

Sulu bor mineral yataklarının oluşum modeli

A model for the formation of hydrated borate mineral deposits

KEMAL İNAN *Maden Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul*

ÖZ: Ekonomik değerli borat yataklarının büyük bir çoğunluğu belli bir derişikliğe erişmiş göl eriyiklerinden çökeltmelerle gelişirler. Bu çökeltmelerde etkin olabilecek unsurların başında boratları verecek sıvıların bileşim, pH ve sıcaklıkları gelir.

Deneysel çalışmalar ve saha gözlemleri Türkiye borat yataklarının iki ana grupta toplanabileceğini göstermiştir. Bunlar $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminde Ca, Na-Ca ve Na boratları beraber verebilen, tam çökeltme gösteren yataklar (Kırka tipi), ve Na-Borat bulundurmeyen yataklardır (bilinen diğer yataklar).

Tam bir seri çökeltmesi veren borat yatakları, yeterli bor derişikliği yanında, sıvıların $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ oranı 1'e yakın ve daha yüksek olan göllerden oluşurlar. Bu tip yataklarda Ca, Na-Ca ve Na-Borat düşey ardalınmasında Na-Borat mineralleri havzanın derin bölgelerine egemen olurken, kenar fasiyelerde yerlerini Na-Ca ve Ca-boratlara bırakırlar.

ABSTRACT: Economically important borate deposits were formed as chemical precipitates in lacustrine environments. Factors controlling the formation of these deposits are mainly the composition, pH and the temperature of mother liquors.

Experimental studies and field observations show that Turkish borate deposits can conveniently be divided into two groups; a-those which have shown a complete sequence of precipitation in a $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system (Kırka type), and b-all other known deposits that do not contain Na borate.

Deposits of group (a) were most likely formed from a solution having $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ ratio close to unity and above, provided that the solution contains the necessary B concentration. The result of precipitation from such a solution would give a vertical sequence of Ca, Na-Ca and Na borate layers which indicates gradual increase in concentration within the lake system. The lateral variation in such a deposit is that Na-borates are dominant at the central and deepest parts of the deposit. These Na-borate layers are progressively transformed into Na-Ca and Ca-borates towards the edge of the basin.

GİRİŞ

Ekonomik değerde sulu borat yataklarının belli B_2O_3 , Na_2O , ve MgO derişikliğine erişmiş doğal eriyiklerden çökelmeler yolu ile geliştikleri tüm araştırmacılarca kabul edilmektedir (Poshag, 1921; Borchert ve Muir, 1964; Özpeker, 1968; İnan, 1972; Baysal, 1973). Borat yataklarının oluştuğu yörelerin çoğunlukla volkanik bölgeler içinde bulunmaları ve volkanik ürünlerin bu yataklar içinde sık gözlenmesi, bu yatakların volkanik buğu (ekshalatif) kökenli tortul oluşuklar olduğu kanisim desteklemektedir. Denizel kökenli tuz yatakları içinde de yer yer izlenebilen ve yatak yapıcı olmaktan çok eser halinde olan boratları hariç tutarsak, borat yataklarının özellikle karasal bölgelerin göl fasiyeslerinde geliştikleri görülür. Bu yataklar ya tek tek göllerde veya birbirine bağlı göller zinciri içinde oluşmuşlardır.

Borat yataklarının oluşturacak maddelerin kökenleri ve bu maddelerin çökeltme alanlarına taşınma biçimi bu yazının kapsamı dışında kalacağı için üzerinde durulmayacaktır. Bu yazıda daha çok çökeltme alanına taşınmış maddelerin borat yatağı oluşturmalarını sağlayan kimyasal olaylar irdelenecek ve deneysel buluşların Türkiye bor yataklarına uygulanabilirliği tartışılacaktır.

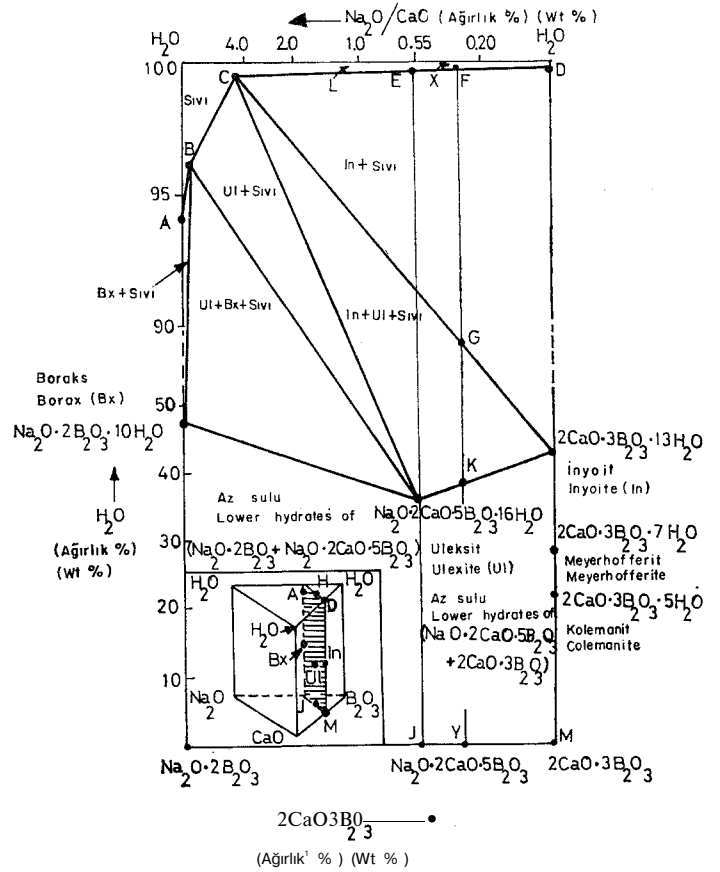
ÇÖKELME KOŞULLARI

Göl fasiyeslerinde çökelmeleri denetleyen etmenler genel anlamda kimyasal çökelmeyi denetleyenlerin aynıdır. Bunların başında sıvıların bileşimi, pH ve sıcaklık gelir. Doğada, bunlara ilâve olarak, organik maddelerin varlığı ve diğer jeolojik etkenlerde havzadan havzaya değışebilen oranlarda çökeltme işlemi üzerinde etkin olurlar.

Yukarda sayılan denetleyici unsurların eşliğinde çökelmenin izliyeceği yolu önceden saptayabilmek için göl içi sıvıların başlangıç bileşimini bilmek gereklidir. Denizel kökenli tuz yataklarının oluşturan minerallerin çökeltme sırası, başlangıçtaki sıvı bileşimi bilindiğinden, rahatlıkla saptanabilmektedir. Denizel kökenli tuzların çökeltme sırası Usiglio'nun klâsik deneysel çalışmalarından beri bilinmektedir (Krauskopf 1967). Bu araştırmacının çalışmaları ve ondan sonra yapılan sayısız çalışmalarla deniz suyunun buharlaşmaya bırakılması ile önce karbonat sonra sülfat ve sonunda da klorürlerin çökeleceği görülmüştür. Gözlenen çökeltme sırası çökelten minerallerin çözünürlük sırasını yansıtabilmektedir.

Başlangıç bileşimini kesinlikle bilemediğimiz borat yataklarını veren eriyiklerden minerallerin nasıl bir sıra izliyerek çökeceklerini saptamak güçtür. Bu zorluklara rağmen Türkiye borat yataklarında Ca, Na-Ca ve Na-Borat tipi minerallerin egemen oluşu, boratların yataklanmasında, bor derişikliği yanında eriyiklerdeki Na_2O/CaO oranının önemli olduğunu göstermektedir. Yapılan deneysel çalışmalardan bu oranın Ca-boratlar için %5, Na-Ca boratlar için %5-95 ve Na-boratların oluşması içinde eriyiğin Na_2O/CaO oranının %95'ten yüksek değere sahip olması gerektiği saptanmıştır (İnan ve diğerleri, 1973).

Yapılan bu çalışmalardan, ve borat göllerinde başlangıçta az derişik eriyiklerin kabul edilirse, borat çökelmelerinin Ca-,boratlarla başlayacağı bunu Na-Ca boratlarının izliyeceği ve çok derişik eriyiklerden (yüksek Na_2O/CaO oranı) Na-boratların gelişeceği anlaşılır. Çökelmede var olması beklenen bu sıranın denizel kökenli tuzların oluşum sırasına



Şekil 1: $Na_2O \cdot B_2O_3 - 2CaO \cdot 3B_2O_3 - H_2O$ sisteminin yaklaşık $40^\circ C$ 'deki faz diyagramı (İnan, Dunham, ve Esson, 1973'ten alınmıştır).

Figure 1: Phase diagram of the system $Na_2O \cdot B_2O_3 - 2CaO \cdot 3B_2O_3 - H_2O$ at approximately $40^\circ C$ (From İnan, Dunham and Esson, 1973).

benzemesi, doğal olduğu kadar aynı yasaların her iki çökeltme işleminde de geçerli olduğunu göstermesi açısından da ilginçtir. Çökeltme işlemi ve bu arada yer alan olayları daha iyi açıklamak için yukarda verilen deneysel çalışmalardan (İnan ve diğerleri, 1973) ve kaynaklardan yararlanılarak (Yarzhemskii, 1968; Bowser, 1964) çizilen bir diyagram aşağıda verilmektedir (şekil 1).

Şekil 1, $Na_2O \cdot 2R_2O_3 - 2CaO \cdot 3B_2O_3 - H_2O$ sisteminin yaklaşık $40^\circ C$ de faz diyagramını vermektedir. Koyu çizgiler fazların duraylılık alanlarını vermekte, diyagramın sol alt köşesi ise bu diyagramın $Na_2O - CaO - B_2O_3 - H_2O$ sistemi içindeki yerini göstermektedir. Yarı kantitatif özellikteki bu diyagramın bünyesinde taşıdığı bazı sınırlamalara rağmen çeşitli bileşime sahip eriyiklerden bor minerallerinin (Ca, Na-Ca ve Na-borat minerallerinin) çökelmesinde izliyecekleri olayları belirlemesi bakımından incelenmesi yararlıdır. Dikkat edilirse verilen mineraller kendi gruplarının en yüksek su moleküllü üyeleri olmaktadır.

Türkiye borat yataklarında egemen minerallerin çökelmelerinin daha iyi kavranması için bu diyagramdan birkaç örnek vererek açıklayalım. Borat çökelmemiş X bileşimine sahip bir göl suyunu buharlaşmaya bırakalım. Buharlaşmanın devamında X noktasındaki (şekil 1) bir eriyik P noktasına inecek ve burada ilk buharlaşma ürünü olan boratı ve

recektir. Bileşim Ca-borat (Inyoit) sınırı içinde olması nedeniyle ilk çökecek mineral inyoit olacaktır. Bu noktadan itibaren sıvının bileşimi FEC üzerinden Cye doğru kayacak, toplam bileşim ise F'den G'ye ve oradan K noktasına gidecektir. Burada C bileşimindeki sıvı fazı katı olan inyoit ile reaksiyona girerek onu Na-Ca borat olan uleksite çevirir. Sıvı bu noktadan ileriye geçemez ve sıvı buharlaşması bitene kadar toplam bileşim K noktasında olacaktır. Çökme sonucunda gelişen minerallerin oranı da miktarlar yasası yardımı ile YM/JM ve YJ/JM (uleksitin inyoite oranı) olacaktır.

Eğer EC üzerinde herhangi bir noktadaki bir sıvıdan buharlaştırma yaparsak ilk ürün inyoit olacak ve buharlaşmanın ilerlemesi ile C noktasına varan sıvı ile inyoit reaksiyona girecektir. Bu reaksiyon tamamlana dek yani inyoitin uleksite dönüşmesi bitene kadar sıvı C noktasından ileriye geçmez. Reaksiyonun tamamlanması ile sıvı CB üzerinden B'ye doğru gidecek, önce uleksit, sonra Na-borat olan boraks çökecektir.

BC üzerinden bir noktada buharlaşma olursa, önce uleksit çökecek ve buna sonradan boraks çökmesi katılacaktır. Sonuçta uleksit+boraks katı fazları gözlenecektir.

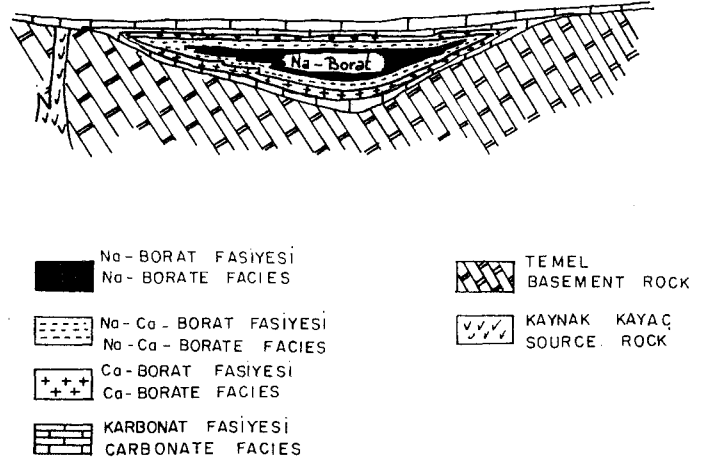
Şimdiye kadar anlatılan olaylar dizisi tam bir denge (equilibrium) kristallenmesinde görülebilecek olaylardır. Doğada ise her zaman olayların dengeye ulaşacağı beklenemez. Çünkü çökelen mineraller değişen bileşimdeki sıvılarla ilişkilerini koruyamazlar. Çok sık olarak, özellikle borat göllerinde kırıntılı maddeler, kil v.b. ile örtülerek değişimlere karşı korunabilirler. Boraks yataklarında Ca-boratlar varlıklarını, büyük bir olasılıkla, bu örtülme olayına borçludurlar.

Borat göllerinde sıvıların az derişik bir bileşimden buharlaşma sonucu derişikliklerinin artması ile gelişen minerallerin düşey sıralanmasında önce çok az çözünen karbonatlar çökecek bunu sırasıyla Ca, Na-Ca ve Na-boratlar izliyecektir. Daha sonra, derişikliğin değişik dış etkenlerle düşmesi halinde ne gibi olayların gelişeceğini şekil 1'den çıkarmak olanaklıdır. Sıvıların seyrelme hızlarına bağlı olarak en son çökelmiş borat mineralinden daha az çözünebilen minerallerin çökeceği açıktır. Eğer çok hızlı bir seyrelme olayı olursa (sellenme), o zaman sıvının bileşimi tamamen sistem dışına çıkacağı için o anda dokunduğu minerali çözerek yerine örneğin karbonatları çöktürebilir.

Borat yataklarını alttan ve üstten çevreleyen karbonatların bu göl sularında düşük N^a_2O/CaO oranını yansıttığı kabul edilirse, o zaman sıvı bileşiminin başlangıçta oldukça seyreltik olması ve giderek artan buharlaşma yolu ile derişikliğin yükselmesi ve sonunda da göl sularının yeniden seyrelmesi olayı ile karşı karşıya gelmiş oluruz.

İşte bu iki ana seyrelme olayı arasında sırasıyla Ca, Na-Ca ve Na-borat düşey sıralanması verebilen tam bir çökme olur. Borat göllerinin bunu verebilmesi içinde sıvıların içindeki Na_2O/CaO oranı 1 ve daha yüksek değerlere ulaşması gereklidir. Boraks görülmeyen yataklar ise eksik çökelmeli yataklar olarak ayrı bir gurup altında toplanabilir. Bu yataklarda Na_2O/CaO oranının her zaman düşük kaldığı ileri sürülebilir.

Bu görüşten hareket ederek sunulan modele tüm borat yataklarının tam olarak ve bütün ayrıntıları ile uyması beklenemez. Zira doğada yer alan çökelmeler tek bir evre ile sı-



Şekil 2: Kırka tipi yataktan geçen ideal bir kesit (İnan, Dunham ve Esson, 1973'ten alınmıştır.)

Figure 2: Idealized cross section of Kırka-type deposit (From İnan, Dunham and Esson, 1973).

mırlanamaz. Seyrelme ve derişikleşme olayları birbirini sık sık izliyebilir. Ayrıca borat yataklarını oluşturan minerallerin değişimlere yatkın oluşları da ilk çökme ürünlerinin olduğu gibi korunmalarını zorlaştırır. Tüm bu etkenlere karşın bir yatakta egemen mineral katlarının genel dizilişinin modele uygunluk gösterdiği Kırka yatağı bir örnek olarak verilebilir.

Kırka Yatağı

Bu yatak tabanda Ca-borat (kolemanit) üste doğru Na-Ca borat (uleksit) ve bunun üstünde de yatağın en kalın katı olan Na-borat (boraks) düşey sıralanması göstermektedir. Boraks katı içinde zaman zaman uleksit katlarının varlığı gözlenmiştir. Yatak en üstte uleksit+kolemanit veya uleksit -furnakovit katı ile son bulur. Mg-borat olan kurnakovitlerin ($Mg_3B_2O_7 \cdot 10H^2O$) fiziksel görünüşleri ve kil seviyelerine bağlı oluşları, bunların ikincil (sekonder) olduklarını düşündürmüştür. En üstte kireçtaşları yer alır. Bu örnek tam çökme gösteren yatak için ve sunulan modele uyan iyi bir örnektir. Çalışmalar özellikle Türkiye borat yataklarını kapsadığı için de tam çökme veren yatak tipi için Kırka tipi yatak demek olanaklıdır.

Sunulan modeli kullanarak ve Kırka yatağını gözönünde tutarak tam bir çökme veren bir borat yatağının ideal kesiti şekil 2'de verilmektedir.

Şekil 2'de görüldüğü üzere yatak içinde katlar bakışık bir görünümündedir. Kırka yatağında ise bu bakışım zaman zaman ara katlar ve ikincil değişimlerle bozulmuş olmakla beraber ana katları ile bu ideal kesite uymaktadır. Şekil 2'de düşey sıralanmanın yanında yanıl geçişlere dikkat edilmelidir. Na-boratların havza merkezinde egemen olurken kenarlara doğru Na-Ca borat ve Ca-boratlara yerini bırakması yatağın değerlendirilmesi yönünden çok önemlidir. Bu yanıl değişim havza ortalarındaki derişik çözeltilerin kenarlara doğru özellikle sellenmelerle seyreltiğini belirlemektedir. Bu yanıl geçiş Kırka yatağında kendini göstermektedir. Yatağın orta kısmı (en derin yeri) kabul edilen Sankaya dolayında

boraks egemen ve kaim bir kat halinde iken kuzey ve güneye doğru bu katın yerini uleksit almaktadır.

Boraks bulunmayan diğer borat yatakları ise $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ oranının 1'i geçmediği göl sınırlarından gelişmişlerdir, örneğin Emet borat yataklarında, yatağın hemen hemen tümü Ca-boratlardan oluşmasına karşın, Na-Ca borat (uleksit)lar tabanda ve tavanda ince bir kat halinde gözlenmiştir.

SONUÇLAR

- 1 — Na-borat verecek olan doğal eriyiğin bileşiminin kesin biçimde uleksit bileşim noktasını aşması gereklidir. Bu sıvının $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ oranının 1'e yakın ve daha yüksek olması beklenir.
- 2 — Borat göllerinde çökelmeler $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminde Ca, Na-Ca ve Na-borat sırasını izler.
- 3 — Ca, Ca-Na ve Na-borat tipi yataklar gelişmesinde $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ oranı temeldir. Bunların $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı ile açıklanması yeterli değildir.
- 4 — Borat yatağında Na-boratlarda (boraks) havzanın derin bölgelerinde egemen olurken kenarlarda ve sığ

alanlarda Na-Ca ve Ca-boratlarda daha fazla önem kazanırlar.

Yayıma verildiği tarih: Nisan, 1975

DEĞİNİLEN BELGELER

- Baysal, O., 1973, Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının oluşumu: S. Türkiye Madencilik BU. ve Tek. Kongr., 255-277.
- Borchert, H., ve Muir, O.R., 1964, Salt deposits: The origin, Metamorphism and Deformation of Evaporites: D. Van Nostr., London, 190 s.
- Bowser, S.C., 1964, Geochemistry and petrology of sodium borate in nonmarine evaporite environments: Ph. D. Thesis, Univ. Calif, at Los Angeles, 110 s.
- Foshag, W., 1921, The origin of colemanite deposits: Bcon. Geol., 16, 166-214.
- İnan, K., 1972, New borate district, Eskigehir-Kırka province, Turkey: Inst. Mining and Met., 81, B163-165.
- İnan, K., Dunham, A.C., ve Esson, X., 1973, The mineralogy, geochemistry and origin of the Kırka borate deposit. Eskigehir province, Turkey: Inst. Mining and Met., 82, B114-123.
- Krauskopf, B.K., 1967, Introduction to geochemistry: McGraw-Hill, New York, 331 s.
- Özpeker, İ., 1968, Biati Anadolu borat yataklarının mukayeseli jenetik etüdü: Doktora tezi, İst. Tek. Univ., 110 s.
- Yarzhemskii, Y. Y., 1968, Possibility of sedimentation of borate from eutonic brine in salinogenic basins of marine type Int. Geol. Rev., 10 (2), 1096-1102.