

KIRKA BORAT YATAKLARINDAKİ KİL MİNERALLERİ 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 yarısından fazlasını içeren Kırka borat yataklarından alınan killi kayaç numuneleri röntgenografik, kimyasal ve differensiyel termik yöntemleriyle incelenmiştir.

Halen yürütülmekte olan ayrıntılı araştırmaların temelini teşkil eden bu önçalışma sonucu; söz konusu yataklardaki kilmineralinin bir Mg-montmorillonit olduğu saptanmıştır. Bu mineral 'hektorit', 'sapanit', 'stevensit' ve 'gassulit' minerallerinden biri olabilir. Her ne kadar numunelerde Li saptanmış, Kaliforniya orijinli hektoritlerin DTA eğrileri ile benzerlik bulunmuş, dolayısı ile 'hektorit' olma ihtimali belirmiş 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) Region. 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-Montmorillonite. It may be Hectorite, Saponite, Stevensite or Gassulite. Although the presence of Li has been detected in these samples and the similarity of DTA curves to those of the original Californian Hectorite indicates the presence of mineral Hectorite, final decision can be reached after completion of more detailed studies.

GİRİŞ

Kırka borat yataklarının bulunduğu yöre Neojen oluşumları ile örtüldür. Bunlar, daha çok dikey tektonik hareketlerle meydana gelen göllerde çökelmiş, laküstr-vulkanik 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 ön çalışmada marn-kil, kil-marn ve borat serisinin içinde bandlar, aradolgu maddesi halinde yer yer izlenen kil minerallerinden söz edilecektir. Numuneler sondaj karotlarından, kısmen de açık ve kapalı işletmelerden alınmış olup sistematik değildir. Yataklarda izlenen kil mineralleri 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 ön çalışma şeklinde yayınlanması uygun görülmüştür.

Yukarıda belirtilen borat serisinin taban ve tavanında, keza içinde yer yer almasıyla bandlar halinde gözlenen killi kayalar muhtelif oranlarda da ima karbonat içerir. Nomenklatürde kil ve karbonattan müteşekkil bu tip kayalara 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 kayaları "killi kayalar"

ismi altında toplamış, kil kalkerli ise düşük kil yüzdesi nedeniyle kalkerlerin içinde ifade etmiştir (bak. Baysal, 1972).

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 yayılım, 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 tavadaki 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 bandlara, hattâ kesikliliklere sık sık rastlanır Borat minerallerinin arasında bulunan aradolgu maddesi de keza killi marn ve kalkerli marn bileşimindedir.

Kil minerallerinin 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 l'de görülmektedir¹. Karbonat kısmı, kimyasal analizler sonucu sap-

(1) Kimyasal analizler M.T.A. Enstitüsü laboratuvarlarında yapılmış olup, Na, K, Li alev-fotometresi; B yaş kimyasal; CO₂ gaz-volumetrik; diğerleri X-ışınları floresans yöntemi ile saptanmıştır.

tanmış, bunların orijinal numune analizleri ile arasındaki fark silikat kısmı olarak kabul edilmiştir. Kalıntı minerallerin 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 kil mineralojisi 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 kil mineraline bağlı olduğu, keza Li ve B elementlerinin kil minerali 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

No	NUMUNE Türü	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
K/1	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	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	16.27	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	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	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	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	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	Karbonat Kısmı	—	—	—	—	32.25	8.13	—	—	—	—	—	35.00	—	75.38
	Silikat Kısmı	15.15	0.45	eser	0.02	0.25	4.87	—	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	Karbonat Kısmı	—	—	0.20	—	27.45	5.81	—	—	—	—	—	30.85	—	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	8.42	30.85	5.22	100.05
K/11	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	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	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

Orjinal nümune		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
No.	T ü r ü													
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-IŞINLARI DİFRAKSİYON ANALİZLERİ

Seçilen numunelerden elde edilen kısımlar ($\text{Ø} < 2$ 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 kil minerali içerdiğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca birkaç numunede, montmorillonit'in yanısıra az miktarda illit'in de mevcut olduğu görülmüştür. Örneğin Şekil 1'deki I nolu numunede küçük bir illit piki ($d = 9,9$) görülmektedir.

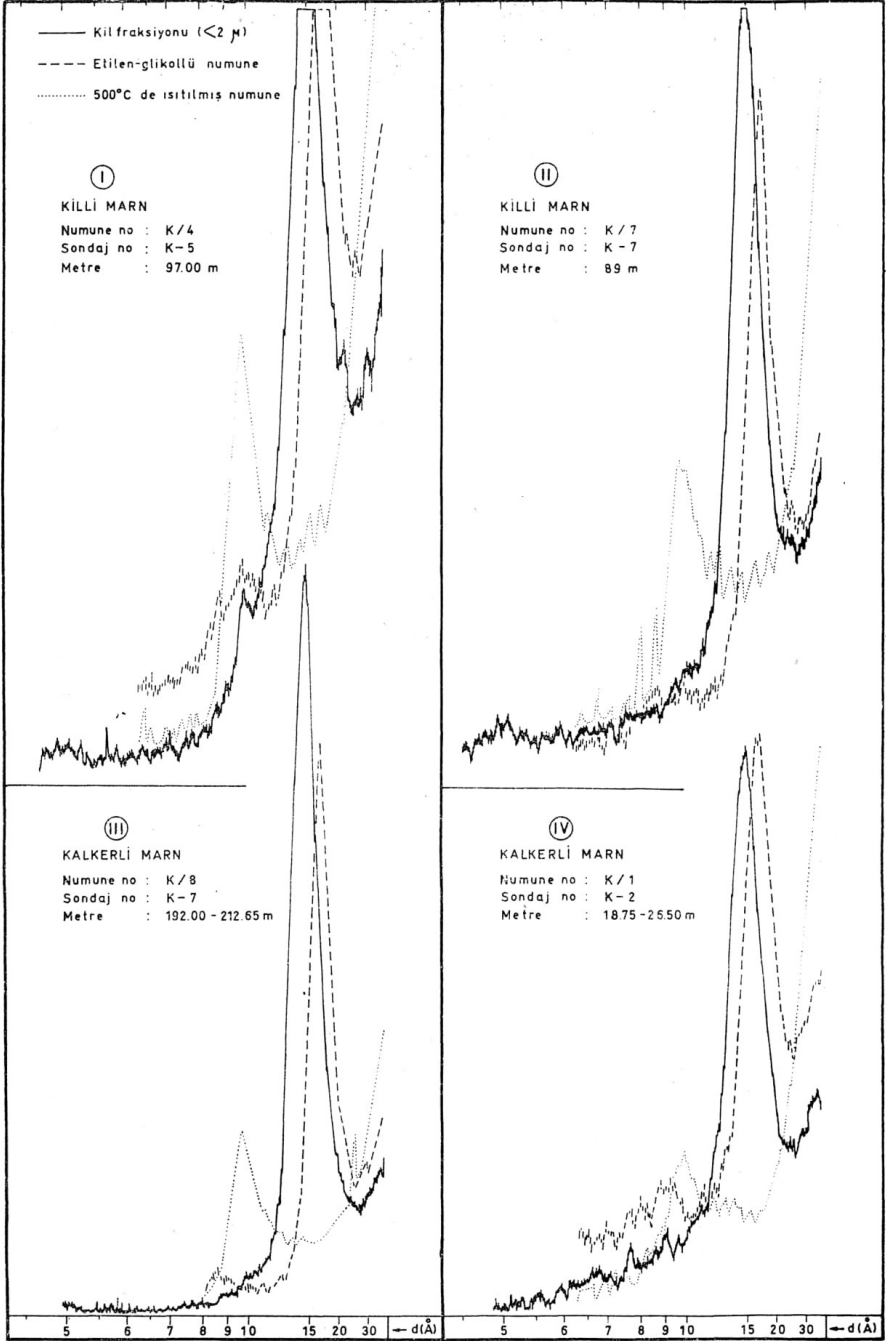
DİFFERENSİYEL TERMİK ANALİZLER

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.

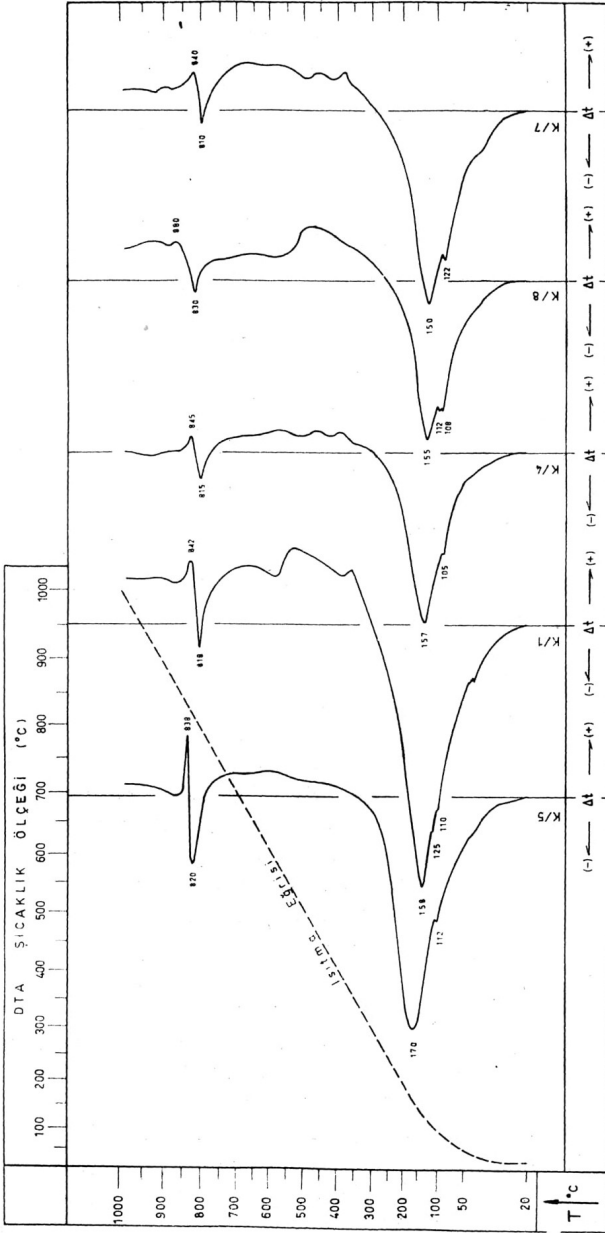
Elde edilen DTA eğrilerinde genellikle 110°C civarında ve hemen onu takiben $150-170^{\circ}\text{C}$ arasında yer alan endotermik reaksiyonlar dizisi bulunmaktadır (Şekil 2). Yüksek sıcaklıkta; 820°C civarında bir endotermik reaksiyonun hemen ardından $840-880^{\circ}\text{C}$ 'de bir ekzotermik reaksiyon 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 kristal kafesteki (OH)- iyonları kafesi terketmekte 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 özel çözücüler kullanılarak bunların mineralden ayrılmasına ve kafese nasıl girdiğinin saptanmasına çalışılacaktır.



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; Termoküpt: Pt/Pt+Rh; Termik inert madde: Al_2O_3 .

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 alınan 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 kil minerali 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 kil minerallerinin 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 iki 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 illit ve dolomitlen müteşekkil olduğunu göstermiştir. Uleksit genellikle büyüklükleri

en fazla mercimek ve nohut mertebesinde olan küçük konkresyonlar halindedir. Üstteki gri kısım ise çok fazla dolomit, daha az montmorillonitten ibarettir.

Her iki numunenin kimyasal analizleri ve silikat kısımlarının hesaplanmış değerleri Tablo 3'te sunulmuştur. Tabloda görüldüğü gibi, bu numunelerdeki kil minerali de Mg bakımından zengindir, yani Mg-montmorillonittir. 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, rezidüal supmikroskopik silikatlar (feldispatlar) bakımından oldukça zengindir. Bu rezidüal silikatların, mevcut analiz değerlerine göre, daha çok anortoklas, dibit, sanidin gibi alkalifeldispat, kısmen de plajyoklas 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 kil minerali oluşabilmiştir.

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

	Uleksit içeren mavi nümune		Dolomit içeren gri nümune	
	I ¹	II ²	I ¹	II ²
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 nümunenin kimyasal bileşimi.

(2) Silikat fraksiyonunun hesaplanmış kimyasal bileşimi.

OLUŞUMU

Caillere et al. (1953) yaptıkları denel çalışmalar sonucu kil mineral-
lerinin silis ile brüst yapısı arasındaki bir reaksiyonla oluştuğunu göster-
mişlerdir. Daha sonra Esquevin (1958) bir balon içine akıttığı Na-silikat ve
Zn-asetat çözeltileri yardımıyla, oktaedrik boşluklarında Zn iyonu içeren
montmorillonit ve kaolinit ailesinden kil minerallerinin sentezini $\text{pH} = 7-9$
arasında gerçekleştirmiştir. Yine aynı araştırmacıya göre; $\text{pH} < 8$ olduğun-
da Zn-kaolinit, $\text{pH} > 8$ olduğunda ise Zn-montmorillonit daha bol teşekkül
edebilmektedir. Ayrıca NaCl'ün sentez çözeltilisinde bulunması, montmo-
rillonitik mineralin daha kolay oluşmasını mümkün kılmakta ve villemite,
kalamine gibi Zn-minerallerinin oluşmasını geniş ölçüde önlemektedir.
Esquevin'e göre; NaCl'ün çözeltide bulunduğu sırada, sentez ortamına Zn
çok hızlı ilâve edilirse, kalamine oluşmaya başlamakta ve montmorillonit
sentezi maskelenmektedir. Şu halde sentez ortamında Zn gayet seyreltik
olarak bulunmalıdır.

Esquevin (1958) Mg-, Al-, Ni-, Fe^{2+} ,- Fe^{3+} - ve Co-montmorillonitler-
inin aynı koşullar altında sentez edilebileceğini, stevensit-saukonit tipinde
montmorillonitlerin oluşabileceğini de ayrıca göstermiştir.

Harder (1965; Harder ve Flehming, 1967) yapmış olduğu denel ince-
lemelerde; 0,4-2,0 ppm SiO_2 içeren seyreltik sulu çözeltilerden Al, Fe, Mn,
Mg, vs. hidroksitleriyle 20°C 'de silisitin çökeldiğini görmüştür. Oluşan
hidroksit-silisit çökeleği röntgenamorf olup %90'a kadar SiO_2 içermek-
tedir. Yine aynı yazara göre; demirhidroksit-silisit çökeleği sulu çözeltide
bir ay bekletildiğinde, röntgenamorf demirhidrosidin yanında kuvars ve
kristobalit oluşmaktadır.

Harder (1969) 30 ppm SiO_2 ve 30 ppm MgO içeren sulu çözeltilerden
çökelttiği jelleri $\text{pH} = 10$ ve 20°C sıcaklıkta bir ay bekleterek montmorillo-
nit ailesinden bir minerali sentetik elde etmiştir. Deneyler KCl içeren sulu
çözeltilerde (30 ppm SiO_2 , 3 ppm Al_2O_3 , 30 ppm MgO ve %1 KCl) uygu-
landığında; elde edilen jeller $\text{pH} = 8,5$ ve 60°C 'de bekletildiği zaman illit
refleksiyonları göstermektedir.

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

Kırka inceleme sahasında, volkanik faaliyetler neticesinde piroklastik
materialler mevcut fay çatlaklarından zaman zaman püskürerek göl sula-

rına karışmışlardır. Trakitik karakterde olan bu piroklastikler kül mertebesinde olup volkanik cam tozları bakımından zengindir. Bu malzeme bazik ($pH > 8,5$) göl suyunda Ataman ve Beseme (1971) tarafından belirtildiği gibi, granülometrik 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 kil minerali 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, illit'in oluşmasını imkânsız kılmaktadır.

Yataklarda yer yer saptanan illit, yazara göre pür diajenetiktir, 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 kristal kafesinde Mg'un yerine K'un adsorbe edilmesiyle oluşmuşlardır. Gereken K kapılar sulardan ziyade, rezidüel K-feldispatlardan gelmiştir. İllit'e hemen hemen daima rezidüel silikatlarca zengin montmorillonit serilerinin, keza tüfitik materialin içinde rastlanması bu yargıyı kuvvetlendirmektedir (bak. Baysal, 1972). Plajioklaslar, ortoklas ve albit'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 albit ve nihayet ortoklas gibi K-feldispatlar hidrolize olmuştur. İşte bu nedendir 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 silikatlardan mikaların da aynı şekilde rolü muhakkak olmuştur, fakat bu ikinci derecede kalmıştır. Keller (1963) buna benzer montmorillonit orijinli illit oluşumlarını Kolorado plâtosundaki Morrison formasyonlarının üyelerinde izlemiştir. Keza Whitehouse ve McCarter (1958) montmorillonit süspansiyonunu deniz

suyu ile muamele etmiş ve üç sene sonra illit, klorit minerallerinin oluştuğunu gözlemiştir.

Yayına verildiği tarih: 24.10.1973

REFERANSLAR

- Ataman, G. ve Beseme, P., 1971, Découverte de l'analcime sédimentaire en Anatolie du nord-ouest (Turquie): Minéralogie, genese, parageneses. -Chem. Géol. (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 synthèse 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 synthèse et des minéraux naturel. Doc. es Sci., 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, H. 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.