

KIRKA BORAT YATAKLARINBAKİ KİLMİNİNERALLERİ ÜZERİNE ÖNÇALIŞMA

Preliminary Results of Investigations on Clay Minerals of Kırka Borate Deposits of Turkey

Orhan Baysal

Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Enstitüsü, Ankara

ÖZ. — Türkiye borat rezervlerinin yansından fazlasını içeren Kırka borat yataklarından alınan killi kayaç numuneleri rantgenografik, kimyasal ve differensiyel termik yöntemleriyle incelenmiştir.

Halen yürütülmekte olan ayrıntılı araştırmaların temelini teşkil eden bu önçalışma sonucu; söz konusu yataklardaki kilmUeralinm bir Mg-montmorillonit olduğu saptanmıştır. Bu mineral <hektorit>, <sapanit>, <stevensit> ve <gassulit> minerallerinden biri olabilir. Her ne kadar numunelerde İÄ saptanmış, Kaliforniya orijinli hektoritlerin DTA eğrileri üe benzerlik bulunmuş, dolayısı ile <hektorit> olma ihtimaU beUrmış ise de, yürütülen ayrıntılı incelemeler sonucu durum ancak kesinlik kazanabilecektir.

ABSTRACT. — More than half of the total borate reserves known in Turkey are concentrated in Kırka (Eskişehir) Regon. Clay fractions of marl samples taken from this deposit are investigated by using X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis and chemical techniques.

According to preliminary results of our investigations the clay mineral found in Kırka is a Mg-MonimorillonUe. It may be Hectorite, Saponite, àtevensite or GassuUtù« Although the presence of Li has been detected in tehese samples and the similarity of DTA curves to those of the original Oalifomian Hectorite indicates the presence of mineral Hectorite, final deci-sion can be feached after completion of more detailed studies.

GİRİŞ'

Kırka borat yataklarının bulunduğu yöre Neojen oluşumları ile örtülüdür. Bunlar, daha çok dikey tektonik hareketlerle meydana gelen göllerde çökelmiş, laküstr-volkanik fasiyes tortullarıdır. İnceleme sahasında izlenen Neojen oluşumlarında litolojik ayrı özellik gösteren beş tortul seri saptanmıştır (Baysal, 1972). Tabandan yukarıya doğru bu litostratigrafik seriler sırayla şu şekildedir:

- (5) üst-Kalker Serisi
- (4) Kil-Marn Serisi
- (3) Borat Serisi
- (2) Marn-Kil Serisi
- (1) Alt-Kalker Serisi.

Bu önçalışmada marn-kil, kil-marn ve borat serisinin içinde bandlar, aradolgu maddesi halinde yer yer izlenen kilminerallerinden söz edilecektir. Numuneler sondaj karotlarından, kısmen de açık ve kapalı işletmelerden alınmış olup sistematik değildir. Yataklarda izlenen kilmineralleri hakkında genel de olsa bir yargıda bulunabilmek için, yayılımları karakteristik durum arzeden 13 numune alınmış, bunların kimyasal, X-ışınları difraksiyon ve differensiyel termik analizleri yapılmıştır. Şurası muhakkaktır ki, böyle büyük bir yatağın kil-mineralojisi açısından incelenmesinde 13 numune çok yetersizdir. Bu nedenle, 1973 yılında sistematik numuneler toplanarak Dr. Gürol Ataman ile birlikte ayrıntılı kil-mineralojik araştırmalara başlanmıştır. Bu arada da ilk araştırmalar sonucu elde edilen bulguların, çok sınırlı da olsa, bir önçalışma şeklinde yayınlanması uygun görülmüştür.

Yukarıda belirtilen borat serisinin taban ve tavanında, keza içinde yer yer almasıklı bandlar halinde gözlenen killi kayaçlar muhtelif oranlarda daima karbonat içerir, Nomenklatürde kil ve karbonattan müteşekkil bu tip kayaçlara farklı ölçüt ve sınırlara göre çok çeşitli isimler verilmektedir. İncelenen numunelerde bileşenlerin tane boyu saptanamayıp, ancak onların kantitatif mineralojik bileşimi kontrol edildiğinden, isimlendirmeler tamamen bu ölçüte göre yapılmıştır. Karbonat ve kil yüzde sınırları olarak Füchtbauer ve Müller (1970) tarafından teklif edilen sınırlar benimsenmiştir. Yazar, ifadede kolaylık sağlamak için, bu sınıflandırmada adı geçen kil, kalkerli kil, killi marn ve kalkerli marn bileşimindeki kayaçları "killi kayaçlar" ismi altında toplamış, killi kalkeri

ise düşük kil yüzdesi nedeniyle kalkerlerin içinde ifade etmi«tıV (bak. Baysal, 1972). "niştir

Yataklarda gözlenen killi kayaçlar; kalkerli marn, killi marn ve kalkerli kil bileşimine sahiptir. İncelemelerde kil olarak tanımlanabilecek bir killi kayaca rastlanmamıştır. İzlenen killi kayaçlar inceleme sahasında muntazam bir yaydım, keza istiflenme göstermemektedir. Buna rağmen genel olarak ifade etmek gerekirse- tabanda yer alan serinin alt kesimlerinde daha çok kalkerli marnlara rastlanır. Üst seviyelere doğru kil yüzdesi nisbeten artmakta dolayısıyla killi marnlara, daha sonra da kalkerli killere geçilmektedir. Kalkerli killer çok dar bir seviyede bulunmakta olup sık sık kesiklilik göstermektedir. Kil yüzdesinin üst seviyelere doğru artması nedeniyledir ki, yatakların tabanında bulunan killi kayaç serisine 'marn-kil serisi' ismi verilmiştir.

Yatakların tavanında ise durum tamamen tersidir. Yer yer kesiklilik gösteren ince bir kalkerli kil seviyesi ile başlayan tavandaki killi kayaç serisi kil yüzdesinin devamlı azalması neticesinde killi marn üzerinden kalkerli marna dönüşür. Dolayısıyla bu seri 'kil-marn serisi' olarak isimlendirilmiştir.

Borat serisinin içinde daha çok killi marn ve kalkerli kil seviyelerine rastlanır. Fakat bunlarda kaba da olsa yukarıda belirtildiği gibi bir istiflenme mevcut değildir. Birbirine geçişlere veya müstakil almaşıklı bantlara, hattâ kesikliliklere sık sık rastlanır Borat minerallerinin arasında bulunan aradolgu maddesi de keza killi marn ve kalkerli marn bileşimindedir.

Kilminerallerinin supmikroskopik büyüklükte olması, her zaman olduğu gibi onların mikroskopik incelemelerle saptanmasını imkânsız kılmıştır. Bu nedenle, yatakların muhtelif yerlerinden alınan kil ve marn türleri ayrı ayrı kimyasal analize tabi tutulmuş ve ayrıca X-ışınları difraksiyon, diferensiyel termik yöntemleriyle incelenmiştir.

Muhtelif killi kayaç numunelerinin kimyasal bileşimi, aynı zamanda bunların içerdikleri karbonat ve silikat kısımlarının kantitatif değerleri Tablo 1'de görülmektedir¹. Karbonat kısmı, kimyasal

(1) Kimyasal analizler M.T.A. Enstitüsü laboratuvarlarında yapılmış olup, Na, K, Li alev-fotometresi; B yaş kimyasal; CO_B gaz-volumetrik; diğerleri X-ışınları floresanz yöntemi ile saptanmıştır.

analizler sonucu saptanmış, bunların orijinal numune analizleri ile arasındaki fark silikat kısmı olarak kabul edilmiştir. Kalıntı mine« railerin genellikle az miktarda olması sebebiyle, silikat kısımları için hesaplanan bu değerler yaklaşık olarak kil kısımlarının kimyasal bileşimini yansıtmaktadır. Hesaplamalarda B_2O_3 yüzdesi kilin içinde kabul edilmiştir.

Burada şu hususun belirtilmesi gerekir ki, yazar, laboratuvar olanaksızlığı nedeniyle seçmiş olduğu killi kayaç numunelerinin kil kısımlarını başlangıçta ayıramamıştır. Dolayısıyla orijinal numunelerin kimyasal analizlerinden kil kısımlarının kimyasal bileşimini hesaplamak suretiyle elde etmeye çalışmıştır. X-ışınları difraksiyon ve differensiyel termik analizler ise bilâhare kilmineralojisi yöntemleriyle ayıklanıp temizlenmiş kil kısımlarından yapılmıştır.

KİMYASAL ANALİZLER

Yataklardan toplanan orijinal kil, marn numunelerinin kimyasal analizleri yapıldıktan sonra yine kimyasal analizlerle numunelerde karbonat kısmına bağlı Ca, Mg ve Fe miktarı saptanmıştır. Bu analizlerin ışığı altında, silikat kısımlarının bileşimi %100'e tamamlanarak hesaplanmıştır. Bu tip hesaplamadan gaye, bilhassa kil kısmına bağlı elementleri ortaya çıkarmaktır. Zira silikat kısmının ekserisi, hattâ birçok numunede hemen hemen tümü kil kısmından ibarettir. Silikat kısımlarının hesaplanmış bileşimi Tablo 2'de görülmektedir. Bunların temelini teşkil eden orijinal marn ve kil numunelerinin kimyasal bileşimi ise Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 2'deki değerlerin kontrolünde; Mg elementinin özellikle kilmineraline bağlı olduğu, keza Li ve B elementlerinin kilminerali ile yakından ilgili bulunduğu açık olarak görülmektedir. Ayrıca bir taraftan Al ve Ca tenörü, diğer taraftan Al, Na, K tenörleri arasındaki kaba paralellik silikat kısımlarının hiç değilse bazılarında kalıntı supmikroskopik silikatların (feldispatların) mevcut olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı zamanda, su yüzdesinin kalıntı supmikroskopik silikat (feldispat) içerdiği tahmin edilen numunelerde özellikle düşük olması da bu yargıyı doğrular niteliktedir. İleride belirtileceği üzere, numunelerin bazılarında (Şekil 1, No. I) az miktarda illit saptanmıştır. Bu numunelerin bileşiminde görülen Al ve K tenörlerinin bir kısmı şüphesiz illit'e bağlıdır.

TABLO: 1 — KİLLİ KAYAÇLARIN VE İÇERDİKLERİ KARBONAT, SİLİKAT KISIMLARININ KİMYASAL BİLEŞİMİ

NUMUNE		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	B ₂ O ₃	CO ₂	+H ₂ O	Toplam	
No	Türü															
K/1	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.10	—	28.02	6.28	—	—	—	—	29.85	—	64.25	
		Silikat Kısmı	19.70	0.60	0.70	0.02	0.88	7.12	eser	0.28	0.61	0.38	0.73	—	4.91	35.93
		Kimyasal Bileşimi	19.70	0.60	0.80	0.02	28.90	13.40	eser	0.28	0.61	0.38	0.73	29.85	4.91	100.18
K/4	Killi Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.10	—	18.71	1.35	—	—	—	—	16.27	—	36.43	
		Silikat Kısmı	37.50	4.40	0.85	0.12	3.79	6.55	eser	0.44	1.60	0.30	1.32	—	7.05	63.92
		Kimyasal Bileşimi	37.50	4.40	0.95	0.12	22.50	7.90	eser	0.44	1.60	0.30	1.32	16.27	7.05	100.35
K/5	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.20	—	28.16	5.46	—	—	—	—	30.04	—	63.86	
		Silikat Kısmı	20.00	0.90	0.45	0.07	0.79	6.74	eser	0.10	0.16	0.07	0.52	—	6.17	35.97
		Kimyasal Bileşimi	20.00	0.90	0.65	0.07	28.95	12.20	eser	0.10	0.16	0.07	0.52	30.04	6.17	99.83
K/6	Killi Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.15	—	24.63	1.30	—	—	—	—	21.62	—	47.70	
		Silikat Kısmı	30.50	3.60	0.95	0.15	0.79	8.40	eser	0.18	0.48	0.10	0.95	—	6.44	52.54
		Kimyasal Bileşimi	30.50	3.60	1.10	0.15	25.42	9.70	eser	0.18	0.48	0.10	0.95	21.62	6.44	100.24
K/7	Killi Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.10	—	12.66	0.45	—	—	—	—	10.81	—	24.02	
		Silikat Kısmı	44.70	6.00	2.20	0.24	4.74	7.60	0.05	0.58	2.95	0.41	0.88	—	5.91	76.26
		Kimyasal Bileşimi	44.70	6.00	2.30	0.24	17.40	8.05	0.05	0.58	2.95	0.41	0.88	10.81	5.91	100.28
K/8	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.05	—	28.92	2.95	—	—	—	—	26.52	—	58.44	
		Silikat Kısmı	24.50	0.70	0.25	0.04	1.25	6.85	0.01	0.28	0.56	0.41	0.77	—	6.22	41.84
		Kimyasal Bileşimi	24.50	0.70	0.30	0.04	30.17	9.80	0.01	0.28	0.56	0.41	0.77	26.52	6.22	100.28
K/9	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	—	—	32.25	8.13	—	—	—	—	35.00	—	75.38	
		Silikat Kısmı	15.15	0.45	eser	0.02	0.25	4.57	—	0.34	0.09	0.23	0.43	—	3.35	24.88
		Kimyasal Bileşimi	15.15	0.45	eser	0.02	32.50	12.70	—	0.34	0.09	0.23	0.43	35.00	3.35	100.26
K/10	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.20	—	27.45	5.81	—	—	—	—	30.35	—	63.81	
		Silikat Kısmı	20.50	1.40	0.50	0.05	0.85	5.89	eser	0.32	0.88	0.21	8.42	—	5.22	36.24
		Kimyasal Bileşimi	20.50	1.40	0.70	0.05	28.30	11.70	eser	0.32	0.88	0.21	0.42	30.35	5.22	100.05
K/11	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.15	—	31.24	7.90	—	—	—	—	35.08	—	74.37	
		Silikat Kısmı	14.80	1.45	0.60	0.07	0.75	3.75	eser	0.31	0.13	0.18	0.64	—	3.20	25.88
		Kimyasal Bileşimi	14.80	1.45	0.75	0.07	31.99	11.65	eser	0.31	0.13	0.18	0.64	35.08	3.20	100.25
K/12	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.10	—	28.69	6.95	—	—	—	—	29.70	—	65.44	
		Silikat Kısmı	19.80	0.40	0.45	0.02	1.15	5.70	0.05	0.37	1.43	0.38	0.50	—	4.65	34.90
		Kimyasal Bileşimi	19.80	0.40	0.55	0.02	29.84	12.65	0.05	0.37	1.43	0.38	0.50	29.70	4.65	100.34
K/13	Kalkerli Marn	Karbonat Kısmı	—	—	0.10	—	30.65	7.05	—	—	—	—	31.30	—	69.10	
		Silikat Kısmı	19.60	0.35	0.40	0.02	0.85	4.15	0.06	0.21	0.57	0.28	0.52	—	4.20	31.21
		Kimyasal Bileşimi	19.60	0.35	0.50	0.02	31.50	11.20	0.06	0.21	0.57	0.28	0.52	31.30	4.20	100.31

TABLO: 2 — KİLLİ KAYAÇLARIN SİLİKAT KISIMLARININ HESAPLANMIŞ KİMYASAL BİLEŞİMİ

Orijinal nümune														
No.	T ü r ü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	B ₂ O ₃	+H ₂ O	Toplam
K/1	Kalkerli Marn	54,84	1,67	1,95	0,05	2,45	19,82	eser	0,78	1,70	1,05	2,03	13,66	100,00
K/4	Killi Marn	58,68	6,88	1,33	0,19	5,92	10,25	eser	0,69	2,50	0,47	2,06	11,03	100,00
K/5	Kalkerli Marn	55,61	2,50	1,25	0,19	2,21	18,74	eser	0,28	0,44	0,19	1,44	17,15	100,00
K/6	Killi Marn	58,06	6,85	1,81	0,28	1,50	15,99	eser	0,34	0,91	0,19	1,81	12,26	100,00
K/7	Killi Marn	58,62	7,87	2,88	0,31	6,21	9,97	0,07	0,76	3,87	0,54	1,15	7,75	100,00
K/8	Kalkerli Marn	58,57	1,67	0,60	0,09	2,99	16,37	0,02	0,67	1,34	0,98	1,84	14,86	100,00
K/9	Kalkerli Marn	60,90	1,81	eser	0,08	1,00	18,87	eser	1,37	0,36	0,92	1,73	13,46	100,00
K/10	Kalkerli Marn	56,58	3,86	1,38	0,14	2,34	16,25	eser	0,88	2,43	0,58	1,16	14,40	100,00
K/11	Kalkerli Marn	57,18	5,60	2,31	0,27	2,90	14,50	eser	1,20	0,50	0,69	2,48	12,37	100,00
K/12	Kalkerli Marn	56,73	1,15	1,30	0,06	3,29	16,33	0,14	1,06	4,10	1,09	1,43	13,32	100,00
K/13	Kalkerli Marn	62,80	1,12	1,28	0,06	2,72	13,30	0,19	0,67	1,83	0,90	1,67	13,46	100,00

X-ISINLARI DİFRAKSİYON ANALİZLERİ

Seçilen numunelerden elde edilen kısımlar ($0 < 2$ mikron) kil-mineralojisi yöntemleriyle ayıklanıp temizlenmiş ve X-ışınları difraksiyonu ile araştırılmıştır. Analizlerde ilk önce 2 mikrondan küçük kil kısımlarının difraksiyonu çekilmiş, daha sonra numuneler etilen-glikol ile muamele edilerek ve 500°C 'de ısıtılarak ayrı ayrı difraksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen müşterek diyagramlardan dört tanesi Şekil 1'de görülmektedir. Yapılan bütün analizler numunelerin montmorillonit ailesinden bir kilminerali içerdiğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca birkaç numunede, montmorillonit'in yanı sıra az miktarda illit'in de mevcut olduğu görülmüştür. Örneğin Şekil 1'deki I nolu numunede küçük bir illit piki ($d' = 9,9$) görülmektedir.

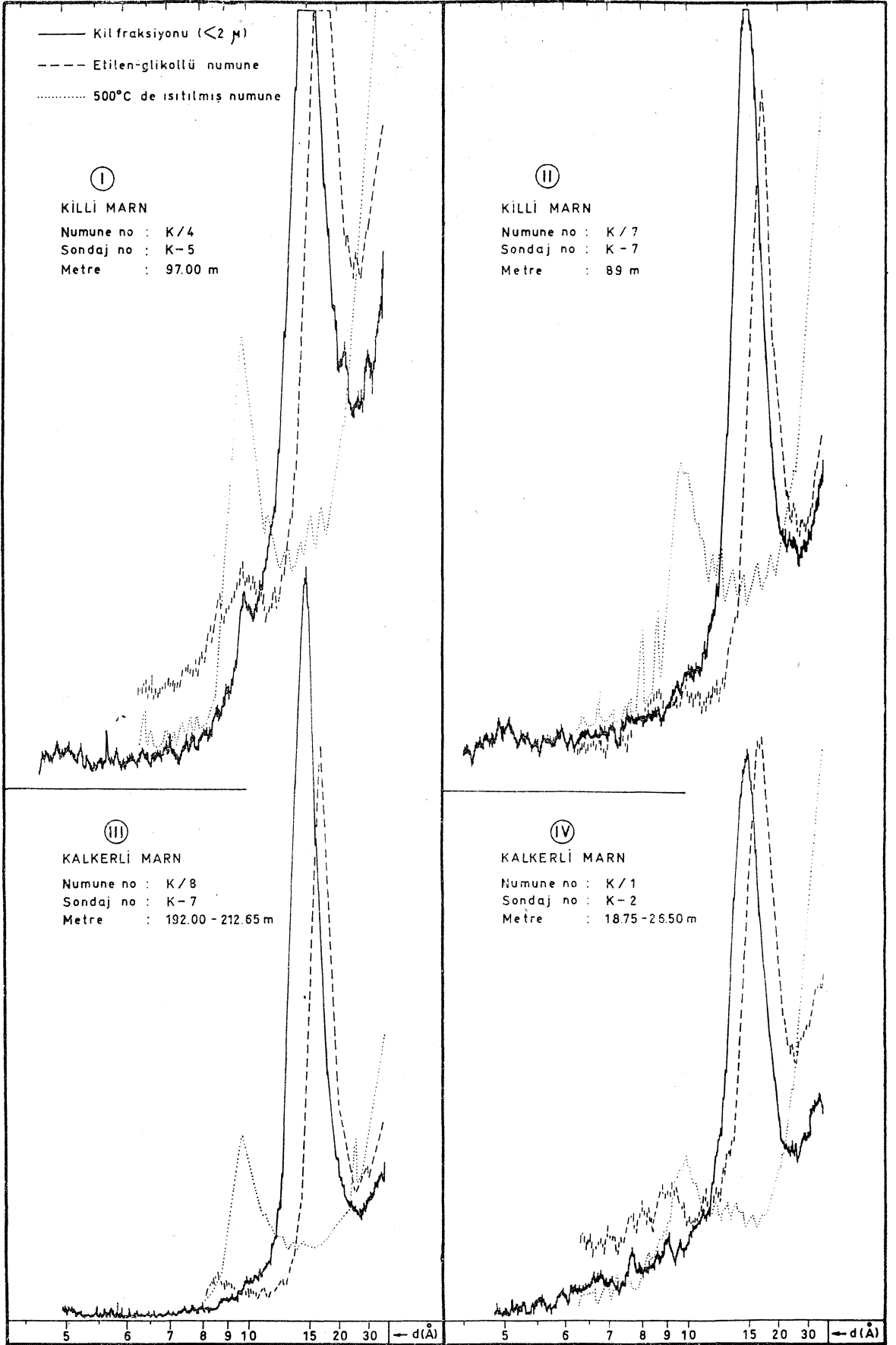
DİFFERENSİYEL TERMİK ANALİZLER

Differensiyel termik analizler, dakikada 10°C 'lik bir sabit ısıtma hızı ve hassasiyetin 100 mikrovolt — 50 bölüm olduğu koşullarda yapılmıştır. Numunelerin bu şekilde 1000°C 'ye kadar ısıtılması ile uğradığı termik dehidratasyon ve dekompozisyonların endotermik ve ekzotermik pikleri otomatik olarak bir rekorder ile elde edilmiştir.

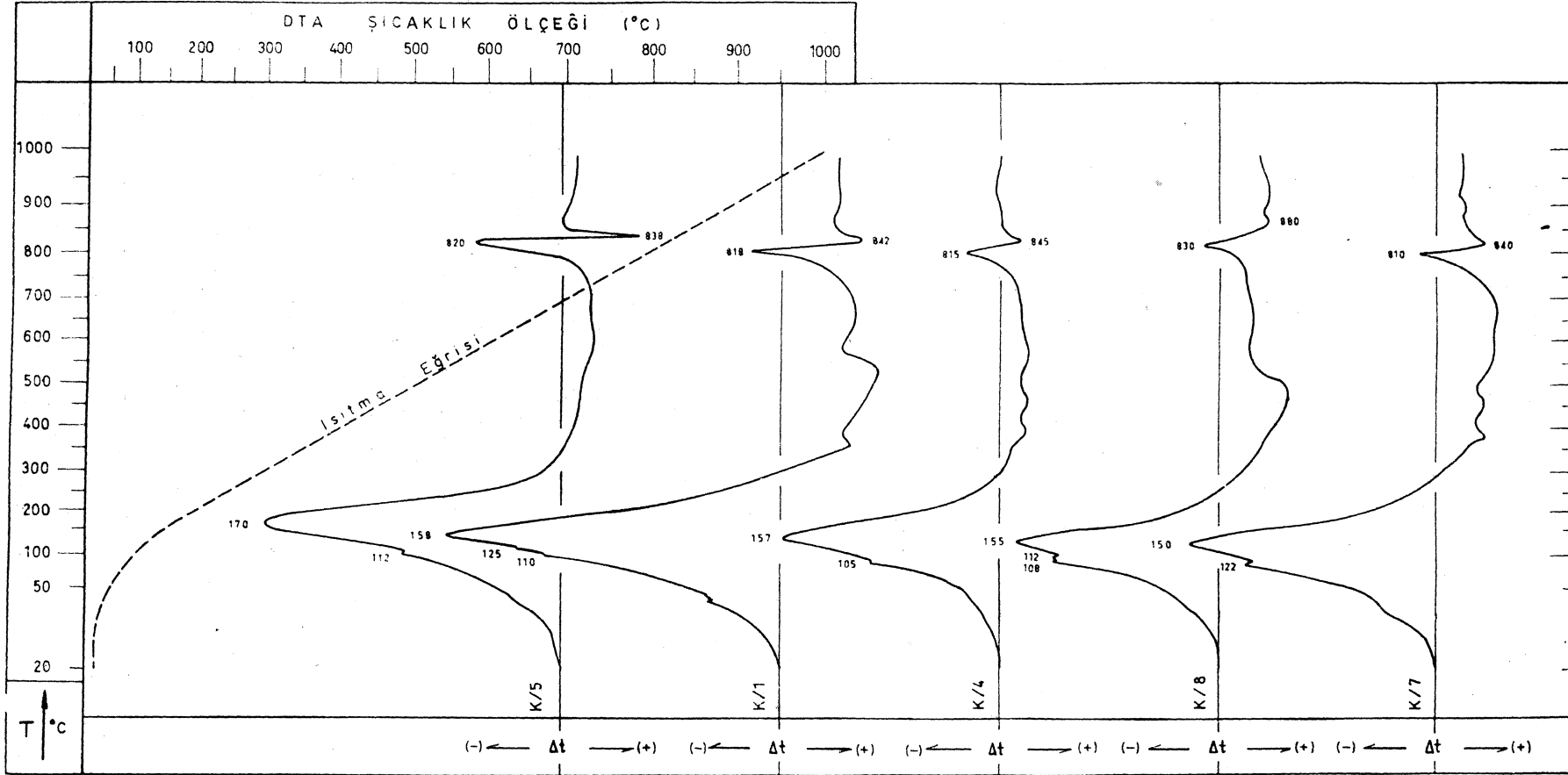
Elde edilen DTA eğrilerinde genellikle 110°C civarında ve hemen onu takiben $150-170^{\circ}\text{C}$ arasında yer alan endotermik reaksiyonlar dizisi bulunmaktadır (Şekil 2). Yüksek sıcaklıkta; 820°C civarında bir «endotermik reaksiyonun hemen ardından $840-880^{\circ}\text{C}$ 'de bir ekzotermik reaksiyon görülmektedir.

İlk endotermik reaksiyonlar fillosilikat yapısındaki yapraklar arası hidratasyon suyunun buharlaşmasıyla oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık endo- ve ekzotermik ($820-880^{\circ}\text{C}$) reaksiyonlarla ise sıra ile kristalkafesteki $(\text{OH})^-$ iyonları kafesi terk etmekte ve yeni kristallenmeler meydana gelmektedir.

Analizlerde zaman zaman $300-700^{\circ}\text{C}$ arasında küçük ekzotermik reaksiyonlar tespit edilmiştir. Bunların, mineralin kristal yapısına giren organik maddelerden ileri geldiği tahmin edilmektedir. Bunlar asitlerle vs. yapılan muamelelerle yıkanamamıştır. İleride



Şekil: 1 — Mg-Montmorillonitlerin X-ışınları difraksiyon diyagramları
 (Rad.: $\text{CuK}\alpha$; Filtre: Ni).



Şekil: 2 — Mg-Montmorillonitlerin DTA eğrileri. Isıtma hızı: 10°/dak.; hassasiyet: 100 mikrovolt = 50 divizion; Termokup: Pt/Pt+Rh; Termik inert madde: Al_2O_3 .

özel çözücüler kullanılarak bunların mineralden ayrılmasına ve kafese nasıl girdiğinin saptanmasına çalışılacaktır.

Elde edilen differensiyel termik bulgular Hector (Kaliforniya) orijinli hektorit'e (Li içeren Mg-montmorillonit veya saponit) ait olanlarla büyük uyumluluk göstermektedir (Grim ve Kulbicki; 1961). Keza Orhun (1965) tarafından Bigadiç kolemanit ocaklarından alman ve 'hektorit' olarak saptanan numunenin DTA eğrisiyle kaba da olsa bir paralellik kurmak mümkün olmuştur. Orhun (1965) tarafından elde edilen DTA eğrisinde 820°C'deki endotermik reaksiyon yaklaşık 780°C'de olup 840-880° C'deki ekzotermik reaksiyon mevcut değildir. Bu durum, muhtemelen ölçmelerin 50°C'de bir yapılması gibi yöntem ve değerlendirme hatasından ileri gelmektedir. Zira 50°C'de bir ölçmek suretiyle örneğin 820 ve 840° C'lerdeki endo- ve ekzotermik reaksiyonların saptanması çoğunlukla mümkün olamaz.

BULGULARIN SENTEZİ

Yukarıda izah edilen kilminerali Mg içermesi ve montmorillonit ailesinin kristalografik, termik özelliklerini göstermesi bakımından burada *Mg-montmorillonit* olarak nitelendirilecektir. Nomenklatürde daha ileriye gitmek şu anda mümkün değildir. Zira bu mineral *hektorit*, *saponit*, *stevensit* ve *gassulit* minerallerinden biri olabilir. Her ne kadar numunelerde Li saptanmış, Kaliforniya orijinli *hektoritlerin* DTA eğrileri ile benzerlik bulunmuş, dolayısıyla *hektorit* olması ihtimali belirmişse de, kesinlikle saptayabilmek ve bu dört mineralden birinin ismini verebilmek için, mineralin strüktüründeki tetraeder ve oktaederlerin kimyasal yapısının atom ağı seviyesinde bilinmesi gerekir. Dr. Gürol Ataman ile beraber sürdürülen ve Türkiye borat yataklarındaki kilminerallerinin ayrıntılı incelenmesini öngören çalışmalar sonucu bu durum tamamen kesinlik kazanacaktır.

, Borat serisinin üstünde, gerek makroskopik görünüşleri, gerekse yataklardaki yayılımları diğer kil ve marn serilerinden farklı, dolayısıyla borat serisinin takibinde kılavuz niteliğinde olan ince örtü tabakasına sık sık rastlanır. Bunlardan borat serisinin hemen üstünde yer alan mavi-yeşil, onun üstündeki ise gri renktedir. Yapılan mikroskopik, X-ışınları difraksiyon ve differensiyel termik analizler mavi-yeşil kısmın fazla miktarda *uleksit*, *montmorillonit*, az miktarda da *Mit* ve *dolomit* müteşekkil olduğunu göstermiş-

tir. Uleksit genellikle büyüklükleri en fazla mercimek ve nohut mertebesinde olan küçük konkresyonlar halindedir. Üstteki gri kısım ise çok fazla *dolomit*, daha az *montmorillonit* ibarettir.

Her iki numunenin kimyasal analizleri ve silikat kısımlarının hesaplanmış değerleri Tablo 3'te sunulmuştur. Tabloda görüldüğü gibi, bu numunelerdeki kilminerali de Mg bakımından zengindir, yani *Mg-montmorillonit*dir. Fakat daha önce belirtilen numunelere oranla, bunlarda Al, Na, K ve Ca tenörleri oldukça yüksek, buna karşılık H₂O tenörü ise nisbeten düşüktür. Netice olarak söylenebilir ki, bu kısımlar, bilhassa mavi-yeşil renkli kısım, rezidüel supmikroskopik silikatlar (feldispatlar) bakımından oldukça zengindir. Bu rezidüel silikatların, mevcut analiz değerlerine göre, daha çok *anortoklas*, *dibit*, *sanidin* gibi alkalifeldispat, kısmen de *plajoklas* olması gerekir. İleride ayrıca belirtileceği üzere, bu kısımlarda kül mertebesindeki piroklastik material (volkanik küller vs.) fazla hidrolize olmamış, durumlarını nisbeten daha fazla koruyabilmişlerdir. Bunun neticesi olarak da daha az kilminerali oluşabilmiştir.

TABLO: 3 — BORAT SERİSİNİN ÜSTÜNDEKİ ULEKSİT VE DOLOMİT İÇEREN KİLLİ KAYAÇLARIN KİMYASAL BİLEŞİMLERİ

	Uleksit içeren mavi numune		Dolomit içeren gri numune	
	V	EP	ii	İP
SiO ₂	29,44	49,81	11,70	43,50
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	7,34	12,42	1,21	4,50
Fe ₂ O ₃ "	1,52	2,57	0,41	1,52
CaO *	9,24	2,87	24,54	6,73
MgO	7,97	9,82	22,52	23,42
Na ₂ O	4,24	2,94	1,40	5,20
K ₂ O	4,00	6,77	0,55	2,03
B ₂ O ₃	17,57	6,04	0,83	3,07
CO ₂	4,78	—	34,82	—
+ H ₂ O	14,10	6,76	2,70	10,03
Toplam	100,20	100,00	100,68	100,00

(1) Orijinal numunenin kimyasal bileşimi.

(2) Silikat fraksiyonunun hesaplanmış kimyasal bileşimi.

OLUŞUMU

Caillere et al. (1953) yaptıkları denel çalışmalar sonucu kilminerallerinin silis ile brusit yapısı arasındaki bir reaksiyonla oluştuğunu göstermişlerdir. Daha sonra Esquevin (1958) bir balon içine akıttığı Na-silikat ve Zn-asetat çözeltileri yardımıyla, oktaedrik boşluklarında Zn iyonu içeren *montmorillonit* ve kaolinit ailesinden kilminerallerinin sentezini pH = 7-9 arasında gerçekleştirmiştir. Yine aynı araştırmacıya göre; pH < 8 olduğunda *Zn-kaolinit*, pH > 8 olduğunda ise *Zn-montmorillonit* daha bol teşekkül edebilmektedir. Ayrıca NaCl'ün sentez çözeltisinde bulunması, montmorillonitik mineralin daha kolay oluşmasını mümkün kılmakta ve *villemmit*, *kalamın* gibi Zn-minerallerinin oluşmasını geniş ölçüde önlemektedir. Esquevin'e göre; NaCP'nün çözeltide bulunduğu sırada, sentez ortamına Zn çok hızlı ilâve edilirse, *kalamın* oluşmaya başlamakta ve *montmorillonit* sentezi maskelenmektedir. Şu halde sentez ortamında Zn gayet seyreltik olarak bulunmalıdır.

Esquevin (1958) Mg-, Al-, Ni-, Fe²⁺-, Fe⁸⁺- ve Co-montmorillonitlerin aynı koşullar altında sentez edilebileceğini, *stevensit-saukonit* tipinde montmorillonitlerin oluşabileceğini de ayrıca göstermiştir.

Harder (1965; Harder ve Flehming, 1967) yapmış olduğu denel incelemelerde; 0,4-2,0 ppm SiO₂ içeren seyreltik sulu çözeltilerden Al, Fe, Mn, Mg, vs. hidroksitleriyle 20°C'de silisasitin çökeldiğini görmüştür. Oluşan hidroksit-siliasit çökeleği röntgenamorf olup %90'a kadar SiO₂ içermektedir. Yine aynı yazara göre; demirhidroksit-siliasit çökeleği sulu çözeltide bir ay bekletildiğinde, röntgenamorf demirhidrosidin yanında *kuvars* ve *kristobalit* oluşmaktadır.

Harder (1969) 30 ppm SiO₂ ve 30 ppm MgO içeren sulu çözeltilerden çökelttiği jelleri pH = 10 ve 20°C sıcaklıkta bir ay bekleterek *montmorillonit* ailesinden bir minerali sentetik elde etmiştir. Deneyler KCl içeren sulu çözeltilerde (30 ppm SiO₂, 3 ppm Al₂O₃, 30 ppm MgO ve %1 KCl) uygulandığında; elde edilen jeller pH = 8,5 ve 60°C'de bekletildiği zaman *üilit* refleksiyonları göstermektedir.

Bütün bu denel araştırmalar göstermektedir ki, kuvars ve kilmineralleri röntgenamorf metal-hidroksitleri yardımıyla düşük sıcaklıklarda ve pH = 8 gibi yüksekçe değerlerde oluşabilmektedir.

Kırka inceleme sahasında, volkanik faaliyetler neticesinde piroklastik materialer mevcut fay çatlaklarından zaman zaman püskürerek göl sularına karışmışlardır. Trakitik karakterde olan bu piroklastikler kül mertebesinde olup volkanik cam tozları bakımından zengindir. Bu malzeme bazik ($\text{pH} > 8,5$) göl suyunda Ataman ve Beseme (1971) tarafından belirtildiği gibi, granulometrik inceliği, camsı yapısının termodinamik kararsızlığı ve ortamın bazik olması nedeniyle hidrolize ('akuatolize') olup çözünmüştür. Göl sularına karışan silis, Mg, kısmen de Al yukarıda belirtilen deneylerde olduğu gibi, P-T koşullarının çok düşük olmasına rağmen kil-mineralini (*Mg-montmorillonit*) oluşturmuştur.

Yataklarda kilminerali olarak hemen hemen daima *montmorillonit*'e rastlanması Harder (1969) tarafından elde edilen denel neticelerle izah edilebilir. Baysal (1973) tarafından açıklandığı üzere; göl sularının pH'sı daima 8,5'ten yüksek kalmış ve sıcaklık koşulları ise genellikle 30-40 °C arasında değişmiş, asla 60°C'ye ulaşmamıştır. Keza ortamda K konsantrasyonunun genellikle fazla olmadığı da kimyasal analizlerden görülmektedir. Bütün bu koşullar Harder (1969) tarafından *montmorillonit* oluşumu için bulunan sonuçlarla uyuşmakta, *iMt*'in oluşmasını imkânsız kılmaktadır.

Yataklarda yer yer saptanan *ülit*, yazara göre pür diajenetikdir, yeni oluşum değildir. Zira lokal ve ikinci plânda oluşumlar halinde rastlanmaktadır. Keza, Correns (1935) tarafından ileri sürüldüğü gibi, muhtelif mikaların bozunma ('alterasyon') artıkları da olması biraz zayıf ihtimaldir. Bunlar daha çok *montmorillonit*'in kristalkafesinde Mg'un yerine K'un adsorbe edilmesiyle oluşmuşlardır. Gereken K kapılar sulardan ziyade, rezidüel K-feldispatlardan gelmiştir. *illite* hemen hemen daima rezidüel silikatlarca zengin *montmorillonit* serilerinin, keza tüfitik materialin içinde rastlanması bu yargıyı kuvvetlendirmektedir (bak. Baysal, 1972). *Plajioklaslar*, *ortoklas* ve *dibit*'ten daha az kararlıdır. Dolayısıyla piroklastiklerin göl sularına karışmasını müteakip ilk önce hidrolize olup parçalanmışlardır. Bunun için gerek marnlarda, gerekse kısmen hidrolize olmuş tüfitlerde *plajioklas* türü gözlenmemiştir. Daha sonra *dibit* ve nihayet ortoklas gibi K-feldispatlar hidrolize olmuştur, işte bu nedenledir ki, supmikroskopik rezidüel silikatları içeren marn ve killerde daha çok K-feldispatların bulunması gerekir. Bunlar da ileri evrelerde kısmen parçalanarak lokal *illit* oluşumları için K kaynağını teşkil etmişlerdir. Bu arada rezidüel sili-

katlardan mikaların da aynı şekilde rolü muhakkak olmuştur, fakat bu ikinci derecede kalmıştır. Keller (1963) buna benzer *montmorillonit* orijinli *ülit* oluşumlarını Kolorado plâtosundaki Morrison formasyonlarının üyelerinde izlemiştir. Keza Whitehouse ve McCarter (1958) montmorillonit süspansiyonunu deniz suyu ile muamele etmiş ve üç sene sonra *ülit*, *klorit* minerallerinin oluştuğunu gözlemiştir.

Yayma verildiği tarih: 24.10.1973

REFERANSLAR

- Ataman, G. ve Beseme, P., 1971, Découverte de l'analçime sédimentaire en Anatolie du nord-ouest (Turquie): Mineralogie, genese, parageneses. - Chem. Geol. (baskıda).
- Baysal, O., 1972, Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının mineralojik jenetik incelenmesi.
- , 1973, Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının oluşumu Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik III. Kongresi, ss. 255-277.
- Caillere, S., Henin, S., Esquevin, J., 1953, Recherches sur la synthése des minéraux argileux. Bull. Soc. Franc. Miné. Crist., 76, s. 300.
- Correns, C. W., 1935, Über die Bestandteile der Tone. Z. Geol. Ges., 85, s. 706-1296.
- Esquevin, J., 1958, Les silicates de Zinc étude de produits de synthése et des minéraux naturel. Doc. es Sei., Paris, 85 s.
- Füchtbauer, H. und Müller, G., 1970, Sedimente und Sedimentgesteine, Sediment-Petrologie, Teil II. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 726 s.
- Grim, R. E. and Kulbicki, G., 1961, Montmorillonite: High temperature reactions and classification. The Amer. Min., vol. 46, s. 1329-1369.
- Harder, H., 1965, Experimente zur 'Ausfaellung' der Kiselsaeure. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 29, s. 429-442.
- Harder, H. und Flehming, W., 1967, Bildung von Quarz aus verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen. Naturwiss., vol. 54, s. 140.
- Harder, EL, 1969, Illit- und Montmorillonit-Synthese bei niedrigen Temperaturen. Naturwiss., vol. 56, s. 279.
- Keller, W. D., 1963, Diagenesis in clay mineral —a review—. Clays Clay Minerals, Proc. Nat. Conf., Clays Clay Minerals, 11, s. 136-157.
- Orhun, O., 1965, Yurdumuzda bulunan önemli kaolin ve killerin differensiyel analizi. Kimya Müh. Odası, 1. Kimya Müh. Teknik Kongresi Bülteni, s. 107-112.
- Whitehouse, U. G. and McCarter, R. S., 1958, Diagenetic modification of clay-mineral types in artificial sea water. Clays Clay Minerals, Proc. Nat. Conf. Clays Clay Minerals 51, s. 81-119.