

Türkiye'de Yeni Bir Bor Minerali: Kernit ve Oluşumunun Tartışması

A new boron mineral in Turkey: Kernite and discussion on genesis

ORHAN BAYSAL ve GÜROL ATAMAN *Yerbilimleri Bölümü^ Hacettepe Üniversitesi, Ankara*

ÖZ: Kırka borat yataklarında yapılan son araştırmalar yeni bir bor mineralinin varlığını ortaya çıkarmıştır. Türkiye'de ilk olarak rastlanan bu mineral su içeren sodyum-tetraboratlardan kernit'tir ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Kernit numunelerinin yataktaki jeolojik konumları incelendikten sonra, mikroskopik, kimyasal, X-ışınları difraksiyon, differensiyel termik ve İnfraruj-ahsorpsiyon analiz yöntemleriyle araştırılması yapılmıştır.

Renksiz, şeffaf, kısmen beyaz, ince uzun iğneler ve demetler halindeki kernit kristalleri masif boraks içerisinde çapları yaklaşık 60 ve 40 cm. olan elipsoidimsi bir şekilde oluşmuştur. Yatakta henüz bir tek kernit elipsoidine rastlanmıştır. Fakat kapalı işletmenin ilerlemesiyle civarda başka kernit oluşumlarının da ortaya çıkması muhtemeldir.

Kırka borat yataklarında İteraks'ın yanında kernit'in mevcut olması; bir taraftan yatakların oluşum koşullarının yerelde olsa değişiklik gösterebildiğini, diğer taraftan da yatakların oluşumu hakkında daha önce ileri sürdüğümüz fikirlerin (Baysal, 1972 a; 1973 a) doğruluğunu ortaya çıkarmıştır. Jeokimyasal ilişkilere göre; boraks'm yerine kernit'in oluşabilmesi veya mevcut boraks'm kernit'e dönüşebilmesi için, çözeltinin bileşiminin değişmesi gerekmekte, buna karşılık suyun aktivitesinin azalması gerekmektedir. Suyun aktivitesinin azalması ise bilindiği üzere; sıcaklığın veya basıncın veya her ikisinin birden artmasıyla mümkün olmaktadır. Bu noktadan hareket edildiğinde; Kırka borat yataklarındaki kernit için, iki oluşum ihtimali söz konusu edilebilir. Birinci ihtimal olarak, kernit, sıcaklığın ve basıncın sonradan yersel artmasıyla mevcut boraks'ın dehidratasyonu sonucu oluşmuştur. Fakat boraks ve kernit arasındaki gerek yapısal, gerekse Ataman ve Baysal (1973) tarafından belirtilen denge ilişkilerine göre, bu ihtimal oldukça zayıf, hatta imkânsızdır. Bize göre; kernit daha çok masif boraks içerisindeki bir boşluğa kılcak damarlar vasıtasıyla enjekte olan daha sıcak çözeltilerden oluşmuştur.

ABSTRACT: The latest investigation on Kırka borate deposits reveals the existence of a new mineral; kernite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which is a sodium-tetraborate and it is discovered for the first time in Turkey. After the geological position of samples noted, they have been studied by microscope, chemical analysis, X-ray diffraction, differential thermic analysis and infrared absorption analysis.

Colorless, transparent but sometimes white needles or bunch of needles of kernite crystals were found in borax as ellipsoidal form where the size, of ellipsoid is in the range of 40 to 60 cms. However, this is the only kernite ellipsoid found in borax, it is believed that when the underground excavation advances new kernite ellipsoids may be found.

Presence of kernite with borax in Kırka borate deposits reveals that the geological conditions differ locally during the crystallisation of borates and support the idea about the genesis proposed previously (Baysal, 1972 a; 1973 a). In order to precipitate kernite instead of borax or converting borax to kernite, it is not necessary to change the chemical composition of the solution, but decrease the activity of water. Activity of water decreases when pressure or temperature or both increases. From this, two possibilities for the occurrence of kernite can be suggested. First kernite may form by dehydration of borax with subsequent local increase of pressure and temperature. But, due to structural differences between borax and kernite, »and equilibrium conditions determined by Ataman and Baysal (1973) this possibility less favorable from the second possibility which tiy* authors believe. In accordance with this, kernite assumed to be formed in the cavities of borax by warmer solutions brought by tiny veinlets.

GİRİŞ

Etibank Kırka Boraks İşletmesi tarafından gönderilen numunelerde yaptığımız araştırmalar yeni bir bor mineralinin varlığını ortaya çıkarmıştır. Bu mineral sulu sodyum-tetraboratlardan kernit'tir ve Türkiye de ilk olarak Kırka borat yataklarında tarafımızdan saptanmıştır.* Bu suretle, Kırka borat yataklarında şimdiye kadar gözlediğimiz boraks, tinkalkonit, uleksit, kurnakovit, inderit, inderborit, inyoit, meyerhoferit, kolemanit ve tunelit minerallerine bir yenisi ilâve olmuştur (Baysal, 1972 a; 1972 b; 1973 b).

Yatakların mineralizasyonuna, dolayısı ile oluşum koşullarına yersel de olsa yeni ufuklar açan, ekonomisine is? ileride yeni katkılarda bulunacağı ümit edilen bu kernit oluşumlarının mineralojik ve jenetik açıdan ayrıntılı incelenmesi yararlı görülmüştür. Bu amaçla, kernit numuneleri mikroskopik, kimyasal, X-ışınları difraksiyon, differensiyal termik ve infraruj-absorpsiyon analiz yöntemleriyle araştırılmıştır. Ayrıca yerinde gerekli incelemeler yapılarak jeolojik konumu ve oluşumu hakkında saptanan veriler kritik edilmiştir.

Kernit bor teknolojisinde, gere* yüksek bor tenörü, gerekse kolay zenginleştirilabilmesi nedeniyle, yataklardan bu gün üretilen boraks'tan daha önemli bir mineraldir. Zira boraks'm %36,51 B₂O₃ içermesine ve suda kolay çözünmesine karşılık, kernit % 50,95 B₂O₃ içermekte ve suda 20°C'de pratik olarak çözünmemektedir. Bu gün gözlediğimiz yersel kernit oluşumunun gelecekte daha zengin bir şekilde açığa çıkması ve işletilebilir karakter kazan-

ması halinde çok önemli ekonomik bir güç kazanılmış olacaktır, bu durum beraberinde cevher zenginleştirme açısından yeni problemler getirecektir.

JEOLJİK KONUMU

Daha önceki yayınlarımızda da (Baysal, 1972 a; 1972 b; 1973 a; 1973 b) belirtildiği gibi, Kırka borat yataklarının bulunduğu yöre Neojen oluşumlarıyla örtülmüştür. Yatakların taban ve tavanında marn-kil serileri yer almaktadır.

Yatakların esasını teşkil eden boraks, yatakların üst kesimlerinde kil ve marn ile ince almasıklı bandlar halinde bulunur ('bandlı boraks'). Kalınlıkları 0,2-2,0 cm. arasında değişen kiymarn ve boraks foandları pek az değişikliğe uğramış, dolayısı ile genellikle muntazam ve yatay konumludur. Bu almasıklı bandların oluşturduğu seviyelerin kalınlığı her yerde aynı değildir ve yer yer 30-40 metreyi bulur. Boraks oluşumları daha «alt seviyelerde muhtelif büyüklükte breşimsi, yer yer de masif görünüştedir ('bregimsi boraks'). Yatakların tabanında bandlı boraks tipine ender rastlanır. Buralarda genellikle killi, maralı ve yer yer uleksit, kolemanit içeren boraks seviyeleri bulunur.

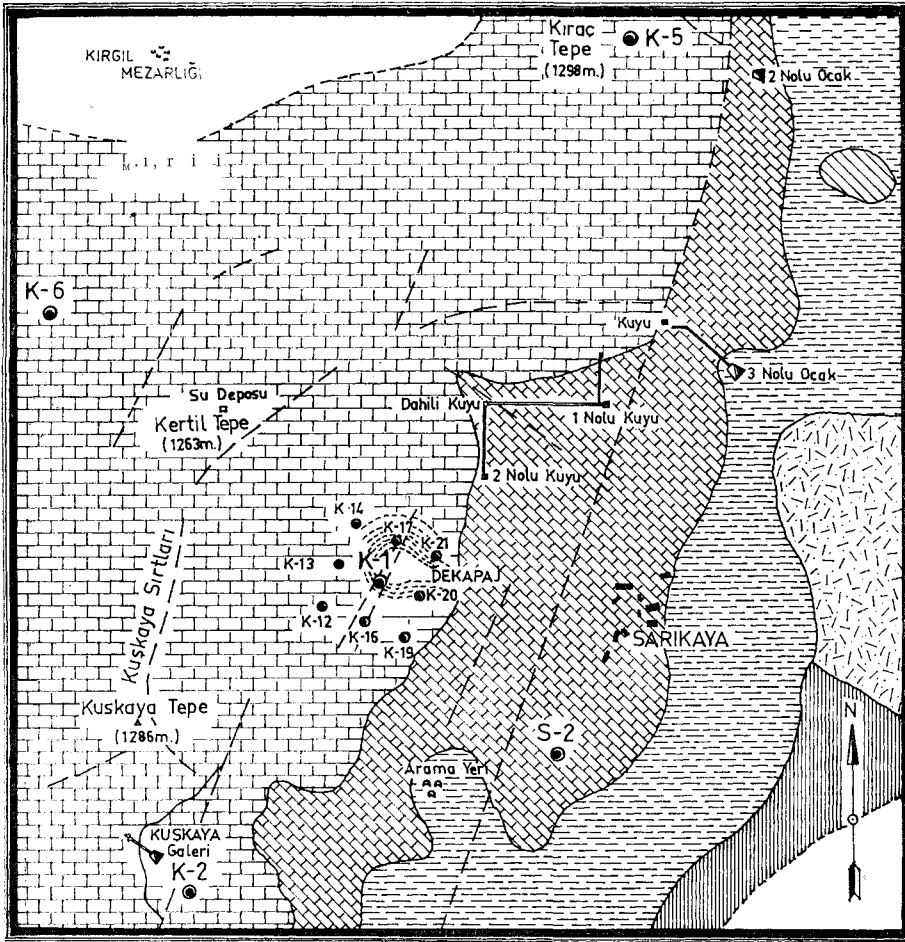
Şekil 1'de görüldüğü gibi, M.T.A. İstisatüsü'nün yapmış olduğu K-1 sondajını içine alan demapaj çalışmalarına 1970 yılı sonbaharında ETİBANK tarafından başlanmıştır. ETİBANK aynı zamanda 2 nolu kuyu civarında kapak işletme faaliyetlerine başlamış ve bu faaliyetleri daha sonra 1 nolu kuyu civarına kaydırmıştır. 1 ve 2 nolu kuyular, sahanın ETİBANK'a devredilmesinden önce Türk Boraks Madencilik A.Ş.

tarafından açılmıştır. 1 nolu kuyunun tabanından batı yönünde uzanan 234 metrelik bir galeri sürülmüştür. Bu galerinin nihayetinden 20 metrelik bir dahili kuyu ile 2 nolu kuyudan kuzey yönünde uzanan galeriye çıkılır. Yine 1 nolu kuyunun tabanından kuzey yönünde 105 metrelik bir galeri daha sürülmüştür. Masif boraks seviyelerinin için* den sürülen bu galeri sağlı sollu galeri kollarına sahiptir. Bu yan galeri kolfarında bu gün faaliyet mevcut olup boraks üretilmektedir. İşte güney-kuzey yönündeki ana galeriden doğu yönünde sürülen ve 1 nolu kuyu tabanının hemen yanında bulunan bir galeri kolunda kernit oluşumlarına rastlanmıştır. Bu galeri kolu Şekil 1'de görüldüğü üzere KD-GB doğrultusunda uzanan fay hattına doğru ilerlemektedir ve ondan tahminen 20-30 metre mesafededir.

Bulunan kernit oluşumu masif boraks içinde yer alan bir elipsoid şeklindedir. Elipsoidin uzun eksenini yaklaşık 60 cm, kısa eksenini ise 40 cm'dir. Kernit elipsoidinin yüzeyi oval bir şekilde olup oldukça düzgündür ve boraks ile kesin bir sınır teşkil etmektedir. Bir diğer ifade ile, boraks ile kernit elipsoidi arasında girintili çıkıntılı müşterek büyüme asla mevcut değildir.

Kernit yumrusunun bulunduğu yerin 1,5-2 metre doğusunda, galeri aynasının tabanında ayrıca fazla miktarda marn gözlenmiştir. Bu marn civardaki boraks kütesinin içine preslenmiş bir durum göstermekte olup yer yer boraks, kurnakovit, az miktarda da uleksit ve tunelit içermektedir. Kurnakovit daha çok damar veya çatlak dolgusu, uleksit ise küçük konkresyonlar, kar topları şeklindedir. Tunelit kristalleri

(1) Burada Kırka Boraks İşletmesi Müdürü Sayın Muammer Öcal'a gösterdikleri sürekli yakın ilgi için teşekkürü borç biliriz.



0 100 200 300 400 500m.
ÖLÇEK

HARİTA LEJANDI

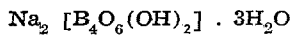
| | | | |
|--|----------------|--|-----------------|
| | Alüvyon | | Fay |
| | Tavan kalker | | M.T.A. Sondajı |
| | Döküntü kalker | | Etibank Sondajı |
| | Tüfit | | |

Şekil 1: Sarıkaya (Kırka) yöresinin jeolojik haritası

bir kaç milimetreyi geçmeyen ince pul- lar ve levhacıklar halindedir.

MİNERALİN TANIMI

Strüktürel formülü:



Oksid formülü:



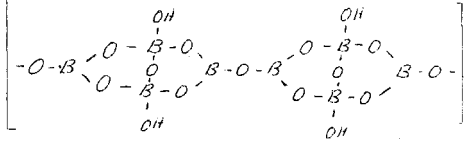
Dağılımı

Kernit daha önce Kaliforniya'daki Kramer ve Arjantin'deki Tincalayu yataklarında gözlenmiş ve bir çok araştı- rıcı tarafından incelenmiştir (Schaller, 1930; Gale, 1946; Ahfeld ve Angelelli, 1948; Muessig ve Allen, 1957; Schaller et al., 1965, v.d.). Bu yataklarda bera- berinde boraks, tinkalkonit, uleksit, ez-

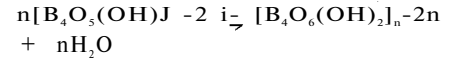
kurrit, rivadavit, makallisterit, kurna- kovit minerallerine rastlanmıştır. Tür- kiye'de ise, daha önce belirtildiği gibi, ilk olarak Kırka borat yataklarında boraks içinde bulunmuştur.

Strüktürel İnceleme

Monoklinal-prizmatik (uzay grubu P2/c) kristalleşen kernit a_0 : 6,96, b_0 : 9,14, c_0 : 15,52 angstrom ve β : $108^\circ 52'$ kafes sabitelerine sahiptir (Minder, 1935). Christ et al. 1967 tarafından ile- ri sürülen varsayımına göre strüktürel for- mülü $\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dir. Kernit polianiyonunun strüktürü ise aşağıda verilmiştir.



Yukarıda verilen polianiyon, bo- raks ve tinkalkonit'te mevcut olan $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]^-2$ polianiyonunun aşağıda görülen şematik reaksiyon sonucu son- suz zincirler halinde polimerleşmesiyle teşekkül etmektedir:



Mikroskopik inceleme

Renksiz, şeffaf, kısmen beyaz ker- nit kristalleri ince uzun iğneler, lifler ve bunların oluşturduğu tıız demetler halinde olup bir 'masif tremolit-asbest topluluğu' görünüşündedir. (001) ve (100) düzlemlerine paralel çok güzel, (101) düzlemine paralel ise iyi bir dilimlenmeye sahiptir. Dolayısı ile kernit kristalleri tremolit-asbest gibi ince lif- ler halinde kolaylıkla parçalanabilmek- tedir. Bu morfolojik gözlemede kernit'in bir zincir strüktürüne sahip olduğunu ve zincirlerin lif-eksenine paralel dizil- diğini doğrulamaktadır. Kristal iğneleri c-ekseni yönünde büyüme göstermekte- dir.

Na-ışığı altında yağ-immersiyonu yöntemiyle ölçülen ışığı kırma indisleri n_x : 1,452 x 0,002, n_y : 1,472 rz 0,002, n_z : 1,488 + 0,002; optik eksenler açısı 2V: (\sim)82°; yoğunluğu 1,92'dir.

Kimyasal Bileşimi

Saf, renksiz ve şeffaf bir kernit kristalinin ilk önce spektrometrik yarı- kantitatif kimyasal analizi yapılmıştır. Bu suretle numunede major element ola-

rak Na ve B, minör element olarak da Li, Sr, Ba, Ca, Mg mevcut olduğu görülmüştür. Bunun üzerine bir taraftan NaOH titrasyonu ile B_2O_3 , diğer taraftan 1 gr numune üzerinden H_2O yüzdesi saptanmıştır. Numune saf olduğundan ayrıca Na analizi yapılmamış, B_2O_3 ve H_2O yüzdelere artı kalan Na_2O yüzdesi olarak kabul edilmiştir. Tablo 1'de elde edilen kimyasal analiz sonuçları görülmektedir. Bu değerler kernit'in teorik bileşimi ile rahatlıkla mukayese edilebilir seviyededir.

| Bileşik | %-Ağırlık |
|----------|-----------|
| B_2O_3 | 50,53 |
| H_2O | 27,03 |
| Na_2O | 22,44 |
| Li_2O | <0,10 |
| SrO | <0,04 |
| BaO | <0,02 |
| CaO | <0,07 |
| MgO | <0,001 |

Çizelge 1: Kernit'in kimyasal bileşimi

X-Işınları Difraksiyon Analizi

Mikroskopik ve kimyasal araştırmaları daha sıhhatli yöntemlerle kontrol edebilmek için, bir kaç kernit numunesinin aynı zamanda X-ışınları difraksiyon analizi yapılmıştır. Philips difraktometresi ile yapılan difraksiyon analizlerinde tCo^{\wedge} radyasyonu ve Fe filtre kullanılmıştır ve gonimetre hızı 2° /dakika olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 2'de; elde edilen değerlerle ASTM kartoteksinin 11-258 numarasında verilen kernit'e ait veriler bir arada görülmektedir. Tablodaki değerlerin mukayesesinden de anlaşılacağı üzere; sonuçlar birbirinin aynıdır. Yalnız bazı piklerin (reflection peak) şiddetlerinde farklılıklar saptanmıştır ki, bununda lokalite, numune hazırlama ve yöntem farklılıklarından ileri geldiği muhtemeldir.

Differensiyal Termik Analizi

Differensiyal termik analiz yaklaşık olarak 10 dakikalık bir sabit ısıtma hızı ile Al_2O_3 termik inert madde kullanılarak yapılmıştır. Analiz havada ve normal atmosfer basıncında $650^{\circ}C$ 'ye kadar sürdürülmüştür. Neticede $65-70^{\circ}C$ lerde küçük bir endotermik reaksiyondan sonra $165^{\circ}C$ 'de büyük bir endotermik; $620^{\circ}C$ 'de ise bir ekzotermik reaksiyonun varlığı saptanmıştır.

İnfraruj Absorpsiyon Spektruma

Son yıllarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki, bazı sulu boratların infraruj-absorpsiyon spektrumları onların içerdikleri 3- ve 4-koordinasyonlu borların birbirlerinden ayrılmasına, strüktürel yapılarının aydınlanmasına olanak vermektedir (Valyashkd ve Wlassowa, 1969). Mevcut literatür verilerine göre; sulu boratların absorpsiyon bandları şu karakteristik bölgelerde bulunmaktadır:

(a) 1450-1350 cm^{-1} bölgesinde; 3-koordinasyonlu borların halka-titreşimlerinin bandları,

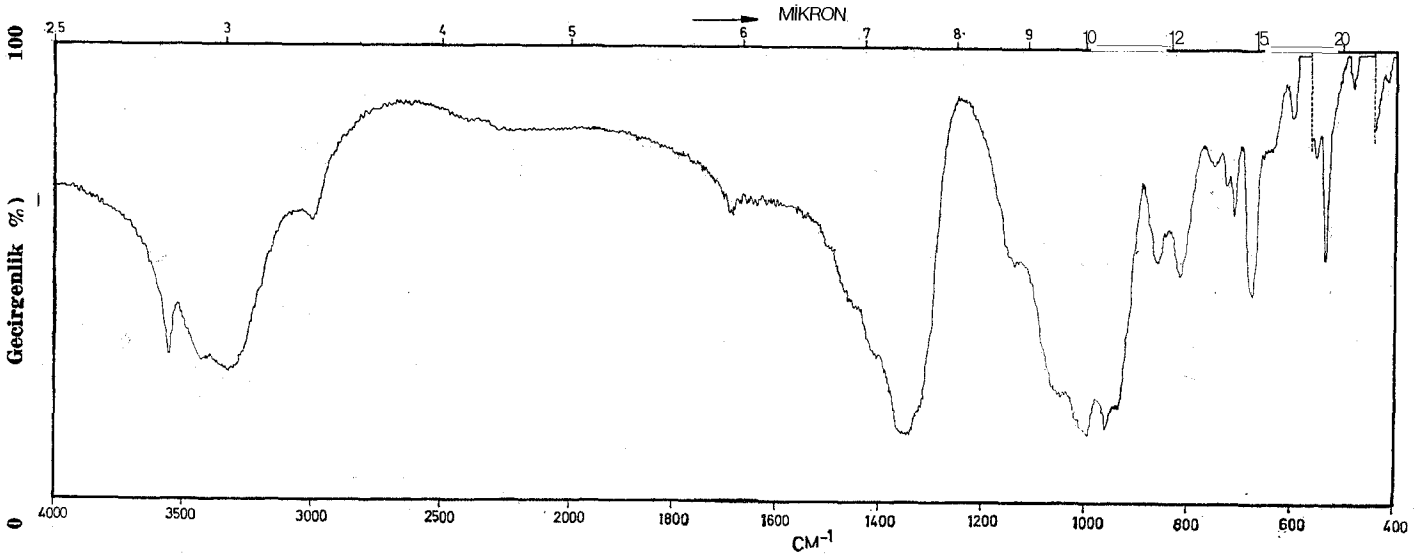
(b) 1350-1250 cm^{-1} bölgesinde; 3lü veya 4lü koordinasyondaki borlara oksijen-köprüleri ile bağlı borların titreşim bandları,

(c) 1200-900 cm^{-1} bölgesinde; 3lü veya 4lü koordinasyondaki borlara oksijen, hidroksil ile bağlı 4-koordinasyonlu borların titreşim bandları yer almaktadır.

(d) Uzun dalgalı absorpsiyon bölgesindeki bandlar ise B-O ve B-O-B bağlarının deformasyon titreşimlerine ve kuvvetle muhtemel zincirler, tabakalar teşkil eden büyük bor-oksijen-komplekslerinin titreşimlerine tekabül etmektedir.

| ASTM 11-258 | | KIRKA ORJİNİLİ KERNİT | |
|-------------|------------------|-----------------------|------------------|
| d (Å) | I/I ₁ | d (Å) | I/I ₁ |
| 7.76 | < 10 | 7.79 | 21 |
| 7.41 | 100 | 7.44 | 100 |
| 6.63 | 80 | 6.64 | 80 |
| 6.01 | 10 | 6.00 | 26 |
| | | 4.85 | 5 |
| 4.67 | < 10 | 4.68 | 4 |
| | | 4.38 | 4 |
| 4.30 | < 10 | 4.30 | 6 |
| 4.23 | < 10 | 4.24 | 6 |
| 3.90 | 10 | 3.90 | 22 |
| 3.80 | < 10 | 3.79 | 7 |
| 3.70 | 30 | 3.71 | 21 |
| 3.51 | < 10 | 3.51 | 11 |
| 3.44 | < 10 | 3.43 | 5 |
| 3.36 | < 10 | 3.36 | 8 |
| 3.31 | < 10 | 3.30 | 9 |
| 3.25 | 20 | 3.24 | 35 |
| 3.15 | 10 | 3.13 | 38 |
| | | 2.99 | 4 |
| 2.88 | 20 | 2.88 | 29 |
| | | 2.86 | 31 |
| | | 2.82 | 6 |
| 2.78 | < 10 | 2.77 | 12 |
| 2.68 | < 10 | 2.69 | 6 |
| | | 2.67 | 5 |
| 2.61 | 10 | 2.60 | 10 |
| 2.57 | < 10 | 2.57 | 11 |
| 2.51 | < 10 | 2.57 | 8 |
| 2.47 | 40 | 2.47 | 20 |
| 2.39 | < 10 | 2.39 | 12 |
| 2.34 | < 10 | | |
| 2.31 | < 10 | 2.30 | 7 |
| 2.26 | < 10 | 2.27 | 5 |
| 2.25 | < 10 | 2.24 | 5 |
| 2.23 | < 10 | 2.23 | 5 |
| 2.21 | 10 | 2.21 | 10 |
| 2.19 | < 10 | 2.18 | 6 |
| 2.09 | < 10 | 2.09 | 5 |
| 2.08 | < 10 | 2.08 | 10 |
| 2.05 | < 10 | 2.01 | 4 |
| 2.00 | < 10 | 2.00 | 4 |
| 1.957 | < 10 | 1.957 | 2 |
| 1.914 | 10 | 1.912 | 17 |
| 1.884 | < 10 | 1.882 | 3 |
| 1.821 | < 10 | 1.823 | 7 |

Çizelge 2: Kernit'in X-ışınları difraksiyon analizleri verileri



Sekil 2: Kernit'in infraruj - absorpsiyon spektrumu

İncelenen kernit numunesinin infraruj-absorpsiyon spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. Bu spektrumda görülen en önemli hususlar şunlardır:

(a) 3550 cm⁻¹'de (OH)- ve 3440-3280 cm⁻¹'de H₂O absorpsiyon bandları yer almaktadır.

(b) 1390-1310 cm⁻¹; 1050 cm⁻¹; 1025-980 cm⁻¹; 970-930 cm⁻¹ absorpsiyon bandları kernit'in [B₄O₆(OH)₂]⁻ polianiyonlarındaki muhtelif koordinasyonlu borların absorpsiyon bandlarıdır. Bunlar literatür verilerine göre; 3- ve 4-koordinasyonlu borların bağlarına aittir. Aynı şekilde Rao (1963) [B₄O₇]⁻ yapısı için 1370-1330; 1090-1070; 1000-900 cm⁻¹ absorpsiyon bandları vermektedir.

(c) Yukarıdaki absorpsiyon bandlarından başka zayıf, fakat oldukça dar bandlarda elde edilmiştir. Örneğin 860, 810, 750, 725, 675, 595 ve 535 cm⁻¹. Bunlar, yukarıda da belirtildiği gibi, kernit strüktüründeki B-O ve B-O-B bağlarının deformasyon titreşimlerinden, aynı zamanda da zincir teşkil eden polianiyon kompleksinin titreşiminden meydana gelmektedir.

OLUŞUMUN TARTIŞMASI

Kırka borat yataklarında boraks'm yanında kernit'in mevcut olması; bir taraftan yatakların oluşum koşullarının yersel de olsa değişiklik gösterebildiğini, diğer taraftan yatakların oluşumu

hakkında daha önce ileri sürdüğümüz fikirlerin doğruluğunu ortaya çıkarmıştır (Baysal, 1972 a; 1973 a). Boraks içinde kernit oluşumu termodinamik ve jeokimyasal açıdan oldukça ilginçtir. Sulu Na-tetaboratlardan doğada yalnız boraks, tinkalkonit ve kernit bulunmaktadır. Bilindiği üzere; kimyasal formülü Na₂B₄O₇ · 10H₂O olan boraks kendi serisinin en fazla su içeren bir mineraldir. Buna karşılık tinkalkonit ve kernit'in kimyasal formülleri ise sırayla Na₂B₄O₇ · 5H₂O ve Na⁺ O⁻ · 4H₂O'dur.

Boraks-kernit müşterek oluşumunun açıklanabilmesi için her şeyden önce Na₂B₄O₇ - H₂O, keza Na₂O - B₂O₃ - H₂O sistemlerinin termodinamik ve jeokimyasal açıdan kritik edilmesinde yarar vardır. Bu sistemler muhtelif araştırmacı tarafından incelenmiştir (Menzel ve Schulz, 1940; Christ ve Garrels, 1959; Bowser, 1964; v.b.). Yapılan bütün incelemelerde görülmüştür ki, bu sistemde kararlı katı faz olarak yalnız boraks ve kernit mevcuttur. Araştırma sıcaklıklarında (0-100°C) tinkalkonit daima metastabil bir fazdır.

Bowser (1964) 1 atm. hava basıncında ve 0-100°C arasında Na₂B₄O₇ - H₂O sistemini incelemiştir. Buna göre; boraks-doymuş çözelti sistemi düşük sıcaklıklarda kararlıdır ve 60,8°C'de metastabil tinkalkonit-doymuş çözeltisine dönüşmektedir. Na₂B₄O₇ - H₂O sistemi hakiki termodinamik dengeye getirildiğinde, boraks-doymuş çözeltisi kernit-doymuş çözeltisine 58,5°C'de dönüşmek-

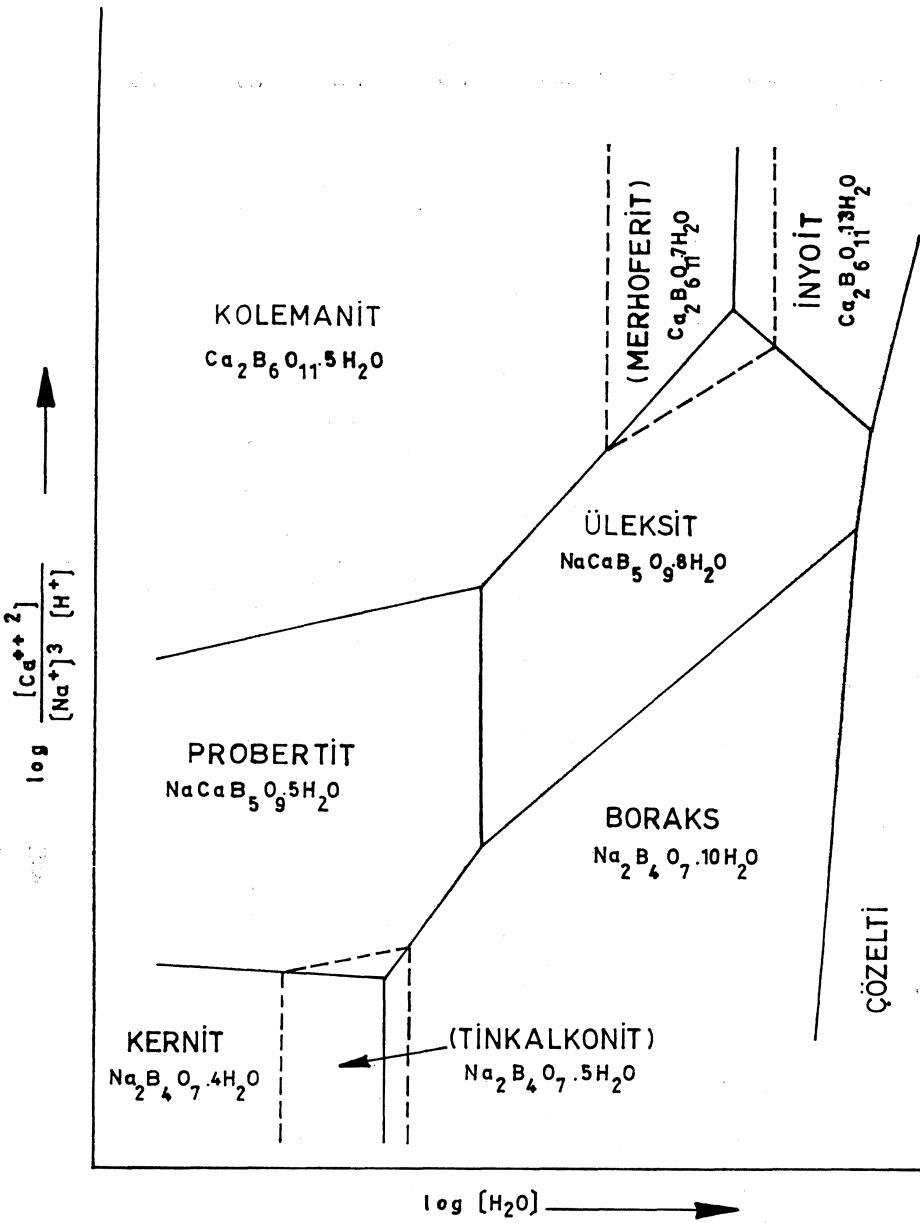
tedir. O halde boraks'm oluşabilmesi için sıcaklığın her hallerde 58,5°C'nin altında olması gerekmektedir.

Açık ve kapalı sistemlerin jeolojik termodinamik kritiğini yapan Thompson (1955) ve Korzhinskı (1965), sulu boratlar için suya açık bir sistemin kabul edilmesinin amaca daha uygun olduğunu belirtmektedirler. Bilindiği üzere suya açık bir sistemde suyun aktivitesi, dolayısı ile suyun kimyasal potansiyeli ortam koşullarıyla sistemden dışarıdan tespit edilmektedir. Böyle suya açık bir sistemden gidilerek elde edilen termodinamik bulgulara göre (Baysal, 1972 a; 1973 a); suya açık olan kernit - H₂O sisteminde, sıcaklık, basınç ve suyun aktivitesi değiştiği takdirde, ancak bir tek borat minerali dengede kalabilmektedir. Bu sistemde kararlı katı faz olarak yalnız boraks ve kernit mevcut olduğundan, dengede kalabilecek olan mineralin ya boraks veya kernit olması gerekmektedir. Her ikisi de bir arada bulunuyorsa, yukarıda belirtilen termodinamik esasa göre; bunlardan birinin suyun aktivitesinin ve/veya sıcaklığın, basıncın sonradan tekrar değişmesiyle diğerinden türediği muhakkaktır. Bu sonucu doğrulayan sayısız gözlemler mevcuttur (Christ et al., 1967). Yapılan sayısız laboratuvar deneyleri ve doğadaki gözlemler göstermiştir ki, yüzeysel koşullarda sulu borat çözeltilerinden her serinin en yüksek sulu poliboratu primer olarak çökeltmektedir. (Muessig ve Ailen, 1957; Christ et al., 1967; Baysal, 1972 a).

Yapılan, son araştırmalar göstermiştir ki, boratların katı haldeki ve çözeltilerindeki moleköl yapıları birbirine benzemekte, ayrıca borat polianiyonları belirli sayıda H⁺ atılması ve (OH)⁻ ilâve edilmesi neticesinde ortoborikasitten uygun sayıca polimerizasyonla türetilmektedir/ Christ et al. (1967) poliboratlarm bu özelliklerinden faydalanarak, Na₂O . 2B₂O₃ . 4H₂O - 2CaO , 3B₂O₃ . 5H₂O - H₂O sistemine ait aktivite-aktivite diyagramını Şematik olarak çizmiştir (Şekil 3). Doğada en

çok gözlenen poliboratlarm, özellikle boraks, tinkalkonit ve kernit minerallerini içermesi nedeniyle burada bu sistem seçilmiştir. Aktivite-aktivite diyagramı, sistemdeki mineral çiftleri arasındaki dönüşümleri ifade eden kimyasal eşitlikler dikkate alınarak çizilmiştir. Diyagram Şematik olmakla beraber topolojik açıdan doğrudur. Çünkü denge doğrularının eğimleri bilinmesine rağmen, gerekli bir çok denge sabitesi bilinmediğinden, sahalarm alanları keyfi esaslara göre çizilmiştir.

Aktivite-aktivite diyagramından Şu önemli sonuçlar ortaya çıkmaktadır: Sıcaklığın, basıncın veya suyun konsantrasyonunun artması, yani suyun aktivitesinin azalması, primer oluşmuş yüksek sulu boratların dehidratasyonuna sebebiyet verecek, dolayısı ile süreç düşük sulu bir boratın oluşumuna yönelecektir. Sıcaklığın ve basıncın değişmesiyle birlikte, çözeltinin bileşimi de değişirse, mevcut poliborattan Diir başka serinin poliboratu oluşacaktır. Ortam Koşullarında meydana gelecek bu tip değişiklikler tabiatıyla primer çökecek poliborattm cinsine de aynı Şekilde etki edecektir.



Şekil 3: Na₂O . 2B₂O₃ . 4H₂O - 2CaO . 3B₂O₃ . 5H₂O - H₂O sistemindeki faz ilişkilerinin Şematik görünüşü

Baysal (1973 a)'da belirtilen denel araştırmalara, yukarıda bahsedilen termodinamik ve jeokimyasal kritiklere göre; sulu borat çözeltilerinden oluşacak kararlı katı fazların (poliboratlarm) tipi, çözeltinin p_H-değerine, sıcaklığına, Konsantrasyonuna, çözeltideki muhtelif kationların mevcudiyetine ve etkin olan basıncın miktarına bağlı olmaktadır. Daha önceki bulgularımız Kırcı borat yataklarındaki boraks'm, göl sularında p_H-değerinin geniş sınırlarla 8-11; B₂O₃/NaO oranının 1,5-3,5; sıcaklığın 30-40 °C arasında olduğu zaman çökeldiğini ortaya çıkarmıştır. Boraks göl sularında yüzeysel koşullarda çökeldiğinden, basınç normal bir atmosfer mertebesinde kalmıştır.

Problem masif boraks içerisinde elipsoid Őeklindeki kernit'in nasıl oluştuğudur. Bunu yukarıdaki verilerin ışığı altında muhtelif ihtimalleri göz önünde tutarak açıklamak yararlı olacaktır. Yatakların esasını teşkil eden boraks primer oluştuğuna göre, kernit'in onunla beraber aynı anda teşekköl etmiş olması termodinamik açıdan da, Jeokimyasal açıdan da imkânsızdır.

Aktivite-aktivite diyagramından anlaşılacağı üzere; mevcut boraks'm kernit'e dönüşebilmesi veya boraks'm yerine kernit'in oluşabilmesi için, çözeltinin bileşiminin değişmesi gerekmekte, buna karşılık suyun aktivitesinin azalması gerekmektedir. Suyun aktivitesi ise bilindiğı üzere, sıcaklığın veya basıncın veya her ikisinin birden artmasıyla mümkün olmaktadır. Bu noktadan hareket edildiğinde; Kırcı borat yataklarındaki kernit için ancak iki oluşum ihtimalinden söz edilebilir. Birinci ihtimal olarak, kernit, sıcaklığın ve basıncın sonradan yersel artmasıyla mevcut boraks'ın dehidratasyonu sonucu oluşmuştur. Fakat bu ihtimal muhtelif nedenlerle ol-

dukça zayıf, hatta imkânsızdır. Zira boraks-kemir dönü mü nü mümkün kılan 58,5°C'lik sıcaklığa ulaşılabilmesi için yatağın oluştuktan sonra en azından 800 metre gömülmesi veya genç sedimanlarla örtülmesi gerekmektedir. Bu ise Kırka borat yataklarında mevcut değildir. Ayrıca böyle bir gömülmenin sebebiyet verdiği kernit oluşumlarına daha çok yatakların tabanında rastlanması gerekir. Gözlenen kernit oluşumu ise yatağın nisbeten üstkesimindedir. Bir an, mevcut fay çatlaklarından çözeltilerin sonradan gelerek boraks'ı ısıttığını ve dehidratasyona uğratarak kernit'in oluştuğunu düşünelim. Bu takdirde, civarda bulunan fay çatlaklarıyla kernit arasında hiç olmazsa bir takım irtibatların gözlenmesi gerekmektedir. Oyaa kernit oluşumu boraks içinde hemen hemen bağımsız elipsoid şeklindedir. Diğer taraftan daha önce yapmış olduğumuz araştırmalarda göstermiştir ki, boraks-kernit dönüşümünde strüktürel farklılaşma gerekirken, bu da polimerleşmenin zor olmasına, yani polimerleşme reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin çok büyük olmasına sebebiyet vermektedir (Ataman ve Baysal, 1973).

Bize göre; kernit masif boraks içerisindeki bir boşluğa kılal damarlar vasıtasıyla enjekte olan daha sıcak çözeltilerden oluşmuştur. Yataklar oluşup genç sedimanlarla örtüldükten sonra tektonik hareketler ve bunlarla ilgili volkanik faaliyetler zayıfta olsa bir süre daha devam etmiştir. Mevcut fay çatlaklarından gelen bu son evrenin ekshalasyonları kılal damarlar vasıtasıyla civardaki küçük boşluklara sızmışlardır. Hatta seyreltik olmaları, yani borca doymuş olmamaları nedeniyle civarındaki borak?'ı kısmen çözerek bu boşlukların daha da büyümesine sebebiyet vermişlerdir. Gözlenen kernit oluşumunun eip-soid şeklinde olması ve boraks'la kesin sınırlar teşkil etmesi bunu doğrulamaktadır. Bu arada kılcal enjeksiyon damarları tıkanmış ve kapanım halinde kalan sıvı ve gaz fazdan boşluk cidarlarından itibaren kernit oluşmuştur. Kapanım halinde kalan sıcak ve boraksça doymuş çözeltiler buldukları yerde basınç altında enjekte olmuşlar ve "burada bir su buharı "basıncı geliştirerek hapis kalmışlardır. Kapanımdaki su buharı basıncının mevcut litostatik basınçtan daha yüksek olduğunda; boraks-kernit dönüşüm sıcaklığı basınç artmasıyla ters orantılı olarak etkilenecek ve basıncın yüksekliği oranında 58,5°C'nin altına düşecektir. Şu halde boraksça doymuş

ve yüksek hidrostatik basınç altındaki çözeltiden 58,5°C'nin üzerinde kernit oluşabileceği gibi, bu sıcaklığın altında da kernit oluşumu, hidrostatik basınç yeterli olduğu müddetçe, devam edecektir. Buna paralel olarak, daha önceki araştırmalarımızda bizi boraks-kernit dönüşümünde basıncın sıcaklıktan daha önemli bir faktör olduğu sonucuna götürmüştür (Ataman ve Baysal, 1973). Ayrıca Christ ve Garrels (1959) kernit oluşum sıcaklığının gözenek hacmi tarafından da etkilendiğini belirtmektedir. Bunun da nedeni, gözenekler küçüldükçe iç akıcı faz basıncının yükselmesinden başka bir şey olmaması gerekir. Bu açıdan değerlendirildiğinde; kernit oluşumunun masif boraks içerisinde bulunmuş olduğuna ilginçtir. Ayrıca Kırka borat yataklarında kernit oluşumunun KD-GB doğrultusunda uzanan fay civarında bulunması da ileri sürdüğümüz sıcak çözeltilerin fay çatlaklarından gelip yüksek basınç altında boşluklara enjekte olduğu görüşünü kuvvetlendirmektedir.

Borat yataklarında kernit'in mevcudiyeti jeolojik ve işletmecilik açısından büyük önem taşımaktadır. Şöyleki, kernit belirli sıcaklık ve basınçta (özellikle 58,5°C'nin üzerinde) boraks'm yerine teşekkül ettiğinden, jeolojik termometre olarak değerlendirilebilir. Gömülmenin sebebiyet verdiği Kernit oluşumlarını içeren yataklarda, örneğin Kramer (Kaliforniya) borat yataklarında, bu gömülmenin miktarı kernit vasıtasıyla saptanabilir. Diğer taraftan, Kırka borat yataklarında olduğu gibi, fazla bir gömülmenin olmadığı ve kernit'i oluşturan çözeltilerin mevcut çatlak ve faylardan geldiği hallerde; kernit oluşumları kırık sisteminin ve çözeltilerin (ekshalasyonların) geldiği kaynağın yerini saptamaya yardımcı olacaktır. Zira bu tip kernit oluşumlarına daima fayların bulunduğu ve ekshalasyonların geldiği kesimlerde rastlanacaktır. Dolayısı ile Kırka borat yataklarında bundan sonra rastlanabilecek kernit oluşumları daima bir rayın veya ekshalasyon kaynağının yakınlığına ışık tutacaktır. Bunun da yatakların işletmesine ve jeolojik Özelliğine büyük katkılarda bulunacağı aşikârdır.

SONUÇLAR

Esasını boraks'm teşkil ettiği Kırka mineraline rastlanmıştır. Türkiye'de ilk olarak gözlenen bu mineral su içe-

ren sodyum-tetraboratlardan kernit'tir ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - 3\text{H}_2\text{O}$).

Yataklar oluşup genç sedimanlarla örtüldükten sonra volkanik faaliyetler bir müddet zayıf ta olsa devam etmiştir. Civardaki fay çatlaklarından gelen en son evre ekshalasyonları ince damarlar vasıtasıyla masif boraks içerisindeki boşluklara enjekte olmuştur. Bu enjeksiyon damarlarının tıkanması sonucu kapanım halinde kalan bor içeren ekshalasyon çözeltilerinden, hidrostatik basıncın yüksek olması nedeniyle, boraks'ın yerine primer olarak kernit oluşmaya başlamış ve bu olay 58,5°C'nin altında da devam etmiştir.

Borat yataklarında kernit'in varlığı gerek işletmecilik, gerekse jeolojik açıdan büyük önem taşımaktadır. Kernit oluşumlarına daima fayların bulunduğu, ekshalasyonların geldiği kesimlerde rastlanacağından, kırık sistemi ve ekshalasyon kaynak yerinin saptanmasına ışık tutacaktır. Diğer taraftan kernit belirli sıcaklık ve basınçta (özellikle 58,5°C'nin üzerinde) boraks'm yerine teşekkül etmektedir. Bu nedenle, Kramer (Kaliforniya) gibi gömülmenin sebebiyet verdiği kernit oluşumlarını içeren yataklarda, kernit jeolojik termometre olarak değerlendirilebilir.

Yayıma verildiği tarih: Ocak, 1974

DEĞİNİLMİŞ BELGELER

- Ahlfeld, E. and Angelelli, V., 1948, Las especies minerales de la Republica Argentina. - Univ. Nac. Tucuman Inst. Geol. Mineral. Jujuy, Argentina. Publ., 458, 162, 168.
- Ataman, G. ve Baysal, O. 1963, Bazı bor minerallerinin termik reaksiyonları ve bunların atom yapısına etkisi. - Cumhuriyetin 50. Yılı Yerbilimi. Kongr. Bülteni (baskıda).
- Baysal, O. 1972a, Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının mineralojik ve jenetik incelenmesi. - Hacettepe Üniversitesi, 157 s.
- 1972b, Sarıkaya (Kırka) borat yataklarında yeni bir stronsiyum-borat minerali: Tunelit. - M.T.A. Enstitüsü Dergisi, No. 79. s. 22-30.
- 1973a, Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının oluşumu. - Türkiye Madencilik Bil. ve Tek. Kongr. Bül., s. 255-277.
- 1973b, Türkiye'de yeni bulunan sulu magnezyum-borat mineralleri: Kurakovit, İnderit, İnderborit. - M.T.A. Enstitüsü Dergisi, No. 80, s. 89-99.
- Bowser, C. J. 1964, cit. in Christ et al. (1967).
- Christ, C. L. and Garrels, R. M. 1959, Relations among sodium borate hydrates at the Kramer deposit, Boron, California. - Am. J. Sci., vol. 257, p. 516-528.

- Christ, C.L., Truesdel, A. H. and Erd, R. C. 1967, Borate mineral assemblages in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. - *Geochem. et Cosmochem. Acta*, vol. 31, p. 313-339.
- Gale, H.S. 1946, Geology of the Kramer Borate district, Kern County, California. - *California J. Mines and Geology*, vol. 42, s. 325-378.
- Korzinskiy, D. S. 1965, The theory of system with perfectly mobile components and processes of mineral formation. - *Am. J. Sci.*, vol. 263, p. 193-205.
- Menzel, H. and Schulz, H. 1940, Zur Kenntnis der Borsaeure und borsauren Alkalisalze. X. Der Kernit (Rasorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. - *Zs. anorg. xi. allg. Chem.*, 245, p. 157-220.
- Muessig, S. and Allen, R. D. 1957, Ezcurrite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 - 7\text{H}_2\text{O}$), a new sodium borate from Argentina, occurrence, mineralogy and associated minerals. - *Econ. Geol.*, 52, p. 426-437.
- Minder, W. 1935, cit. in Palache, C, Berman, H. and Frondel, C. (1960), *Dana's system Mineralogy*, 7 the Edition, vol. II, John Wiley and Sons, Inc, New York.
- Rao, C.N.R. 1963, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. - Academic Press, New York, 683 p.
- Schaller, W. T. 1930, Borate minerals from the Kramer distret, Mohave dessert, California. In *Shorter contributions to general geology*, 1929, U.S. Geol. Survey, Prof. Paper 158, p. 137-170.
- Schaller, W. T., Vlisidis, A. C. and Mrose, M. E. 1965, Macallisterite, $2\text{MgO} : 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, a new hydrous magnesium borate mineral from the Death Valley region, Inyo County, California. - *Am. Miner.*, vol. 50, p. 629-640.
- Thompson, J. B. Jr. 1955, The thermodynamic basis Of the mineral fades concept. - *Am. J. So.*, vol. 253, p. 65-103.
- Valyashko, M. G. und Wlassowa, E. W. 1969, IR-Absorptionspektren von Boraten und borhaltigen waessrigen Lösungen. - *Jenear Rundschau*, Hf. 1, p. 3-11.