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir. Türkiye, (2001).
- Gökçe, A., Spiro, B., Stable isotope study of antimony deposits in the Muratdağı region, western Turkey, *Mineralium Deposita*, 29(4) (1994) 361–365 .
- Göncüoğlu, M.C., A review of the geology and geodynamic evolution of tectonic terranes in Turkey, *Mineral resources of Turkey*, 19-72, (2019).
- Göncüoğlu, M.C., Kütahya-Bolkardağ kuşağının jeolojisi, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 142 (2011) 227-282.

- Göncüoğlu, M.C., Özcan, A., Turhan, N., and Işık, A., Stratigraphy of the Kütahya Region, Guide Book: A Geotraverse Across Suture Zones In NW Anatolia, 3-8., (1992).
- Göncüoğlu, M.C., Özgül, L., Yaliniz, M.K., Geochemical and metamorphic properties of the HP/LT metabasic blocks within the Koçyaka Ophiolitic Olistostome, Konya, Central Anatolia, *Geitalia*, 1 (2007) 136.
- González, D., Montes-Morán, M.A., Garcia, A.B., Graphite materials prepared from an anthracite: a structural characterization, *Energy & fuels*, 17(5) (2003)1324-1329.
- Guedes, A., Valentim, B., Prieto, A.C., Noronha, F., Raman spectroscopy of coal macerals and fluidized bed char morphotypes, *Fuel*, 97 (2012).
- Guedes, A., Valentim, B., Prieto, A.C., Rodrigues, S., Noronha, F., Micro-Raman spectroscopy of collotelinite, fusinite and macrinite, *International Journal of Coal Geology*, 83 (2010).
- Günay, E., Şaroğlu, F., Çağlayan, A., Murat Dağı-Gediz Dolaylarının Jeolojisi, MTA dergisi Rapor No:8046, 1986 (yayımlanmamış).
- Gündoğdu M.N., Yılmaz, O., Kil mineralojisi yöntemleri, I. Ulusal Kil Simpozyumu Bildirileri, Çukurova Üniversitesi, (1984), 319-330.
- Hatch, J.R., Gluskoter, H.J., Lindahl, P.C., Sphalerite in coals from the Illinois Basin, *Economic Geology*, 71(3) (1976) 613-624.
- Helvacı, C., Geological Features of Neogene Basins Hosting Borate Deposits: An Overview Of Deposits And Future Forecast, Turkey, *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 151 (2015)169–215.
- Henry, D.G., Jarvis, I., Gillmore; G., Stephenson, M., Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology, *Earth-Science Reviews*, 198 (2019) 1-19.
- <https://www.linkedin.com/pulse/graphite-diamond-rough-centre-battery>, (Erişim tarihi: **Mayıs 2024**)
- <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/11911/attachments/1/translations/en/renditions/native>, (Erişim tarihi: **Mayıs 2024**)

- İlhan, A., Sarı, R., Yıldırım, Y., Hidden graphite resources in Turkey: a new supply candidate for Europe? *European Geologist Journal*, 49 (2020).
- Jaboyedoff, M., Bussy, F., Kübler, B., Thelin, PH., Illite “Crystallinity” revisited, *Clasy and Clay Minerals*, 49 (2) (2001) 156-167.
- Karayiğit, A.İ., Spears, D.A., Booth, C.A., Antimony and arsenic anomalies in the coal seams from the Gokler coalfield, Gediz, Turkey, *International Journal of Coal Geology*, 44 (1) (2000) 1–17.
- Katagiri, G., Raman spectroscopy of graphite and carbon materials and its recent application, *Carbon*, 35 (5) (1997) 716-716.
- Kaya, O., Sadeddin, W., Altiner, D., Meriç, E., Tansel, İ., Vural, A., Tavşanlı (Kütahya) güneyindeki ankimetamorfik kayaların stratigrafisi ve yapısal konumu: İzmir-Ankara zonu ile bağıntısı, *MTA Dergisi*, 117 (1995) 5-16.
- Kaya, O., Tavşanlı yöresi ofiyolit sorununun ana çizgileri, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 15 (1972) 26-108.
- Kehelpannala, K.W., Epigenetic vein graphite mineralization in the granulite terrain of Sri Lanka, *Gondwana Research*, 2(4) (1999) 654-657.
- Kilby, W.E., Recognition of vitrinite with non-uniaxial negative reflectance characteristics, *International Journal of Coal Geology*, 9 (1988) 267-285.
- Kilby, W.E., Vitrinite reflectance measurement-Some technique enhancements and relationships, *International Journal of Coal Geology*, 19 (1991) 201-218.
- Kırbaş H., Girgin, İ, Yozgat-Akdağmadeni grafitlerinin iki-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesi olanaklarının araştırılması, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir. Türkiye, (2001).
- Kolker, A., Minor element distribution in iron disulfides in coal: A geochemical review, *International Journal of Coal Geology*, 94 (2012) 32-43.
- Kouketsu, Y., Tsai, C, H., Enami, M., Discovery of unusual metamorphic temperatures in the Yuli belt, eastern Taiwan: New interpretation of data by Raman carbonaceous material geothermometry, *Geology*, 47(6) (2019)522-526.
- Kubler, B., La corrensite, indicateur possible de milieux de sedimentation et du degre de transformation d'un sediment, *Bulletin du Centre de recherches Pau.*, 7 (1973) 543-556.

- Kurt, H., Geochemical characteristics of the metaigneous rocks near Kadınhanı (Konya), Turkey, *Geosound*, 28 (1996)1-21.
- Kwiecińska, B., Petersen, H., Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system, *International Journal of Coal Geology*, 57 (2004) 99–116.
- Kwiecińska, B., Suárez-Ruiz, I., Paluszkiwicz, C., Rodriques, S., Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples, *International Journal of Coal Geology*, 84 (2010) 206–212.
- Lahfid, A., Beyssac, O., Deville, E., Negro, F., Chopin, C., Goffé, B., Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland), *Terra Nova*, 22 (2010) 354–360.
- Levine, J. R., Coalification: the evolution of coal as source rock and reservoir rock for oil and gas: Chapter 3., (1993).
- Li, H., Zou, X., Mo, J., Wang, Y., Chen, F., Coal deformation, metamorphism and tectonic environment in Xinhua, Hunan, *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 06 (2018)170–182.
- Li, K., Rimmer, S.M., Liu, Q., Zhang, Y., Micro-Raman spectroscopy of microscopically distinguishable components of naturally graphitized coals from central Hunan Province, China, *Energy & fuels*, 33(2) (2019)1037-1048.
- Liu, Z.C., Wu, F.Y., Guo, C.L., Zhao, Z.F., Yang, J.H., Sun, J.F., In situ U-Pb dating of xenotime by laser ablation (LA)-ICP-MS, *Chinese Science Bulletin* 56 (2011) 2948–2956.
- Luque, F.J., Huizenga, J.M., Crespo-Feo, E., Wada, H., Ortega, L., Barrenechea, J.F., Vein graphite deposits: Geological settings, origin, and economic significance, *Mineralium Deposita*, 49 (2014) 261-277.
- Madejova, J., FTIR Techniques in Clay Mineral Studies, *Vibrational Spectroscopy*, 31(2003) 1-10,
- Mählmann, R.F., Frey, M., Standardisation, calibration and correlation of the Kübler-index and the vitrinite/bituminite reflectance: An inter-laboratory and field related study, *Swiss Journal of Geosciences*, 105 (2012)153–170.

- Malayoğlu, U., iek, T., Akar, A., Muğla-Milas grafit cevherlerinin flotasyon yöntemi ile zenginlesebilirliğinin araştırılması, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir/Türkiye, 109-113, **1999**.
- Marques, M., Suárez-Ruiz, I., Rodrigues, S., Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite, *International Journal of Coal Geology*, 77 (3-4) (**2009**) 377-382.
- Marsh, H., Reinoso, F.R., Activated carbon, Elsevier, **2006**.
- McKenzie, D., Active Tectonics of the Mediterranean Region, *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 30 (**1972**) 109.
- Metin, S., Genç, ř., Bulut, V., Afyon ve Dolayının Jeolojisi, MTA Rapor No: 8103 Ankara, **1987 (Yayınlanmamış)**.
- Meunier A., Velde B., The Geology of Illite. In: Illite. Springer, Berlin, Heidelberg, Chapter 2, **2004**.
- Moreira, K., Guedes, A., Ribeiro, H., Valentim, B., Petrographic and micro-Raman spectroscopy study of inertinite discrete structureless bodies, fusinite, secretinite, and ‘ovoid’ bodies infilling fusinite, *International Journal of Coal Geology*, 221 (**2020**).
- Nutman, A.P., Apatite recrystallisation during prograde metamorphism, Cooma, southeast Australia: Implications for using an apatite-graphite association as a biotracer in ancient metasedimentary rocks, *Australian Journal of Earth Sciences*, 54 (**2007**)1023–1032.
- Öcal, H., Turhan, N., Göktaş, F., Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 1:100000 ölçekli jeoloji haritaları, Afyon K25 paftası, **2011**.
- Okay, A.I., Distribution and characteristics of the north-west Turkish blueschists, Geological Society, London, Special Publications 17 (**1984a**) 455-466.
- Okay, A.I., Kuzeybatı Anadolu’da Yer Alan Metamorfik Kuşaklar, **1984(b)**.
- Okay, A.İ., Satir. M., Maluski, H., Siyako, M., Monie, P., Metzger, R., Akyüz, S., Paleand Neotethyan Events in Northwest Turkey, (Tectonics of Asia, Editörler: Yin, A., Harrison, M.), Cambridge University Press, 420-441., **1996**.

- Okay, A.I., Tüysüz, O., Tethyan sutures of northern Turkey, Geological Society Special Publication, 156 (1999) 475–515.
- Ortega, L., Millward, D., Luque, F.J., Barrenechea, J.F., Beyssac, O., Huizenga, J.M., Rodas, M., Clarke, S.M., The graphite deposit at Borrowdale (UK): A catastrophic mineralizing event associated with Ordovician magmatism, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (2010) 2429–2449.
- Özcan, A., Erkan, A., Keskin, E., Oral, A., Sümengen, M., Tekeli, O., Kuzey Anadolu fayı-Kırşehir masifi arasının temel jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 1604, Ankara, 1980 (yayımlanmamış).
- Özcan, A., Göncüoğlu, C.M., Turhan, N., Uysal, S., Sentürk, M., Late Paleozoic evolution of the Kütahya–Bolkardag Belt, *METU Journal of Pure and Applied Sciences* 21 (1988) 211–220.
- Özcan, A., Göncüoğlu, M.C., Turhan, N., Kütahya-Çifteler-Bayat-İhsaniye yöresinin temel jeolojisi, MTA Jeoloji Etütleri Dairesi Başkanlığı, 1989.
- Potel, S., Maison, T., Maillet, M., Sarr, A.C., Doublier, M.P., Trullenque, G., Mählmann, R.F., Reliability of very low-grade metamorphic methods to decipher basin evolution: Case study from the Markstein basin (Southern Vosges, NE France), *Applied Clay Science*, 134 (2016) 175–185.
- Pourteau, A., Candan, O., Oberhänsli, R., High-pressure metasediments in central Turkey: Constraints on the Neotethyan closure history, *Tectonics*, 29(5) (2010).
- Rantitsch, G., Grogger, W., Teichert, C., Ebner, F., Hofer, C., Maurer, E.-M., Schaffer, B., Toth, M., Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke zone of the Eastern Alp, *International Journal of Earth Sciences*, 93 (2004) 959–973.
- Rantitsch, G., Lämmerer, W., Fisslthaler, E., Mitsche, S., Kaltenböck, H., On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy, *International Journal of Coal Geology*, 159 (2016) 48-56.
- Rantitsch, G., Lünsdorf, N.K., Organic metamorphism across the Gleinalm Shear Zone (Almgraben/Geistthal, Steiermark), (2015).
- Rebelo, S., Guedes, A., Szcfczyk, M., Pereira, A., Araujo, J., Freire, C., Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon

- nanotubes: Unraveling disorder in graphitic materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016).
- Reich, S., Thomsen, C., Raman spectroscopy of graphite, *The Royal Society*, 362 (2004) 2271–2288.
- Rodas, M., Luque, F.J., Barrenechea, J.F., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Fernández-Rodríguez, C., Graphite occurrences in the low-pressure/high-temperature metamorphic belt of the Sierra de Aracena (southern Iberian Massif), *Mineralogical Magazine*, 64(5) (2000) 801-814.
- Rodrigues, S., Marques, M., Suárez-Ruiz, I., Camean, I., Flores, D., Kwiecińska, B., Microstructural investigations of natural and synthetic graphites and semi-graphites, *International Journal of Coal Geology*, 111 (2013) 67–79.
- Rodrigues, S., Suárez-Ruiz, I., Marques, M., Camean, I., Flores, D., Microstructural evolution of high temperature treated anthracites of different rank, *International Journal of Coal Geology*, 87 (2011) 204-211.
- Rodrigues, S., Marques, M., Suarez-Ruiz, I., Ribeiro, J., and Flores, D., Influence of the anthracite properties in the degree of graphitization attained after heat treatment, *Annual World Conference on Carbon, Carbon 2013, Brazil*, 2013.
- Rumble, D., Hydrothermal graphitic carbon, *Electrophoresis*, 10 (2014) 427–433.
- Sachsenhofer, R., Privalov, V., Zhykalyak, M., Bueker, C., Panova, E., Rainer, T., Shymanovskyy, V., Stephenson, R., The Donets Basin (Ukraine/Russia): coalification and thermal history, *International Journal of Coal Geology*, 49 (2002) 33–55.
- Schrauder, M., Beran, A., Hoernes, S., Richter, W., Constraints on the origin and the genesis of graphite-bearing rocks from the variegated sequence of the Bohemian Massif (Austria), *Mineralogy and Petrology*, 49 (1993) 175–188.
- Şengör, A.M.C., Yılmaz, Y., Tethyan evolution of Turkey: A plate tectonic approach, *Tectonophysics*, 75 (1981) 181-241.
- Solomon, P.R., Carangelo, R.M., FT-i.r. analysis of coal, *Fuel*, 67 (1988) 951-959.

- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., Stach's textbook of coal petrology, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535p, **1982**.
- Suárez-Ruiz, I., García, A.B., Optical parameters as a tool to study the microstructural evolution of carbonized anthracites during high-temperature treatment, *Energy and Fuels*, 21 (**2007**) 2935–2941.
- Sun, D., Ye, D., Liu, P., Tang, Y., Guo, J., Wang, L., Wang, H., MoS₂/Graphene nanosheets from commercial bulky MoS₂ and graphite as anode materials for high rate sodium-Ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 8(10) (**2018**) 1702383.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., *Organic Petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 704 pp., **1998**.
- Tolluoğlu A.Ü., Sümer E.Ö., Afyon metasedimanter grubunda felsik metavolkanitlerin petrografik ve jeokimyasal özellikleri, *Yerbilimleri* 18 19 (**1997**) 57–70.
- Tolluoğlu, A.Ü., Erkan, Y., Sümer, E.Ö., Boyacı, M, N., Yavaş, F, B., Afyon metasedimanter grubunun Mesozoyik öncesi metamorfik evrimi, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 40(1) (**1997**) 1-17.
- Toprak, S., Grafit, Ülkemizdeki Grafit Oluşumları ve Sorunları, MTA Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Mineraloji Petrografi Koordinatörlüğü, (**2006**).
- Tufan, B., Batar, T., Oysu Grafit cevheri flotasyon parametrelerinin iyileştirilmesi, *SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19 (**2015**) 3-17.
- Uysal, S., Kritik hammaddeler: Grafit, *Madencilik Türkiye*, 24 (**2012**) 62-68.
- Verdel, C., Niemi N., van der Pluijm B.A, Variations in the illite-muscovite transition related to metamorphic conditions and detrital muscovite content: insight from the Paleozoic passive margin of the S.W., *United States Geological Survey*, 119 (**2011**) 419–437.
- Wangen, M., Munz, I., Formation of quartz veins by local dissolution and transport of silica, *Chemical Geology*, 209 (**2004**) 179–192.
- Weaver, C.E., Possible uses of clay minerals in the search for oil, *AAPG Bulletin*, 44 (**1960**) 1505-1518.

- Wilde, S.A., Dorsett-Bain, H.L., Lennon, R.G., Geological setting and controls on the development of graphite, sillimanite and phosphate mineralization within the Jiamusi Massif: an exotic fragment of Gondwanaland located in North-Eastern China? *Gondwana Research*, 2 (1999) 21–46.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., Brantley, S.L., The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1996) 3897-3912.
- Wilkinson, J.J., A review of fluid inclusion constraints on mineralization in the Irish ore field and implications for the genesis of sediment-hosted Zn-Pb deposits, *Economic Geology*, 105 (2010) 417–442.
- Wopenka, B., Pasteris, J.D., Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy, *American Mineralogist*, 78 (5-6) (1993) 533–557.
- Yüksel, A.K., Muratdağı Melanjı'nın jeodinamik özellikleri, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2013.
- Zheng, T., Dahn, J. R., The effect of turbostratic disorder on the staging transitions in lithium intercalated graphite, *Synthetic metals*, 73(1) (1995) 1-7.
- Zheng, Z., Zhang, J., Huang, J.Y., Observations of microstructure and reflectivity of coal graphites for two locations in China, *International Journal of Coal Geology* 30, (1996) 277–284.