

# Endüstriyel Hammaddeler

## DIYATOMİT

ALİ UYGUN  
ERGÜN ÇELİK

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara  
Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara

### GİRİŞ

Günlük yaşantıda diş macunundan araba lastiğine, baş ağrısı hapından yapı tuğlasına kadar pek çok yerde karşımıza çıkan diyatomit, "diyatome" adı verilen mikroskobik alglerin fosilleşmiş silisli kavkularından oluşmuş bir çökeldir. Başta süzme ve dolgu malzemesi olarak endüstriyel kullanım alanlarının vazgeçilmez bir hammaddesi olan diyatomit'ten yararlanma çok eskilere dayanmaktadır.

Bizanslıların Ayasofya'nın yapımında hafif olduğu için diyatomit tuğlası kullandıkları yaygın bir kanıdır. 17. Yüzyılda Avrupa'da süregelen uzun savaşlar sırasında diyatomit una karıştırılmıştır. Zamanın tarihçileri bu ekmeğin "lezzetli, ancak çiğnenmesi ve hazmı güç" olduğunu bildirmişlerdir.

Diyatomit'in asıl endüstriyel kullanımı 19. Yüzyılın ikinci yarısında başlamıştır. 1863 de Kuzey Almanya'daki diyatomit yatakları ilk kez işletilmiştir. 1867 de Nobel'in 3:1 oranında nitrogliserin-diyatomit karışımıyla dinamiti taşınabilir bir patlayıcı madde haline getirmesiyle daha da önem kazanmıştır. 19. Yüzyılın sonlarında diyatomit Avrupa'da süzme ve ısı izolasyonu işlemlerine girmiştir. Amerika'da ilk yataklar 1884 de Maryland'da, 1890 da Kaliforniya'da bulunmuştur.

Türkiye'de diyatomit "moskof toprağı" adı altında çok eskilerden beri bilinmekte ve köylüler tarafından badana işlerinde ve tebeşir olarak kullanılmaktadır. M.T.A. Enstitüsü tarafından 1940 lardan bu yana çeşitli devrelerde ülkenin muhtelif yerlerinde diyatomit etüdları yapılmıştır.

### DIYATOMİTİN JEOLJİSİ

#### Tanımlama

Diyatomit sözcüğü kayacı oluşturan diyatome adı verilen silisli alglerden türemektedir. Almanca ve Fransızca'da "Kieselgur-kieselguhr" İngilizce'de ise "diatomaceous earth-diatomite" adları kullanılır. Danimarka'da kil ve tıf ile karışık diyatomitlere "Moler, moler earth" adı verilir.

Öte yandan bazan bu guruba konulan tripolit (Tripel) anorganik kökenli, çok ince taneli kuvars pelitlerden oluşan bir çökeldir. Hafif aşındırıcı olarak kullanılan bu kayacın köken yönünden diyatomit gurubuna katılması aslında yanlışır.

### Bileşim

Diyatomit'i oluşturan diyatome kavkısı amorf silis-opal'den ( $\text{SiO}_2 \cdot X \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) yapılıdır. Kayaç bunun yanısıra değişebilen miktarlarda su, organik materyal ve başta alüminyum, demir ve kalsiyum olmak üzere değişik elementleri içerir. Bir diyatomit yatağının işletilebilmesi için %80-90  $\text{SiO}_2$  içermesi beklenir.

Diyatomit katmanları kum, kil ve volkanik küllerle arışıklı olabilirler. Çeşitli kırıntılı mineraller, ki bunların başında volkanitlerden türemişler gelir, diyatomit katmanlarında yer alabilir. Yine bazı silisli organizma parçaları (silikoflagellatlar, sünger spikülleri) gözlenebilir.

Kimyasal bileşim diyatomit'in ekonomikliği için çok önemli bir kısıttır. Dünyanın değişik yataklarından toplanmış örneklerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1 de, Türkiye'deki yataklardan bazılarının analizleri ise Çizelge 2 de sunulmuştur.

Diyatomitte çoğunlukla rastlanan alüminyum genellikle kil minerallerinden kaynaklanmaktadır. Demir Kuzey Almanya diyatomitlerinde pirit'ten türemektedir. Karbonatlı türlerde kalsiyum yüksektir.

İz elementler diyatomit'in katalizator olarak kullanımında önem taşırlar. Titan, mangan, nikel ve bakır tayini gereken başlıca elementlerdir. Diyatomeler'in gelişmesi için gerekli bir element olan bor'a da diyatomit yataklarında çok rastlanmaktadır.

Organik madde oranı diyatomit'e renk vermesi bakımından önemlidir. Kıt organik maddé içeren diyatomitlerde renk beyaz, açık-toz gri, iken bu oranın %30 a kadar çıktığı Kuzey Almanya diyatomitlerinde koyu yeşil, gri hatta siyah renkler olağandır.

Kavkuları oluşturan silisin kökeni, çok tartışılmış olmakla birlikte amorf (opal) dur. Kavkının kuvars, hatta  $\beta$ -kristobalit'ten yapılu olduğu zaman zaman iddia edilmiştir. Teknolojik deneyimlerden de edinilen kanı, 1200-1400°C arasında  $\beta$ -kristobalit'e dönüşümün gerçekleştiğidir (Benda ve Brandes, 1974, Uygun, 1976).



Çizelge 1:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% SiO <sub>2</sub>	90.2	86.6	89.9	88.6	69.7	82.9	92.1	94.4	86.0	88.4
% TiO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.6	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.7	0.2
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	0.4	2.2	8.3	3.1	10.1	0.6	4.0	1.4	1.5
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	0.9	3.9	1.7	4.9	1.8	2.6	2.3	9.4	4.1
% CaO	0.6	5.2	0.8	0.6	0.4	2.5	0.1	0.2	0.1	0.6
% MgO	0.3	0.6	0.2	0.1	0.1	0.4	0.1	0.2	0.4	0.8
% Na <sub>2</sub> O	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	1.1	0.9	3.2	0.0	2.9
% K <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.2	0.3	1.2	0.3	0.3	0.6	0.2	0.7
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2
Aets kaybı 850°C)	4.2	5.5	0.7	0.5	19.1	0.5	3.0	5.9	2.0	0.3
Ortalama tane boyu (mikron)	3.3	3.4	2.7	2.4	4.7	4.5	1.2	6.8	2.7	14.7
20 mikrondan kaba tane %	2.7	3.7	0.8	1.6	23.4	6.8	2.7	20.0	4.6	31.8
Islak yoğun- luk g/l	294	417	244	244	300	217	250	250	208	244
Süzme hızı ml/dak	48	12	52	30	18	70	10	190	50	740
Diğer özellikler	pH=8.3		%18				pH=8.5		pH=8.8	
									ayrıca küktürt	

Çizelge 1: Ham ve kalsine geşitli piyasa diyatomitlerinin kimyasal bileşim ve diğer özellikler yönünden karşılaştırılması (Uygun, 1976 e).

1 — Türkiye, Kayseri, ham, 2 — İspanya, ham, 3 — Fransa, kalsine, bira süzücüsü, 4 — İtalya, ham, hafif yapı malzemesi, 5 — B. Almanya, ham, gübre dolgusu, 6 — B. Almanya kalsine, bira süzücüsü, 7 — B. Almanya, kalsine, dolgu maddesi, 8 — B. Almanya, süzücü, 9 — Brezilya, ham, izolasyon maddesi, 10 — A.B.D., kalsine, süzücü diyatomit.

### Özellikler

Diyatomit'in en önemli özellikleri diyatome kavkasından aldığı yüksek gözeneklilik ve geçirgenlik ile düşük özgül ağırlıktır. Diyatomit ağırlığının üç katına kadar su emebilir. Kuru halde özgül ağırlığı 0.15-0.40 gr/cm<sup>3</sup> arasında değişir. Opal sertliği 4,5-6 olmakla birlikte kayacın kendi sertliği 1,5 dan fazla değildir.

Çoğunlukla gevşektir. Elde un gibi dağılır, dişler arasında çatırdar. Genellikle açık renklerde olur. Tare boyu dağılımı kayacı oluşturan diyatomelerin türüne ve iriliğine, kavkuların tam veya kırık oluşuna, kil, kum gibi katkıların varlığına ve oranına bağlı olarak değişir.

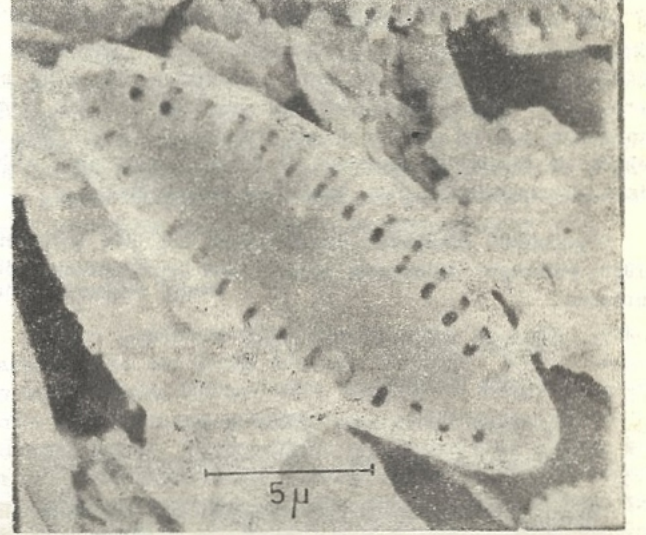
HF dışında asitlerin çoğundan etkilenmez. Isı iletkenliği düşüktür: 300°C de 0.08, 800°C de 0.10, 1200°C de 0.11 (kcal/m<sup>2</sup>.°C.h). Erime noktası SK 8-33, basınç direnci 3-18 kg/cm<sup>2</sup> arasındadır. Beyazlık derecesi 96 ya kadar varabilir.

### Diyatomit Yataklarının Oluşumu

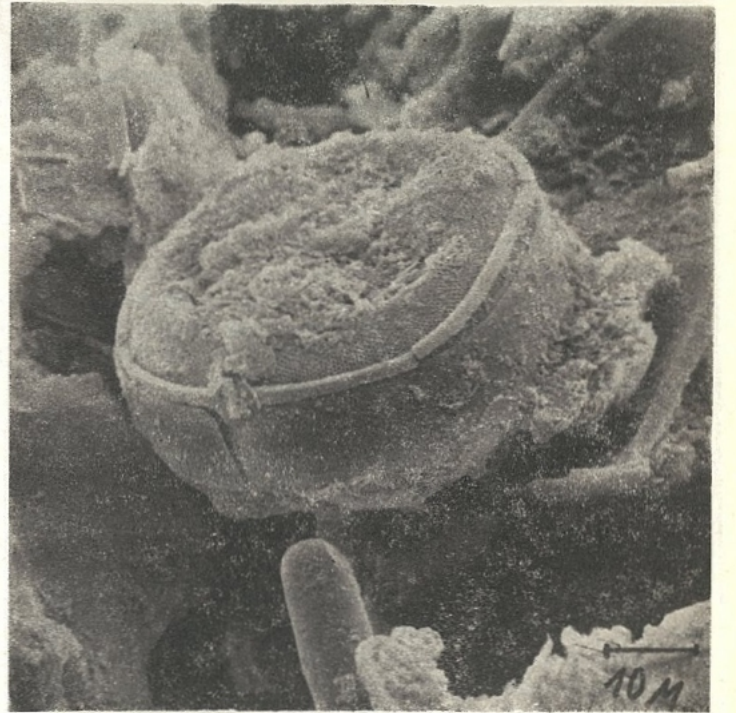
Diyatome'ler Jurasik'ten bu yana yaşarlar. Ancak asıl gelişmeleri Neojen'de olduğu için genç devirlere ait yataklar fazlasıyla yaygındır. Diyatome kavkası iki bölümden yapıldır, arada canlı hücre yer alır. Bu silisli algler başlıca iki tip olarak gözlenirler: Centricae' yuvarlak veya diskoid biçimli, ışınal simetrlili; Pennatae ise uzunca kavkılı olurlar. Diyatome kavkuları 2-200 mikron boyunda, çok ince gözenekli ve mikroskopta son derecede ilginç görüntülüdür (Şekil 1, 2).

Diyatome'ler stratigrafik açıdan pek değerli olmamakla birlikte ekolojik yönden son derecede önemli organizmalardır. Denizel veya karasal ortamda, tatlı veya tuzlu suda, nemli kaya yüzeylerinde bile yaşayabilen bu canlılar, ortamda tuzluluk, pH, oksijen, sıcaklık, kirlilik v.b. pek çok etkene bağlı olarak yayılım ayrıcalıkları gösterirler. Yaklaşık 300 ge-

nus ve 12-16.000 spesyese sahip olan bu grup üzerine ayrıntılı bilgi Hustedt (1930, 1969), Cholnoky (1968) den alınabilir. Denizel formlar iri kavklara sahiptirler. Tatlı su ortamında yaşayan bentonik tipler (Synedra, Fragilaria, Navicula, Epithemia v.b.) uzun kavkılı, plankton formları (Melosira, Cyclotella, Stephanodiscus v.d.) ise küçük ve yuvarlak kavkılı olurlar.



Şekil 1: Elektronmikroskobu (Stereoscan) nda bir diyatome (Hirka-Kayseri diyatomit yatağından).



Şekil 2: Stereoscan'de bir Actinoptychus (Hirka-Kayseri yatağından bir tuzlu su formu)

Diyatomeler sudaki erimiş silisin başta gelen tüketicisidirler. Fotosentez yapma zorunda olduklarından suyun üst, ışığa yakın kesiminde yaşarlar. Diyatome'lerin suda gelişmesi için ortamda silis doyunluğuna gereksinim yoktur. Ancak suda erimiş silisin artması diyatome'lerin daha yaygınlaşmasına, hızla üremelerine ve organizmanın ölümünden



sonra kavkunun çözülmeyle dibe çökmesine ve çökeli oluş- turmasına yol açar.

Suda silisin artması başlıca iki yoldan gelişebilir. Vol- kanizma sırasındaki veya sonrasındaki termal faaliyet ile su- da erimiş silis sıcaklıkla doğru orantılı olarak 400 ppm'e ka- dar çıkabilir. Bu biçimde gelişmiş yataklarda diyatomit için- de silis yumruları veya opal katmanları gözlenir. Ayrıca tuf ve tüfit katkıları da boldur. İkinci olarak silis, ortamda si- likat ayrışımı sonucu açığa çıkarak artabilir. Gevşek tuf ve tüfitlerin plajiyoklasları ile bazı volkanik camlar silisi nis- peten kolay açığa verebilirler. Bu durumda özellikle mont- morillonit türü kil mineralleri de ortamda yaygındır. Her iki şekilde de diyatomit yatakları ile silisin kökeni olan volka- nizma arasındaki sıkı ilişki kesinlikle belirlemektedir.

Diyatomeli çökellerin sınıflamasını ilk kez Taliaferro (1933) yapmıştır. Buna göre ayrılan dört tip diyatomeli çökel sunlardır:

- Okyanusal diyatome çamurları
- Bataklık tortulları
- Pleistosen interglasyel göl oluşukları
- Volkanizma ile ilişkili göl ve denizel çökeller

Bugün işletilen diyatomit yatakları son iki tipte olan- lardır. Ancak Atlas ve Pasifik Okyanuslarının güney kesim- lerinde yaygın olan diyatomeli çamurlar belki de gelecekte büyük önem kazanacaklardır. Kuzey Almanya'nın Lünebur- ger Heide diyatomitleri interglasyel göl oluşuklarıdır. Vol- kanizma ile ilişkili denizel çökeller Kaliforniya ve Cezayir'in Miyosen yaşlı diyatomitleridir. Bu gurubun tatlı su oluşukları ise Orta Avrupa, Türkiye, Avustralya ve daha pek çok yerde yaygındır.

Diyatomit oluşumu için ortamda silis fazlalığının yanısıra önemli diğer bazı koşullar da gereklidir. Geniş sığ basenler, fotosentezi engelleyemeyen derinlikler diyatomelerin geliş- mesi için önemlidir. Kıt kırmıtlı çökme özellikle plankton formlarının denizde veya göllerde gelişmesini sağlar. Ayrıca dip çökellerinde organik madde bulunması, toksik maddeler- in olmaması, karbonatın kıtlığı, erimiş tuzların varlığı di- yatomelerin gelişmesini sağlayan niteliklerdir.

Geniş biçimde üreyebilen bu organizmalar çökme hızı- nın yüksek olmasını sağlarlar. Benda (1974) Kuzey Almanya diyatomitlerinde yıllık çökelmeyi 0,5-5 mm, Gross ve diğ. (1963) denizel diyatome çamurunda 4 mm olarak saptamış- lardır.

Çökelen diyatomeli çamurun ekonomik bir nitelik kazan- ması için hafif bir diyajenez geçirmesi gereklidir. Metamor- fizma veya kimyasal ayrışma sonucu diyatomit opal, çört ve ya porselanit'e dönüşebilir (Ernst ve Calvert, 1969). Bu du- rumda kayaç ekonomik önemini yitirir. Açık renkli, gevşek diyatomitler sanayi tarafından tercih edilenlerdir.

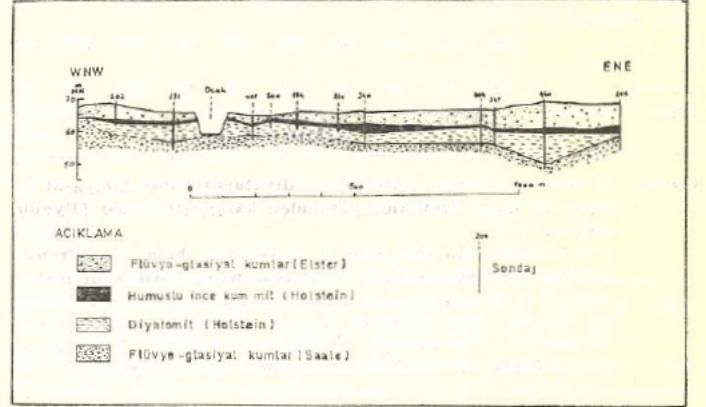
## DÜNYA DİYATOMİT YATAKLARI

Dünya diyatomit yatakları Tersiyer ve Kuvaterner yaş- tadır. Değişik kökenli yatakların önemlileri sırasıyla tanıtıla- caktır.

### Avrupa

Avrupa'nın en önemli diyatomit yatakları Kuzey Alman- ya'da Lüneburger Heide'de yer almaktadır. Pleistosen'de in- terglasyel göllerde oluşmuş bulunan diyatomitler açık olarak işletilir (Şekil 3). Bu bölgedeki rezervler 12 milyar m<sup>3</sup> do- layındadır (Benda ve Brandes, 1974).

Tatlı su kökenli diyatomitler Fransa'nın Massif Central yöresinde yaygındır. Fransa'da olduğu gibi İtalya'nın Toscana, Bohemya'nın Franzensbad diyatomitleri volkanitlerle ilişkilidir. İspanya'daki tatlı su kökenli yataklar kapalı ve açık ola- rak işletilmektedir. Viyana havzasının Lemberg yatakları ise denizel oluşuklardır.



Şekil 3: Hetendorf-Bonstorf (Kuzey Almanya) diyatomit yatağının Jeoloji enine kesiti (Benda ve Brandes, 1974).

Danimarka'da "Moler" adı verilen Alt Tersiyer yaşlı di- yatomit-tuf-kil karışımı yüksek demir ve kil kapsamı nede- niyle yalnız yapı sanayiinde kullanılmaktadır. Denizel köken- li bu yataklardan yılda 200.000 ton dolayında üretim yapı- lmaktadır. İzlanda'da da Myvatn gölünden Holosen yaşlı di- yatome çamuru elde edilmektedir.

İskoçya ve İngiltere'de de pek iyi kaliteli olmayan diya- tomitler bilinmektedir. Ayrıca Yugoslavya, Romanya ve Ma- caristan'da da işletilen diyatomit yatakları vardır.

### Afrika

Cezayir'in Miyosen yaşlı Beide Serisinin denizel diyatomi- tleri karbonatlı ve jipslidir. Kısmen yeraltı galerilerinden işletilen diyatomit Fransa ve İtalya'ya satılmaktadır. Ken- ya'da Rift Valley'de Pleistosen yaşlı göl diyatomitler işle- tilmektedir. Güney Afrika'da da bazı diyatomit yatakları ol- duğu bilinmektedir.

### Asya ve Okyanusya

Sovyetler Birliği Urallar, Ermenistan ve Kafkasya'da önemli diyatomit yataklarına sahiptir. Japonya'da Hokkaido'da, ayrıca Kore, Kıta Çin, Endonezya, Avustralya ve Yeni Zelanda'da diyatomit zuhurları olduğu bilinmektedir.

### Amerika

Dünyanın en büyük diyatomit yatakları Kaliforniya-Lom- poc'da Miyosen yaşlı denizel Siskuok formasyonunda yer al- maktadır. Diyatomit kalınlıkları 300 m ye kadar ulaşır. Ay-



nı zamanda kıvrımlanmış olan bölgede diyatomitler yer yer metamorfizmaya uğrayarak porselanit veya çörte dönüşmüştür. Amerika Birleşik Devletleri'nde ayrıca Maryland'da denizel, Nevada, Washington, Oregon, Arizona ve Kansas'ta tatlı su kökenli diyatomit yatakları işletilmektedir.

Kanada'da Quesnel'de Miyosen yaşlı tatlı su diyatomitlerinden üretim yapılır. İyi kaliteli yataklar Meksika'da yaygındır ve buradan yapılan üretim Kuzey Amerika ve Avrupa'ya satılır. Güney Amerika'da Arjantin, Brezilya, Şili, Peru ve Kolombiya'da pek önemli olmayan diyatomit zuhurları vardır.

#### TÜRKİYE DİYATOMİT YATAKLARI

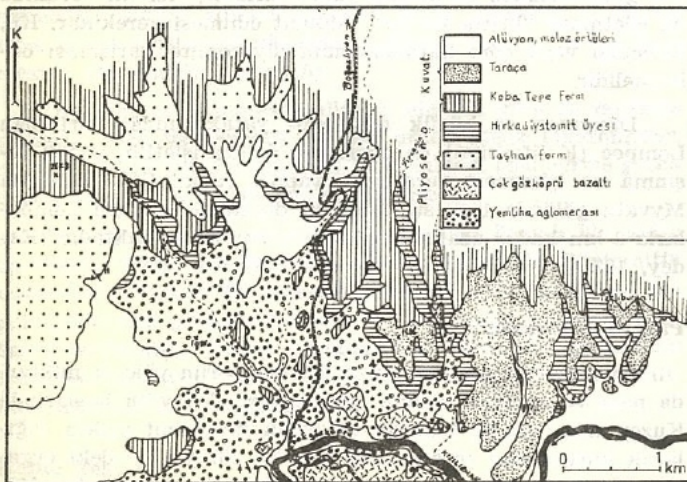
Türkiye'de muhtelif bölgelerde diyatomit zuhurları yaygındır (Şekil 4). Bunlar Neojen yaşta, volkanitlerle ardışıklı gösel oluşuklardır. Volkanizmanın da dağılımı gözönüne alınrsa Türkiye'deki yataklar dört bölgede toplanabilir.



Şekil 4: Türkiye diyatomit zuhurları haritası.

#### Kayseri-Nevşehir Yöresi

Erciyes ve Melendiz Dağları Neojen volkanizması ile ilişkili diyatomit yatakları Aksaray ile Kayseri arasında yer alırlar. Kayseri'nin 30 km kadar kuzeyindeki Alt Pliyosen yaşlı Hırka diyatomiti Türkiye'nin bilinen en büyük yatağıdır (Şekil 5). Burada saf, tüflü, killi ve karbonatlı dört ayrı tipte toplam 50 milyon m<sup>3</sup> dolayında rezerv bulunmaktadır (Uygun, 1976 a). Tabandaki aglomera ve tüfitlerin üzerindeki diyatomit killeri ara tabakalı olup toplam kalınlık 21.5 m ye ulaşmaktadır.



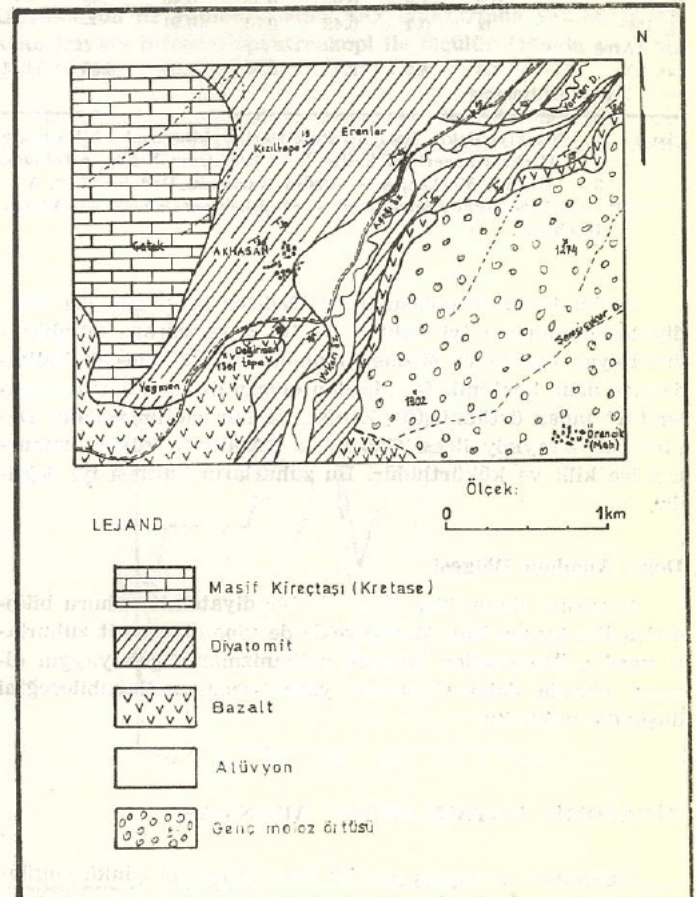
Şekil 5: Hırka (Kayseri) diyatomit yatağının jeoloji haritası (Uygun, 1976 a)

Bir gölde oluşmuş olan diyatomitte kenar kesimlerde *Synedra* ve *Fragilaria* gibi bentonik, ortada ise *Meiosira* ve *Cyclotella* gibi plankton formları yaygındır. Göl suyunun az tuzlu bir devresi *Actinoptychus* zonu ile temsil edilmiştir (Şekil 2). Yatağın jeolojisi, oluşumu ve teknolojisi Uygun (1973, 1976a, 1976b) tarafından açıklanmıştır. Kayseri civarında ayrıca Keprin-Toklar, Melenki, Oymağaç ve Beydeğirmeni köylerinde diyatomit zuhurları bulunmaktadır.

Niğde-Nevşehir arasındaki Gelveri bucağının Belisırma ve İhlara yatakları Etibank tarafından işletilmektedir. Buradaki diyatomitler de tüf, tüfit ve killeri ardışıklıdır (Gabriel ve Malecha, 1972). Belisırma'da *Stephanodiscus*, İhlara'da *Melosira* formları egemendir. Bu yataklardaki diyatomitler çoğunlukla killidir. Ürgüp-Aksalur yolunda bir zuhurda iyi kaliteli, ancak çok küçük rezervli diyatomit bilinmektedir.

#### Ankara-Çankırı Yöresi

Çankırı il sınırları içinde Çerkeş, Orta, Şabanözü ilçeleri arasında kalan bir alanda Akhasan, Karaağaç, Bastak zuhurları bilinmektedir. Kurhan (1969) Akhasan'da 4 milyon ton görünür, 20 milyon ton mümkün rezerv bildirmiştir (Şekil 6). Karaağaç zuhuru Ziegler (1940) tarafından etüd edilmiş, 970 bin m<sup>3</sup> rezerv saptanmıştır. Bastak zuhurunda ise 1.5 milyon ton muhtemel rezervden bahsedilmektedir (M.T.A., 1968). Ancak bu yataktaki diyatomitin kalitesi iyi değildir. Çankırı diyatomitleri uzun zamandan beri işletilmektedir.



Şekil 6: Akhasan (Çankırı) diyatomit yatağının jeoloji haritası (Kurhan, 1969)



Ankara ili Güvem bucağının Gürcü Köyü zuhuru Ziegler (1940) tarafından incelenmiş, karbonath olan diyatomitin *Surrirella* ve *Navicula* türlerinden oluştuğu saptanmıştır. Ayaş'ın Başberket ve Gücügöz zuhurları ise genellikle kalitesiz diyatomitlerdir.

#### Batı Anadolu Bölgesi

Çanakkale'nin Çan ilçesinin Keçialan Köyü zuhuru önemlidir. Gönen-Balya yolu üzerinde de bazı diyatomit zuhurları gözlenmektedir. Bursa'nın Orhanlı ilçesi Aktepe mevkiinde de diyatomite rastlanmıştır (Atilla, 1973). Kütahya Alayunt'ta önemsiz diyatomit zuhurları vardır (Akkuş, 1962). Uşak ili Kayaağıl Köyü zuhurunun rezervi de pek büyük değildir.

Afyon ili İşçehisar bucağının Seydiler diyatomit zuhuru Ergün (1969) tarafından etüd edilmiş, rezervi 180 bin ton dolayındaki diyatomitin tabandaki riyolitik tüf ile bazalt örtüsü arasında yer aldığı ve tüflerle ara katlı olduğu saptanmıştır.

Çizelge 2:

	1	2	3	4	5	6	7
% SiO <sub>2</sub>	90.0	72.1	88.7	89.60	85.00	79.51	81.86
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	4.4	3.38	1.40	2.80	3.24	1.87
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.9	13.1	1.10	2.10	5.00	6.14	3.91
% TiO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.06	0.01	0.01	—	—
% CaO	0.7	0.9	1.24	0.01	0.01	1.20	0.86
% MgO	0.5	3.7	0.36	1.20	1.60	1.19	0.15
% Na <sub>2</sub> O	0.6	1.7	0.12	0.06	0.13	—	—
% K <sub>2</sub> O	0.2	1.9	0.02	0.15	0.40	—	—
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	iz	0.1	0.42	0.01	0.01	—	—
AK (Ateş kaybı)	4.6	4.2	2.7	5.50	5.25	8.35	11.31
(—) Tayin edilmemiş							

Çizelge 2: Türkiye'deki bazı diyatomitlerin kimyasal bileşimleri  
1 — Hırka-Kayseri, I. kalite, 2 — Belisırma-Niğde, ortalama, 3 — Ürgüp, Merkez, 4 — Aydın-Karacasu, Dedeler Köy, 5 — Denizli-Sarayköy, Tırkaz, 6 — Balıkesir-Balya, 7 — Afyon-İşçehisar.

Aydın ilinin Karacasu ilçesi Dedeler Köyü'nde yer alan diyatomit oldukça iyi kaliteli ve 10 m ye varan kalınlıktadır. Beyaz renkte ve süzme alanında kullanılabilir kalitede ince uzun bentonik formlardan oluşan diyatomit travertenler tarafından örtülmüştür. Zaman zaman işletilmektedir. Denizli'nin Sarayköy ilçesi Tırkaz ve Karakıran köyleri zuhurları ise killi ve kükürtlüdür. Bu zuhurların kalitesi iyi değildir.

#### Doğu Anadolu Bölgesi

Erzurum ilinin Oltu ilçesinde bir diyatomit zuhuru bilinmektedir. Ayrıca Van Muradiye'de de yine diyatomit zuhurları vardır. Öte yandan bölgede volkanizmanın çok yaygın olması, burada daha diyatomit yataklarına rastlanabileceğini düşündürmektedir.

#### DİYATOMİT YATAKLARININ ARANMASI

Diyatomit aranması güç bir hammadedir; çünkü bugüne kadar tam başarılı olan bir jeofizik veya jeokimya yöntemi geliştirilememiştir. Jeolojik açıdan öncelikle önemli sahalar Tersiyer yaşlı volkanizmanın da yer aldığı gölsel çökellerdir.

Kalın lav veya tüf örtüleri altında kalan diyatomiti saptamak için bazan hassas gravimetriye başvurulmuştur. Kuzey Almanya'da yeraltı su düzeyinin yüzeye yakın olduğu konumlarda rezistivite ölçümleri başarılı sonuç vermiş, diyatomit düşük rezistivite (50-80 ohm/m/m) gösterirken kumluörtü tabakaları yaklaşık iki kez yüksek değerler göstermişlerdir. (Bendave Brandes, 1974).

Termal özelliklerinden ötürü riyatomitin ERTS uydu fotoğraflarından (3-4 ve 4.5-5.5 mikrometre, infrared imajları) saptanması denenmiştir (Kadey, 1975). Bitki örtüsü değişiminden yararlanılarak jeobotanik yöntemlerin geliştirilmesine de çalışılmaktadır.

Bulunmuş zuhurlarda rezervlerin saptanması da oldukça güçtür. Diyatomitin özellikleri mostradan mostraya sık sık değiştiğinden ve çoğunlukla arakatıklar içerdiğinden mostralar boyunca yarımlar açılmalıdır. Tüm katmanları kapsayacak biçimde alınan oluk örnekleri en çok tercih edilmelidir. Hazırlanacak kesitlerde renk, tabakalanma, doku, sertlik gibi gözle saptanabilecek özelliklere yer verilmelidir. Bu örnekler laboratuvarında da kimyasal bileşim, tane boyları, diyatome formları ve kırıntılı katıkların saptanması amacıyla incelenirler. Arazi çalışmasına paralel mikroskop incelemeleri çok yararlıdır.

Kesin rezervlerin saptanması ancak yoğun bir sondaj programı ile mümkündür. Diyatomit sondajlarının özelliği sürekli karot alınması zorunludur. Genellikle 10 cm de bir örnek derlenir. Diyatomitin yüzeye yakın ve örtünün ince olması durumlarında kuyular da yararlıdır. Sondaj, kuyu ve yarımların düzenli bir karelaya ağı içinde yapılması gereklidir. Bir yatağın işletmeye açılmasından önce çeşitli diyatomit tiplerinin, örtü tabakalarının kalınlık haritaları, örtü/cevher kalınlık oran haritaları hazırlanmış olmalıdır.

#### DİYATOMİT YATAKLARININ İŞLETİLMESİ

##### Diyatomit Madenciligi

Diyatomit çoğunlukla açık olarak işletilir. Örtü tabakası taşındıktan sonra buldozer türünden araçlarla üretime geçilebilir. Avrupa ve Güney Amerika'da bazı yataklarda yeraltı galerilerinden de üretim yapılmaktadır. Her iki durumda da işletmede "kritik zonlara" dikkat edilmesi gereklidir. Kil, kireçtaşı veya çört katmanlarının diyatomite karışması önlenmelidir.

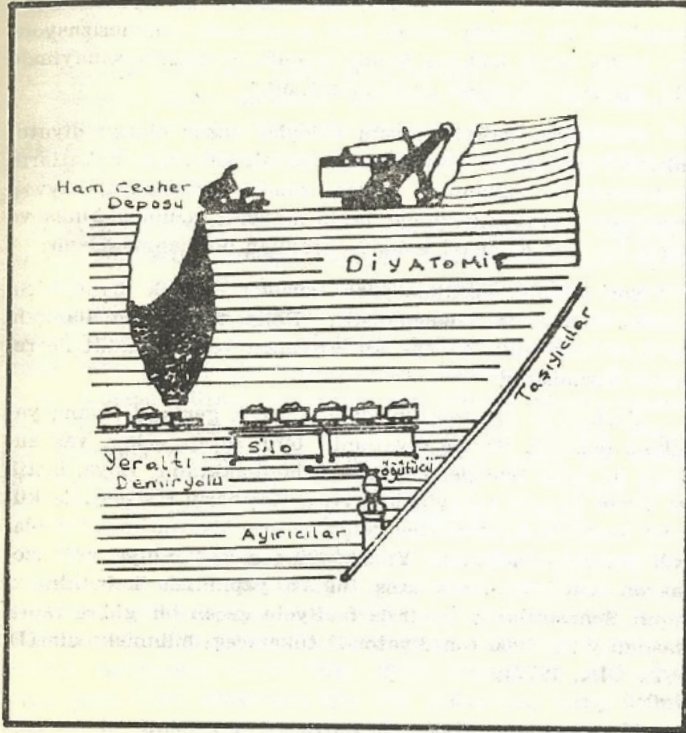
Dünyanın en büyük diyatomit yataklarından biri olan Lompoc (Kaliforniya) da diyatomit açıkta işletilir, ancak taşınma ve işlenmesi yeraltında yapılır (Şekil 7). İzlanda'da Myvatn gölünde 1 m su altındaki diyatome çamurları pompalarla 2 km kadar uzaktaki işletme yerine taşınmaktadır (Kadey, 1975).

##### Pazara Hazırlama

Diyatomitin işlenmesindeki başlıca sorun yüksek miktarda nem ve organik madde içermesidir. Yüzyılın başlarında Kuzey Almanya'da ocaktan çıkarılan diyatomit açıkta yığılarak kurutulmuş ve ardından 5 hafta süreyle içindeki organik maddenin atılması amacıyla 800°C de yakılmıştır. Bugün uygulanan yöntem ise cevherin ufalanarak, döner fırınlarda oksijen katılmasıyla 750°C de nem ve organik madde



bileşenlerinin atılması, daha sonra 63 mikronun altına öğütülüp basınçlı hava altında kırıntılı bileşenlerin ayrılması şeklindedir. Bu tür işlem görmüş diyatomite "kalsine" diyatomit adı verilir.



Şekil 7: Lompoc (Kaliforniya) da diyatomit işletmesi (Kadey, 1975).

"Aktif" veya "Flux kalsine" diyatomit ise soda veya NaCl ilavesiyle yaklaşık 1000°C de fırınlanmış diyatomittir. Bu işlemin uygulanmasının başlıca iki amacı vardır. Kalsinasyonda demir oksitlenerek pembe renk vermektedir. Özellikle süzme alanında beyaz diyatomit istendiğinden %5 dolayında NaCl ilavesiyle yapılan "Flux kalsinasyonda" demir FeCl<sub>2</sub> e dönüşerek uzaklaşmakta ve beyaz diyatomit elde edilmektedir. Öte yandan 1000°C dolayında diyatome kavkılarında da genişlemeler belirlemekte, bu da süzme hızının artmasına yol açmaktadır. Ancak bu işlemde sıcaklığın fazla artmamasına dikkat edilmelidir, aksi halde 1050-1100°C de ortaya çıkan kristobalit dönüşümü süzme hızının birden düşmesine yol açabilir (Şekil 8).

Diyatomitin işlenmesi kullanım alanına göre de farklılık gösterir. Nem ve organik madde oranı düşük diyatomitler, renkleri de elverişli ise kurutma ve fırınlama işlemlerine gerek göstermeksizin sanayide kullanılabilirler.

Diyatomit yataklarının işletilmesindeki önemli bir sorun da taşımacılıktır. Düşük özgül ağırlığı nedeniyle diyatomitin taşınması pahalıdır. Bu nedenle işlenmesi ocak yakınında yapılmalıdır. Son yıllarda tankerlerle diyatomit taşımacılığına önem verilmiştir. Kuzey Almanya'dan İtalya'ya tankerlerle kara yolundan yapı malzemesi alanında kullanılan diyatomit-kum karışımı gönderilmektedir.

#### Kalite Testleri

Diyatomitin kullanımı çok geniş bir alana yayıldığı için kalite araştırılmasında çok değişik yöntemler geliştirilmiştir.

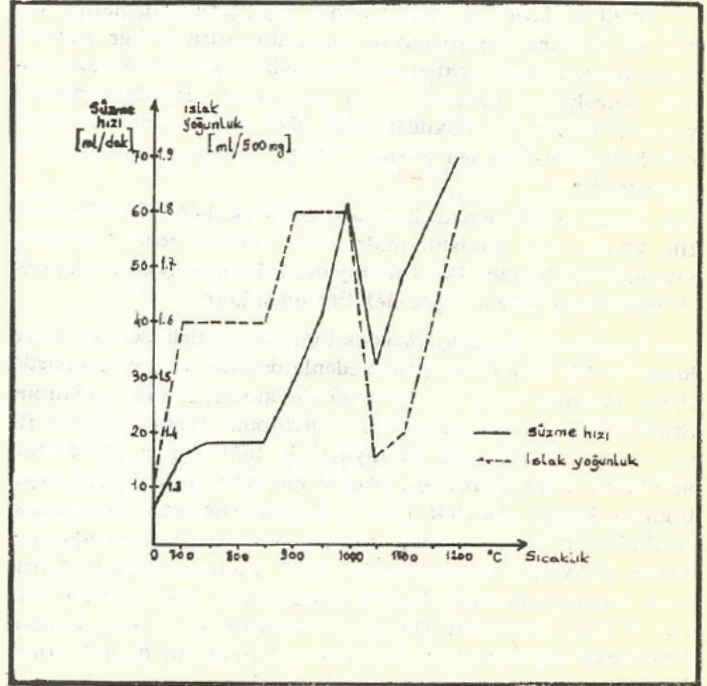
Laboratuvar düzeyindeki teknoloji testleri yatakların araştırılmasındaki arazi çalışmaları aşamasından mamul maddenin eldesine kadar olan geniş bir zaman aralığında sürekli olarak yürütülür. Ancak diyatomit için yapılan testler çoğunlukla standartize edilmemiştir. Kainer (1951) ve Broeck (1960) tarafından tarif edilmiş yöntemler kısmen eskimiştir. Kuzey Almanya diyatomit yataklarının teknolojik araştırılmasında uygulanan yöntemler Benda ve Mattiat (1977) tarafından ayrıntılı biçimde açıklanmıştır. Türkiye'de yalnız Hırka (Kayseri) diyatomitinin kalitesi üzerine araştırma yapılmıştır (Uygun, 1976 a). A.B.D. de diyatomitin boya, izolasyon, süzme, su arıtması gibi konulardaki kullanımı hakkında yaklaşık 10 ASTM-Standartı vardır (Kadey, 1975).

Nem kapsamı 105°C de ağırlığın sabitleşmesine kadar kurutularak tayin edilir. Organik madde oranı 550°C de, toplam ateş kaybı (Loss on ignition) ise 1000-1050°C de fırınlanarak saptanır. pH-değeri çoğunlukla 0,1 n-KCl de ölçülür.

Kimyasal analiz diyatomit için yapılan testlerin en önemlisidir. SiO<sub>2</sub> in yanı sıra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tayin edilir (Çizelge 1,2). Diyatomit analizlerinde son yıllarda X-Ray Floresans yöntemi tercih edilmektedir. Çeşitli katkılara (pirit, kalsit, jips v.d.) bağlı olarak CO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> ölçümü de gerekebilir. Pudra, süzücü ve katalizatör olarak kullanılacak diyatomitlerde ayrıca iz elementlerin tayini önem kazanır. Bunların arasında Mn, Ni, V, Cr, Pb, Cu, F ve Y sıralanabilir.

Kil mineralleri gibi kırıntılı bileşenlerin tayini X-Ray Difraksiyon ile yapılmaktadır. SiO<sub>2</sub> miktarında yanlıya yol açan kuvars infraruj spektroskopisi ile ölçülür (Benda ve Mattiat, 1977).

Diyatomitte mikroskop incelemesi de çok önemlidir. Diyatomitlerin büyüklüğü, şekli, kavkuların tam veya kırıklı olu-



Şekil 8: Kayseri - Hırka diyatomitinde süzme hızı-ıslak yoğunluk ile fırınlama sıcaklığı arasındaki ilişiyi gösterir diyagram (Uygun, 1976 a).



su, karınlı minerallerin varlığı gerek ortam, gerekse kullanım alanı açısından bazı ön bilgiler sağlar. Uzun kavkaların hızlı süzdüğü, yuvarlak diyatome formlarının ise izolasyon ve parlaticı maddesi olarak daha verimli olduğu kanısı yaygındır. Tane boyları bazan çeşitli fraksiyonların yüzdesi olarak, bazan da belirli bir elek aralığından (örn, 150 veya 325 mesh) büyük tanelerin yüzdesi şeklinde verilir.

Süzme alanında kullanılacak diyatomitlerde ıslak yoğunluk (wet density) ile süzme hızı (ml/dakika) (porosity, flow rate) önemli özelliklerdir. Bu iki parametrenin fırınlama sıcaklığı ile karşılaştırması eğrilerle saptanır (Şekil 8). Buradan çeşitli süzme hızları için gerekli fırınlama sıcaklıkları çıkarılır. Özgül ağırlık diyatomitte pek kullanılmaz. Bunun yerine mamul diyatomitte dökme ağırlığı (g/l) ölçülür.

Özel kullanım alanları için yapılan diğer testler şunlardır: Isı iletkenlik katsayısı, SK tayini, dilatometre, -gravimetrik termo analiz eğrileri, su emme, özgül yüzey ( $m^2/g$ ), beyazlık derecesi (Remisyon fotometresinde  $MgO=100$  standardı alınarak), yağ absorpsiyon yeteneği, çeşitli sıvı ve asitlerde çözülme.

## DIYATOMİTİN KULLANIMIN ALANLARI

Diyatomitin kullanımı çok geniş bir alana yayılmıştır. Bir endüstri kolunun temel hammaddesi olmayışı, pek çok ülkede bulunuşu ve yerine kullanılabilecek başka hammaddelerin bulunuşu bir ölçüde diyatomitin önemini azaltmaktadır. Ancak son 20 yılda diyatomit kullanımının süzme alanında yoğunlaştığı görülmektedir. A.B.D. de 1973 yılında %61, süzme, %18 dolgu maddesi, %4 izolasyon ve %17 diğer alanlarda kullanılmıştır (Kadey, 1975). Aynı yılda B. Almanya'da %30 süzücü, %30 dolgu maddesi, %30 granüle maddesi ve %10 taşıyıcı olarak diyatomit tüketilmiştir (Benda ve Mattiat, 1977).

Süzücü olarak diyatomit pudra veya preparat olarak, bazan da sıvılara karıştırılarak kullanılır. Bira, şeker şurubu, içme suyu, alkollü içkiler, meyva suları, yüzme havuzu suları, petrokimya ürünleri, kuru temizleme eriyikleri, antibiyotikler ve ilaç hammaddelerinin süzme işlemlerinde diyatomit kullanılır. İstenen süzme hızları kullanım alanına göre değişkendir.

Dolgu maddesi olarak diyatomit boya, kâğıt, lâstik, plâstik, kibrit, cila, temizlik malzemesi, ilaç ve kozmetik sanayilerinde kullanılır. Bu tür diyatomitlerde beyazlık derecesi, tane boyu, yüksek gözeneklilik önemlidir.

Diyatomit yüksek gözenekliliğinden ötürü ses ve ısıya karşı iyi bir izolatördür. Bu nedenle döşeme ve kaplamalarda kireç, çimento veya asbest tozu ile karıştırılarak kullanılır. Sıcak buhar ve gaz borularında diyatomit sıvası, yüksek fırının dış kaplamasında da diyatomit tuğlasından yararlanılmaktadır. Yapı malzemesi olarak çimento, harç, briket veya tuğlaya katılır. Broeck (1960) diyatomitin yapı malzemesi özellikleri üzerine yapılmış ayrıntılı deneyleri açıklamaktadır. Hırka (Kayseri) diyatomitinin %3-7 oranında briket katılması sonucu numunede basınç dayanımının %30 a kadar arttığı M.T.A. Enstitüsü Teknoloji Laboratuvarlarında yapılan deneylerde saptanmıştır. Özellikle saf olmayan diyatomitlerden bu alanda yararlanma olanağı vardır.

Hafif aşındırıcı olarak diyatomit otomobil cilalarında, deterjanlarda, leke emicilerde kullanılmaktadır. Seramik ve cam

sanayilerinde de diyatomitten yararlanılır. Yüksek emme özelliği diyatomite asitlerin taşınmasında, yangın söndürücülerde, dezenfeksiyon maddelerinde ve renkli fotoğrafçılıkta kullanılma olanağını da vermektedir.

Katalizatör ve katalizatör taşıyıcısı olarak diyatomit çok önemlidir. Bu alanda sülfirik asit yapımında, polimerizasyonda, metal oksit, asit-tuz kontaklarında, margarin sanayiinde yağ sertleştirilmesinde kullanılmaktadır.

Gübrelerin kalıplanmasını önleyici unsur olarak diyatomitten yararlanılır. Silis kaynağı olarak kalsiyum silikatların yapımında da kullanılır. Ayrıca sondaj çamurunda, hayvan yemlerinde, emaye imalinde, besin maddesi taşımacılığında ve diğer pek çok endüstri kolunda aranan bir hammaddedir.

Son yıllarda özellikle perlit süzücü olarak diyatomitin yerine kullanılmaya başlamıştır. Dolgu malzemesi alanında da diyatomit talk, kalsine kil, kireçtaşı ve vermikülit ile rekabet zorundadır.

Türkiye'de diyatomitin kullanımı çok geniş bir alana yayılmış değildir. Süzme diyatomiti bira, şarap, şeker, yağ sanayii ile kuru temizlemecilikte kullanılmaktadır. Boya, lâstik ve tarım ilaçları sanayiinde, ayrıca Keçiborlu tesislerinde külkürt imalinde diyatomit dolgu ve granülasyon maddesi olarak yararlanılmaktadır. Yılda 2500 ton kadar diyatomit izolasyon maddesi olarak ateş tuğlası yapımında kullanılmaktadır. Son sıralarda İzmir'de faaliyete geçen bir gübre fabrikasının yılda 5000 ton diyatomit tüketeceği bilinmektedir (D. P.T., ÖİK, 1977).

## ÜRETİM VE TİCARET

Dünya diyatomit üretiminde A.B.D. ile Sovyetler Birliği toplam %60 dolayında bir payla başta gelmektedirler. Dünya üretimi 1960 lardan beri sürekli artış göstermektedir. Bugün yıllık üretimin 2 milyon tona ulaşmış olduğu sanılmaktadır. Dünyanın başlıca diyatomit üreticisi ülkeleri Çizelge 3'te sunulmuştur.

Türkiye diyatomit üretimi son yıllarda şu düzeyde olmuştur (DPT, ÖİK, 1977, Resmi Gazete, 16.4.1978):

1970	10 bin ton	
1971	10 " "	
1972	4 " "	
1973	5 " "	
1974	20 " "	
1975	8 " "	
1976	8 " "	
1977	9 " "	(tahmini)

A.B.D.	603 bin ton	
Sovyetler Birliği	400 " "	
Danimarka	240 " "	(Diyatomi ve Moler)
Fransa	210 " "	
İtalya	60 " "	
B. Almanya	45 " "	
Kosta Rika	35 " "	
İzlanda	23 " "	
İspanya	21 " "	
Meksika	20 " "	
Arjantin	20 " "	
Cezayir	5 " "	

Çizelge 3: 1974 yılında başlıca diyatomit üreticisi ülkeler (Industrial Minerals, 1976)



Türkiye'de diyatomit üretimi özellikle Çankırı, Afyon ve Aydın'daki sahalarından yapılmaktadır. Diyatomit Taşocakları Nizamnamesi'ne tabi iken 9 Kasım 1976 dan bu yana Maden Kanunu kapsamına alınmıştır. Türkiye'de kurulu diyatomit işleyen bir tesis yoktur. Şeker Fabrikaları'nın yılda 3000 ton aktif diyatomit üretecek projesi henüz gerçekleşmemiştir.

Başlıca diyatomit ihraç eden ülkeler A.B.D., Danimarka, Fransa, İtalya, Meksika, Arjantin, İspanya ve Cezayir'dir. Başlıca ithalatçı ülkelerin arasında ise B. Almanya, İngiltere, Kanada, İsveç, Japonya, Avustralya ve Benelüks ülkeleri yer almaktadır.

Ham diyatomit fiyatı son yıllarda önemli bir değişikliğe uğramamıştır. Örneğin Cezayir diyatomitinin CIF fiyatı İngiltere'de 45-50 Sterlin/ton olarak 1976 yılından bu yana değişmemiştir. Buna karşılık kalsine Amerikan diyatomitinin fiyatı Nisan 1976 da İngiltere'de 145-190 Sterlin/ton iken Ocak 1978 de 210-230 Sterlin/ton'a yükselmiştir. Fiyatlar "Flux kalsine" süzme diyatomiti için 150-210 Sterlin/tondan 220-245 Sterlin/ton'a artış göstermiştir. Öte yandan dünya piyasalarında diyatomit konusunda ortaya çıkan bir sorun da taşımacılığın gittikçe pahalılaşmasıdır. Bu nedenle ileride A.B.D. ihracatının gerileyeceği düşünülmektedir.

Türkiye 1970 lerin başından bu yana yılda 300 ton dolayında aktif süzme diyatomiti ithal etmektedir. 1975 de ithal edilen 232 ton diyatomitinin değeri 91 bin dolardır. Buna karşılık 1974 te Benelüks'e 234 bin dolar tutarında 12.300 ton ihracat yapılmıştır (DPT, ÖİK, 1977). Görüldüğü gibi ortalama fiyat ithal diyatomit için 400 Dolar/ton, ihraç ürünü için ise 20 Dolar/ton düzeyindedir. Aktif diyatomit üreten bir tesis kurulmadıkça ithalatın giderek artması söz konusudur.

## SONUÇ

Çok geniş çapta bir endüstriyel kullanımı olan diyatomitin madencilğinde işletme kolaylığı nedeniyle bir gelişme beklenmemektedir. Buna karşın teknolojiye yepyeni kullanım alanlarının ortaya çıkması söz konusu olabilir. Schroeder (1970) 2000 yılında A.B.D. tüketiminin 1,9, dünya tüketiminin ise 8,9 milyon tona varacağını hesaplamıştır.

DPT, ÖİK (1977) ye göre Türkiye'de diyatomit talebi 1980 de 20 bin, 1987 de 58 bin ton olacaktır. Türkiye diyatomit yatakları geniş bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu talebi karşılayabilmek için Türkiye'de diyatomit işletmeciliğinin geliştirilmesi gereklidir. İç tüketim için Türkiye diyatomitleri süzücü, gübre dolgusu ve hafif, izolatör yapı malzemesi alanlarında önem taşımaktadır. Diyatomit üretimine kamu sektörü kanalıyla önem verilmesi, gereksiz ithalatı önleyeceği gibi hem yatakların daha verimli biçimde işletilmesini, hem de yakın çevremiz için ihracat olanaklarının doğmasını sağlayabilecektir.

## DEĞİNİLEN BELGELER

- Akkus, M.F., 1962, Kütahya-Gediz arasındaki sahanın jeolojisi: M.T.A. Dergisi No. 58, Ankara.
- Atilla, H., 1973, Orhaneli (Harmancık) dolayının jeolojisi ve ekonomik olanakları, M.T.A. Derleme Rapor No. 5096, Ankara (yayınlanmamış).
- Benda, L., 1974, Die Diatomeen der niederschüssischen Kieselgurvorkommen, paläokologische Befunde und Uachweis einer Jahresschichtung: Geol. Jb., Reihe A, Heft 21, s. 171-197, Hannover.
- Benda, L., Brandes H., 1974, Die Kieselgur-Lagerstätten Niedersachsens I. Verbreitung, Alter und Genese: Geol. Jb., Reihe A, Heft 21, s. 3-85, Hannover.
- Benda, L., Mattiat, B., 1977, Die Kieselgur-Lagerstätten Niedersachsens II. Rohstoffanalyse und Qualitäts-Kennzeichnung im Hinblick auf die Verwertbarkeit: Geol. Jb., Reihe D, Heft 22, s. 3-107, Hannover.
- Broeck van den, J., 1960, La Diatomite: 3. Baskı, 207 s, Paris.
- Cholnoky, B.J., 1968, Die Ökologie der Diatomeen in Binnengewässern: 699 s., Lehre.
- Devlet Planlama Teşkilâtı, Metal dışı madenler Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 1977.
- Ergün, A., 1969, Afyon ili, İşçehisar Bucağı, Seydiler Avşar Deresi diyatomit etüd tumumu propeksiyon raporu: M.T.A. Enstitüsü, End. Hammaddeler Dairesi İarşivi, Rapor No. 427, (yayınlanmamış).
- Ernst, W.G., Calvert S.E., 1969, An experimental study of the recrystallization of porcellanite and its bearing on the origin of some bedded cherts: Am. Jour. Sci., 267-A.
- Gabriel, M., Malecha, A., 1972, Evaluation of diatomite deposits near Bellsırma and Ihlara and of occurrences near Ürgüp (Nigde) and Çerkeş (Çankırı) - Turkey, Etibank için yazılmış rapor, Parque (yayınlanmamış).
- Gross, M., et al., 1963, Varved marine sediments in a Stagnant Fjord: Science, Vol. 141, No. 3584, s., 918-991.
- Hustedt, F., 1930, Bacilliarophyta (Diatomeae): In: A. Pascher (Edit.) Die Süßwasserflora Mitteleuropas, 10, 466 s., Jena.
- , 1969, Kieselalgen (Diatomeen): 70 s., Stuttgart.
- Industrial Minerals, 1978, No. 124, London.
- Kadey, F.L. Jr., 1975, Diatomite in: Industrial Minerals and Rocks, New York.
- Kainer, F., 1951, Kieselgur, ihre Gewinnung, Veredlung, Anwendung: 2. Baskı, Stuttgart.
- Kurhan, M., 1969, Çankırı ili Akhasan Köyü diyatomit yatakları hakkında rapor: M.T.A. End. Hammaddeler Dairesi İarşivi Rapor No. 586 (yayınlanmamış).
- M.T.A. Enstitüsü, 1968, Türkiye Diyatomit Envanteri, No. 138, 28 s., Ankara.
- Resmi Gazete, 16 Nisan 1978, Sayı 16261, 1978 yılı programı.
- Schroeder, H. J., 1970, Diatomite: in Mineral Facts and Problems, U.S. Bureau of Mines, s. 967-975, Washington.
- Taliaferro, N. L., 1933, Relation of volcanism to diatomaceous and associated siliceous sediments: Bull. Univ. Calif., Geol. Sci. 23, 1-56, Berkeley.
- Uygun, A., 1973, Hırka (Kayseri) diyatomit yatağı hakkında ön rapor: M.T.A. End. Hammaddeler Dairesi İarşivi, (yayınlanmamış).
- , 1976 a, Geologie und Diatomit\_Vorkommen des Neogen-Beckens von Emmiler\_Hırka Kayseri-Türkei, 137 s, Bonn Üniversitesi doktora tezi, yayınlanmamış.
- , 1976 b, Hırka (Kayseri) diyatomit yatağının jeokiyası ve oluşumu: T.J.K. Bülteni, 19/2, s. 127-132, Ankara.
- , 1976 c, Diyatomit: Jeolojisi ve yararlanma olanakları: Madencilik, Eylül 1976, s., 31-38, Ankara.
- Ziegler, J., 1940, M.T.A. Derleme Rapor No. 1185, yayınlanmamış. kuvars