

Karaçayır ve Hallaçlar (Uşak) Kaolinit Yataklarının Mineralojisi, Jeokimyası ve
İzotopik Karakterizasyonu ile Kökenlerinin İrdelenmesi

Hülya Erkoyun

DOKTORA TEZİ

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül, 2011

Her Hakkı Saklıdır

Mineralogy, Geochemistry, Isotopic Characterisation and Origin of the Karaçayır and
Hallaçlar (Uşak) Kaolinite Deposits

Hülya Erkoyun

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Geological Engineering

September, 2011

Karaçayır ve Hallaçlar (Uşak) Kaolinit Yataklarının
Mineralojisi, Jeokimyası ve İzotopik Karakterizasyonu ile Kökenlerinin İrdelenmesi

Hülya Erkoyun

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Mineraloji-Petrografi Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Selahattin Kadir

Eylül, 2011

ONAY

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Hülya Erkoyun'un doktora tezi olarak hazırladığı "Karaçayır ve Hallaçlar (Uşak) Kaolinit Yataklarının Mineralojisi, Jeokimyası ve İzotopik Karakterizasyonu İle Kökenlerinin İrdelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Selahattin KADİR

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Selahattin KADİR

Üye : Prof. Dr. Asuman G. TÜRKMENOĞLU

Üye : Prof. Dr. Mehmet ARSLAN

Üye : Prof. Dr. Halim MUTLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zehra KARAKAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatakları, Türkiye'nin batısındaki Uşak bölgesinde yer alan Orta Miyosen yaşlı Dikendere volkanitleri (riyolit ve andezit), Paleozoyik yaşlı muskovit şist, glokofan şist, talk şist, klorit şist ve Üst Miyosen yaşlı Karaboldere volkanitleri (dasit, andezit ve silisli kayaçlar) içinde oluşmuştur. Kaolenleşmeyle ve silisleşmenin ilişkisi, demir oksitleşme, pirit, kalkopirit ve jipsin bulunması volkanitlerde ve şistlerdeki hidrotermal alterasyonun faylar tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Kaolinit yataklarının merkezindeki baskın olan kaolinite kuvars, simektit, illit, alunit ve opal-CT eşlik etmekte, yanlara ve yukarı doğru simektit, illit, klorit ve Fe-oksit/hidroksit fazları (götüt, lepidokrosit, hematit, pirit, kalkopirit, jarosit, jips/anhidrit) artmaktadır. Dokusal olarak riyolit, dasit ve andezitteki sanidin ve plajiyoklas, şistlerdeki muskovit, klorit ve feldispat mineralleri serisitleşmiş ve kaolenleşmiştir. Karaçayır ve Hallaçlarda $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları sırasıyla 2.8-2.9 ve 1.04 ile 1.45 arasında değişmektedir. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarında Sr zenginleşmesi, Rb+Ba, Ti'nin tüketilmesi, ağır nadir toprak elementlerinin hafif nadir toprak elementlerine göre tüketilmesi ile negatif Eu anomalisi feldispat ve hornblendin hidrotermal sıvılarla fraksiyonlaşmasını göstermektedir. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinitlerinin $\delta^{18}\text{O}$ ve δD değerleri hipojen kökenli olduğu ve oluşum sıcaklıkları da $\delta^{18}\text{O}$ değerlerinden yararlanılarak sırasıyla 65.7-131.7°C, 134.1-183.4°C ve simektit için 68.7-148.9°C, 65.6°C, arasında tespit edilmiştir. Pirit, kaolkopirit ve jipsin negatif $\delta^{34}\text{S}$ değerleri hidrotermal aktivite sonucunda oluşumu yansıtmaktadır, bunu pirit-kalkopirit çiftinden hesaplanan izotopik denge sıcaklığı 80-125°C bunu desteklemekte ve sülfürün jeotermal sulardan geldiğini göstermektedir. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatakları, volkanitlerdeki feldispat, hornblend ve volkanik camın, şistlerdeki muskovit, klorit ve feldispatın epitermal alterasyonu ile asidik ortamsal koşullarda Miyosen volkanizması boyunca tektonik aktivitelerle kontrollü olarak oluşmuştur.

Anahtar Kelimeler: Uşak, kaolinit, hidrotermal alterasyon, mineraloji, mikromorfoloji, jeokimya, duraylı-izotop jeokimyası.

SUMMARY

The Karaçayır and Hallaçlar kaolinite deposits of the Uşak Province (western Turkey) are hosted by Middle Miocene Dikendere volcanites (rhyolite and andesite), Paleozoic muscovite schist, glaucophane schist, talc schist, chlorite schist and Upper Miocene Karaboldere volcanites (dacite, andesite and siliceous materials). Association of kaolinization with silicification, Fe-oxidation, presence of pyrite, chalcopyrite and gypsum reveal that hydrothermal alteration processes in volcanites and schists controlled by faults. Thus, mineralogical zonation, such as the prevalent kaolinite is associated with quartz, smectite, illite, alunite, opal-CT in center of the kaolinite deposit, and relative increase of smectite, illite, chlorite, and Fe-oxide/-hydroxide and S-phases (goethite, lepidocrocite, hematite, pyrite, chalcopyrite, jarosite gypsum/anhydrite) outward and upward in these deposits, demonstrate that hydrothermal-alteration processes resulted in kaolinization. Texturally, sanidine and plagioclase crystals are sericitized and kaolinized in rhyolite, dacite and andesite, muscovite, chlorite and feldspar in schists. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in Karaçayır and Hallaçlar is between 2.8-2.9 and 1.04-1.45, respectively. Enrichment of Sr and depletion of Rb+Ba, Ti, and HREE relative to LREE, with a distinct negative Eu anomaly, are responses to the fractionation of feldspar and hornblende by the hydrothermal fluid in Karaçayır and Hallaçlar kaolinite deposits. $\delta^{18}\text{O}$ ve δD values of Karaçayır and Hallaçlar kaolinite reveal that hypogen origin and the formation temperatures of based on $\delta^{18}\text{O}$ values yielded 65.7 -131.7°C, 134.1-183.4°C and smectite 68.7-148.9°C, 65.6°C, respectively. The negative $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite, chalcopyrite and gypsum/anhydrite reflects formation under hydrothermal activity, this assumption is supported by pyrite-chalcopyrite pairs calculated isotope equilibrium temperature of 80-125°C and reflects formation from geothermal-water-derived sulphur. Thus, Karaçayır and Hallaçlar kaolinite deposit formed under acidic environmental conditions by epithermal alteration of feldspar, hornblende and volcanic glass in volcanites and muscovite, chlorite and feldspar in schists controlled by tectonic activities during Miocene volcanism.

Key Words: Uşak, kaolinite, hydrothermal alteration, mineralogy, micromorphology, geochemistry, stable-isotope geochemistry.

TEŞEKKÜR

Arazi ve büro çalışmalarım boyunca, tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Selahattin Kadir'e,

Tez çalışmalarım sırasında beni yönlendiren tez izleme jürisindeki hocalarım Prof. Dr. Asuman G. Türkmenoğlu ve Prof. Dr. Mehmet Arslan'a,

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Mineraloji Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Elektron mikroskobu ve Anadolu Üniversitesi TEM laboratuvarı çalışanlarına,

Cevher mikroskopisi çalışmalarında bana yardımcı olan önceki danışmanım Prof. Dr. Rifat Bozkurt'a,

En önemlisi her türlü desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili aileme ve arazi çalışmalarımda yardımcı olan eşimin annesine teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu'nun **200715009 no'lu Araştırma Projesi** ile desteklenerek hazırlanmıştır. Fon yöneticilerine ve ilgili idari personele gösterdikleri kolaylık nedeni ile teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	2
1.2 İnceleme Alanının Tanıtılması	3
1.3 Önceki Çalışmalar.....	4
1.3.1. Uşak bölgesinin jeolojisi ile ilgili çalışmalar	4
1.3.2. Alterasyon ve kil (kaolen) ile ilgili çalışmalar	8
2. YÖNTEMLER	10
2.1 Arazi Çalışmaları	10
2.2 Mikroskop Çalışmaları.....	10
2.3 X Işınları Difraktometre (XRD) Çalışmaları.....	11
2.4 Diferansiyel Termal Analizi-Termal Gravimetri (DTA-TG Analizi).....	11
2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Çalışmaları.....	12
2.6 FT-IR Spektroskopisi Analizi.....	12
2.7 ⁵⁷ Fe Mössbauer Spektroskopisi Analizi.....	13
2.8 Kimyasal Analizler.....	13

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.9 Duraylı İzotop Analizleri (O, H ve S).....	14
3. JEOLOJİ.....	15
3.1 Bölgesel Jeoloji.....	15
3.2 Lokal Jeoloji.....	20
3.2.1 Karaçayır kaolinit yatağı.....	20
3.2.2 Hallaçlar kaolinit yatağı.....	24
3.2.3. Kozören kil sahası.....	25
4. ANALİZ SONUÇLARI.....	27
4.1 Petrografik Determinasyonlar.....	27
4.1.1 Karaçayır kaolinit yatağı.....	27
4.1.2 Hallaçlar kaolinit yatağı.....	30
4.2 Cevher Mikroskobu İncelemeleri.....	32
4.2.1 Karaçayır kaolinit yatağı.....	32
4.2.2 Hallaçlar kaolinit yatağı.....	33
4.3 X Işınları Difraktometresi (XRD) Determinasyonları	34
4.3.1 Karaçayır kaolinit yatağı.....	34
4.3.2 Hallaçlar kaolinit yatağı.....	39
4.3.3. Kozören kil sahası.....	43
4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Çalışmaları	46
4.4.1 Karaçayır kaolinit yatağı.....	46
4.4.2 Hallaçlar kaolinit yatağı.....	50

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5 Diferansiyel Termal Analizi-Termal Gravimetri (DTA-TG) Analizi.....	54
4.5.1 Hallaçlar kaolinit yatağı.....	54
4.6 IR Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	56
4.6.1 Karaçayır kaolinit yatağı.....	56
4.6.2 Hallaçlar kaolinit yatağı.....	57
4.7 ⁵⁷ Fe Mössbauer Spektroskopisi.....	59
4.8 Tüm Kayaç Kimyasal Analizleri.....	62
4.8.1 Karaçayır kaolinit yatağı.....	63
4.8.1.1. Nadir toprak elementlerinin jeokimyasal incelemeleri.....	73
4.8.1.2. Saflaştırılmış killerin jeokimyası.....	75
4.8.1.3. Kütle denge hesaplamaları.....	77
4.8.2. Hallaçlar kaolinit yatağı.....	80
4.8.2.1. Nadir toprak elementlerinin jeokimyasal incelemeleri.....	88
4.8.2.2. Saflaştırılmış killerin jeokimyası.....	89
4.8.2.3. Kütle denge hesaplamaları.....	91

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.9 Duraylı İzotoplar.....	93
4.9.1 Kil minerallerinin oksijen ve döteryum izotop bileşimleri.....	93
4.9.2 Kükürt izotop analiz sonuçları.....	96
5. TARTIŞMA	98
5.1. Giriş	98
5.2. Tektonizmanın Etkisi	98
5.3. Hidrotermal Alterasyonun Mineralojik ve Dokusal Özellikleri	99
5.4. Hidrotermal Alterasyon Sistemlerinde Silisleşme ve Demiroksitleşme	100
5.5. Hidrotermal Alterasyonun Kimyası	101
5.6. Hidrotermal Akışkanların Bileşimi	103
5.7. Karaçayır ve Hallaçlar Kaolinit Sahalarındaki Kil Minerallerinin Oluşumu	104
5.8. Karaçayır ve Hallaçlar Kaolinit Yataklarının Diğer Kaolinit Yatakları İle Karşılaştırılması	107
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	108
7. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	142

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Çalışma alanının yer bulduru haritası	3
3.1 (a) Çalışma alanının jeoloji haritası (Konak, 2007); (b) Uşak ve çevresinin tektonik haritası (Çiftçi and Bozkurt, 2009)	18
3.2 Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesiti (Ercan vd., 1977).....	19
3.3 Karaçayır kaolinit ocağında mineralojik zonlanmasından bir görünüm	21
3.4 Karaçayır kaolinit yatağı. a) Yatağın merkezinde volkanitlerden türeyen kaolinit ve en üst seviyede silisli ve demir oksitli zon, b) Şistlerdeki kaolenleşme ve simektitleşme, c) Talk şist ve glokofan şistlerin genel görüntüsü, d) Yatağın merkezindeki riyolitler, e) Üst seviyelerde illitik-simektitik zon ve demir oksitli zonu ilişkisi, f) Beyaz renkli kaolinit zonu ve gri renkli illitik-simektitik zon. ...	23
3.5 Hallaçlar kaolinit ocağında mineralojik zonlanmanın görünümü	25
3.6 Hallaçlar kaolinit ocağında: a) Kaolinit zon, illitik-simektitik zon ve silisli şapka ilişkisi, b) Ocağın en alt seviyesindeki kaolinit, c) Ocağın çevresindeki dasitler, d) Üst seviyelerdeki illitik-simektitik zon, ince bir seviye halinde kaolinit zonu, en üstte silisli zon, e) Kaolinit zonu ve illitik-simektitik zonu ilişkisi, f) Kozören kil sahasındaki jips/anhidrit, simektit oluşumları ve kahverengi renkli demir oksitleşmeler.	26
4.1. Karaçayır kaolinit yatağı çevre kayalarına ait incekesit görüntüleri a) Andezit örneğinde plajiyoklazlarda killeşme (tek nikol; Örn. Nu., EG1-1), b) Andezit örneğinde feldispatta serisitleşme, karbonatlaşma (çift nikol; Örn. Nu., KC1-34), c) Riyolitte opasitleşmiş hornblend ve biyotit mineralleri (tek nikol; Örn. Nu.,KC5-3). d) Riyolitte volkan hamurundaki demir oksitleşmeler (tek nikol; Örn. Nu.,KC2-4), e) Muskovit şistteki killeşmeler (çift nikol; Örn. Nu.,KC1-27), f) Muskovit şistte tektonizmanın etkisiyle muskovitlerdeki bükülmeler (çift nikol; Örn. Nu.,KC1-56), g) Klorit şistte killeşmeler (çift nikol; Örn. Nu.,KC1-55), h) Talk şistte talk minerallerinin görünümü. plj, plajjiyoklaz; hnb, hornblend; bi, biyotit; mu, muskovit; kl, klorit; tlk, talk	29

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2. Hallaçlar kaolinit yatağına ait incekesit görüntüleri a) Dasitte plajiyoklaslarda karbonatlaşma (çift nikol; Örn. Nu.,HC15), b) Dasitte sanidin minerallerinde killeşme ve biyotitte opaklaşma (tek nikol; Örn. Nu.,HC15), c) Dasitte plajiyoklaslarda killeşme (çift nikol; Örn. Nu.,KZ24-2), d) Dasitte opasitleşmiş hornblend (tek nikol; Örn. Nu.,KZ24-3) e) Andezitte hornblend minerali ve hamurda killeşme (çift nikol; Örn. Nu., HC19), f) Silisleşmiş dasitte kuvars ve kristobalit mineralleri (çift nikol; Örn. Nu., HC47). plj, plajjiyoklaz; san, sanidin; bi, biyotit; hnb, hornblend; krs, kristobalit. <	31
4.3. Piritlerden itibaren hematite dönüşüm (Örn. Nu., KC1-22).	32
4.4. Demir oksitleşmiş pirit kristalleri (Örn. Nu., HC-17).	33
4.5. Karaçayır kaolinit yatağındaki volkanit ve metamorfitlelerden türeyen örneklerin XRD difraktogramlarının karşılaştırılması. a- volkanitlerden türeyen kaolinit, b- metamorfitlelerden türeyen kaolinit. kao: kaolinit, smc: simektit, ill: illit, qtz: kuvars, fds: feldispat, dol:dolomit.....	35
4.6. Karaçayır kaolinit yatağında talk şiste ait örneğin XRD difraktogramı. smc: simektit, kao: kaolinit, tlc: talk, pyr:pirit.....	39
4.7. Hallaçlar kaolinit yatağında kaolinit zonuna ait örneğin XRD difraktogramı. kao: kaolinit; alu: alunit; qtz: kuvars	41
4.8. Kozören sahasındaki simektitleri gösteren XRD difraktogramı. smc: simektit, ill: illit, op-CT: Opal-CT, fds: feldispat.....	44
4.9. Kozören sahasındaki jips ve jarositleri gösteren yönlendirilmemiş toz örneğine ait XRD difraktogramı. jps: jips, smc: simektit, jar: jarosit.	45
4.10. Karaçayır kaolinit yatağındaki volkanitlerden türeyen ve metamorfitlelerden türeyen kökenli kaolinitlerin SEM de karşılaştırılması. a- Volkanitlerden türeyen kaolinit (Örn. Nu., KC1-14), b- Şistlerden türeyen kaolinit (Örn. Nu., KC1-27), c- Metamorfitlelerden türeyen kaolinitlerin EDX analizi (Örn. Nu., KC1-27). O: Oksijen, Al: Aliminyum, Fe: Demir, K: Potasyum.....	47
4.11. Karaçayır kaolinit yatağındaki volkanit ve metamorfitlelerden türeyen simektitlerin karşılaştırılması. a- Volkanitlerden türeyen simektitler (Örn. Nu., KC28), b- Metamorfitlelerden türeyen simektitler (Örn. Nu., KC1-38), c- Volkanitlerden türeyen simektitin EDX analizi (Örn. Nu., KC28).	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.12. Altere şistlerde görülen jips kristallerinin SEM'deki görüntüsü ve EDX analizi (Örn. Nu., KC1-40).....	49
4.13. Karaçayır kaolinit yatağına ait TEM görüntüleri. a- Volkanitlerden türeyen hegzagonal kaolinit kristali (Örn. Nu., KC2-1), b- Metamorfitlerden türeyen kaolinit kristalinin kenarlarında oluşmuş, lifsi illit (Örn. Nu., KC1-38).....	50
4.14. Hallaçlar kaolinit yatağındaki kaolinitlerin SEM deki görünüşleri ve EDX'i. a- Bloksu kaolinit (Örn. Nu., HC-1), b- Levhamsı kaolinit (Örn. Nu., HC-1), c- Kaolinitin EDX analizi (Örn. Nu., HC-1).....	51
4.15. Hallaçlar kaolinit yatağındaki simektit ve illitin SEM deki görünüşleri. a- Volkanik camdan türeyen sünger şekilli simektit mineralleri (Örn. Nu., HC-14), b- İllitik simektitik zondaki lifsi illit kristallerinin erime çatlaklarında gelişimi (Örn. Nu., HC-7).....	52
4.16. a- Hallaçlar kaolinit yatağında gelişen jips/anhidritlerin (Örn. Nu., KZ-26) SEM deki görünüşleri, b- Hallaçlar kaolinit yatağından alınan örnekte (Örn. Nu., KZ-28) pirit, götit ve jarosit minerallerinin SEM deki görünüşleri, c- Pirit mineralinin EDX analizi (Örn. Nu., KZ-28).....	53
4.17. Hallaçlar kaolinit yatağına ait TEM görüntüleri. a- Psödohegzagonal bloksu kaolinit (Örn. Nu., HC-1), b- Hekzagonal levhamsı kaolinit (Örn. Nu., HC-30).....	54
4.18. Hallaçlar kaolinitinin DTA-TG eğrisi (Örn. Nu., HC-1).....	55
4.19. Kozören kil yatağındaki simektitlere ait DTA-TG eğrisi (Örn. Nu., KZ-21).	56
4.20 Karaçayır simektitini temsil eden FTIR spektrumu).....	57
4.21. Hallaçlar kaolinitini temsil eden FTIR spektrumu	58
4.22. Kozören kil yatağındaki simektiti temsil eden FTIR spektrumu	59
4.23. Karaçayır kaolinit yatağı kaolinitinin (Örn. Nu., KC1-21) Mössbauer spektrumu. İS: izomer kayma, QS: Kuadrupol yarıma.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.24. Karaçayır kaolinit yatağı simektitininin (Örn. Nu., KC1-31) Mössbauer spektrumu	62
4.25. Winchester and Floyd 1977'e göre Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarındaki volkanitlerin hareketsiz elementler (Nb/Y- Zr/TiO ₂ *0.0001) kullanılarak adlandırma diyagramı.....	63
4.26. Karaçayır volkanitlerinin Zr' a karşı major oksit değişim diyagramları. Major oksitlerde %, Zr da ppm kullanılmıştır	70
4.27. Karaçayır volkanitlerinin iz element (Sr, Zn, Co, Ba, Ni, Rb) ikili değişim diyagramları. İz elementlerde ppm kullanılmıştır. Semboller için bkz.şekil 4.26...	71
4.28. Karaçayır kaolinit yatağındaki örneklerin bazı element içeriklerinin Peru kaolinitleri ile karşılaştırılması. a- Zr'a karşılık TiO ₂ , b- Cr+Nb'a karşılık Fe+Ti, c- Ce+Y+La'a karşılık Ba+Sr (Peru kaolinit verileri Dill et al., 1997'den alınmıştır). Grafiklerde yatay ve düşey eksen logaritmik olarak alınmıştır.....	73
4.29. Kondrite göre normalize edilmiş Karaçayır kaolinit yatağındaki volkanitler ve metamorfitlelere ait REE dağılımlarının karşılaştırılması (Kondrit normalize değerleri Boynton, 1984'den alınmıştır).....	74
4.30. Karaçayır kaolinit yatağındaki altere volkanit ve metamorfitlelerdeki major element (gr) ve iz element (ppm) lerin kütle değişim diyagramları.....	79
4.31. Hallaçlar volkanitlerinin Zr'a karşı major oksit değişim diyagramları. Major oksitlerde %, Zr da ppm kullanılmıştır	85
4.32. Hallaçlar volkanitlerinin Zr'a karşı iz element (Sr, Zn, Co, Ba, Ni, Rb) ikili değişim diyagramları. İz elementlerde ppm kullanılmıştır Semboller için bkz. şekil 4.31.....	86
4.33. Hallaçlar kaolinit yatağı örneklerinin kimyasal bileşiminin Peru kaolinitleri ile karşılaştırılması. a- Zr'a karşılık TiO ₂ , b- Cr+Nb'a karşılık FeTi+, c- Ce+Y+La'a karşılık Ba+Sr (Peru kaolinit verileri Dill et al., 1997'den alınmıştır). Grafiklerde yatay ve düşey eksen logaritmik olarak alınmıştır.....	87
4.34. Kondrite göre normalize edilmiş Hallaçlar kaolinit yatağı volkanitlerine ait REE dağılımı (Kondrit normalize değerleri Boynton, 1984'den alınmıştır).....	88
4.35. Hallaçlar kaolinit yatağı volkanitlerindeki major element (gr) ve iz element (ppm) lerin kütle değişim diyagramları.....	93

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.36. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit ve simektit örneklerinin izotopik bileşimleri δD 'e karşılık $\delta^{18}O$ diyagramında gösterilmektedir (Sheppard, 1986). Kaolinit çizgisi Sheppard and Gilg (1996), süperjen/hipojen çizgisi (S/H) Sheppard et al., (1969) dan alınmıştır.....	95
5.1. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarının oluşumunu gösteren genetik model.	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	<u>Sayfa</u>
4.1. Karaçayır kaolinit yatağında mineralojik dağılım. kao: kaolinit, , smc: simektit, ill: illit, amp: amfibol, chl: klorit, gyp/anh: jips/anhidrit, fds: feldispat, qtz: kuvars, op: opal-CT, cal: kalsit, dol: dolomit, hem: hematit, tlc: talk, pyr: pirit, acc: aksesuar, +: göreceli bulunma bolluğu	36
4.2. Hallaçlar kaolinit yatağı ve çevresinin mineralojik dağılımı. kao: kaolinit, smc: simektit, ill/mc: illit/mika, chl: klorit; gyp/anh: jips/anhidrit, fds: feldispat, qtz: kuvars, op: opal-CT, cal: kalsit, dol: dolomit jar: jarosit, acc: aksesuar, +: göreceli bulunma bolluğu	42
4.3. Hallaçlar kaolinit ve simektitlerinin termal davranışı.....	55
4.4. Başlıca demir oksit bileşiklerinin Mössbauer spektroskopik parametreleri (Goodman, 1978).....	60
4.5. Karaçayır kaolinit yatağındaki kaolinit ve simektitlerin Mössbauer değerleri.....	60
4.6. Karaçayır kaolinit yatağına ait örneklerin tüm kayaç kimyasal analiz sonuçları. $Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{(Sm_N * Gd_N)}$ and $Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$ (Mongelli, 1997), A.Z: 1050°C sıcaklıktaki kayıp.....	64
4.7. Sıfırlanmış Karaçayır kaolinit ve simektitine ait kimyasal analiz sonuçları.....	76
4.8. Karaçayır kaolinit yatağındaki örneklerin kütle kazanç ve kayıpları (gr ve ppm) (Ortalama taze kayaç bileşimi 100 gr ve Zr sabit olarak alınmıştır). n: örnek sayısı, RC: yeniden hesaplanan bileşimler, ΔC_i : net kütle değişimleri	78
4.9. Hallaçlar kaolinit yatağına ait örneklerin tüm kayaç kimyasal analiz sonuçları	81
4.10. Hallaçlar kaolinit yatağındaki sıfırlanmış kaolinit örneklerinin kimyasal bileşimi ve yapısal formülü. T.Y. : Tetrahedral yük, O.Y. : Oktahedral yük, Y.A.Y. : Yapraklararası yük, T.Y.Y. : Toplam yaprak yükü.	90
4.11. Hallaçlar kaolinit yatağındaki örneklerin kütle kazanç ve kayıpları (gr. ppm) (Ortalama taze kayaç bileşimi 100 gr ve Zr sabit olarak alınmıştır). n: örnek sayısı, RC: yeniden hesaplanan bileşimler, ΔC_i : net kütle değişimleri.....	92
4.12. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatağından alınan kil minerallerinin oksijen ve döteryum izotop bileşimi. * Oluşum sıcaklıkları $\delta^{18}O_{su} = \%1.5$ alınarak hesaplanmıştır (Campbell et al., 1988). Örneklerin kayaç türleri için bkz. Çizelge 4.1 ve 4.2.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Çizelge****Sayfa**

4.13. Pirit, kalkopirit ve jipsin sülfür izotop bileşimi, Ohmoto and Rye (1979)'un $\Delta_{py-cpy} = 0.67 \pm 0.04 * 10^3 / T^{0.5}$ eşitliğinde pirit-kalkopirit çiftini kullanarak dengedeki sıcaklıkları.

.....

BÖLÜM 1

1. GİRİŞ

Kil mineralleri seramik, boya, kağıt gibi sanayideki kullanımından dolayı ekonomide ve teknolojinin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır (Njopwouo, 1984; Kühnel, 1990; Ekosse, 1994; Martin, 1994; Harvey and Murray, 1997; Murray, 2000, Martin, 2005). Türkiye’de toplam kaolFen rezervi 100.245.590 ton’dur (görünür+muhtemel) (Türkiye Devlet Planlama Teşkilatı, 2001). Uşak’ta seramik hammaddesini oluşturan kil sahaları oldukça geniş bir alana yayılmıştır. Bunlardan Uşak ilinin 25 km kuzeyinde bulunan Karaçayır kaolinit sahası 800.000 ton (görünür+muhtemel), Uşak ilinin 50 km kuzeydoğusunda bulunan Hallaçlar kaolinit sahası ise 70.000 ton mümkün rezerve sahiptir (Türkiye Devlet Planlama Teşkilatı, 2001).

Kaolen yatakları, kökenlerine göre birincil ve ikincil olarak ayrılır (Bailey, 1980; Dixon, 1989; Murray, 1999a, b, a). Birincil kaolen yatakları; feldispatça zengin, ana mineralleri feldispat ve mika (özellikle muskovit) olan granit, riyolit ve metamorfik kayalardan yerinde bozunma (süperjen kaolenler), hidrotermal alterasyon (hipojen kaolenler) veya bu ikisinin karışımıyla oluşmaktadır (Murray, 1988; Murray and Keller, 1993, Murray, 1999a, b). Kaolenleşme yüzeysel bozunmayla, yeraltı suyu veya hidrotermal sıvıların etkisiyle oluşmaktadır. İkincil kaolenler, sedimanter süreçlerle oluşmuş kaolenlerdir. Dünya’daki hidrotermal yataklar volkanitler (örn. Kitagawa and Köster, 1991; Dill et al., 1997; Simeone et al., 2005), plütonitler (örn. Shimizu, 1972; Keller, 1976a; Kitagawa and Kakitani, 1978; Kitagawa and Kameoka, 1986) ve metamorfitlerden (örn. Njoya et al., 2006; Siddiqui and Ahmed, 2008) itibaren oluşmaktadır. Türkiye’de hidrotermal kaolinit yatakları genellikle Neojen volkanitler (Kadir and Karakaş, 2002; Arslan et al., 2006; Ece and Schroeder, 2007; Sayın, 2007; Ece et al., 2008), Paleozoyik granit-granodiyorit kompleksleri (Seyhan, 1978; Kadir and

Kart, 2009), metamorfitletler (Bozkaya et al., 2007) ve hem Neojen volkanit hem de Paleozoyik metamorfitletler içinde (Kadir and Akbulut, 2009) oluşmuştur.

Türkiye’de araştırma konusu olan hidrotermal kaolen yatakları ile ilgili jeolojisi, mineralojisi, mikromorfolojisi (petrografi, XRD, IR, SEM, DTA-TG) ve jeokimyası (Ece and Schroeder, 2007; Sayın, 2007; Kadir and Akbulut, 2009), izotopik karakterizasyonu (Bozkaya et al., 2007; Ece et al., 2008) tarafından ele alınmıştır. Ancak bir bütün olarak bugüne kadar ele alınıp irdelenmemiştir. Uşak’ta, ekonomik olarak değer taşıyan hidrotermal kaolen yatakları, özellikle volkanik kayaçların zenginliğinden dolayı birçok araştırıcı tarafından incelenmiştir. Uşak bölgesinin jeolojisi (Tokay ve Bayramgil, 1947; Holzer, 1953; 1954; Baykal, 1954, Colin, 1955; Tokay ve Erentöz ,1959; Borsi et al., 1972; Ercan vd., 1978; Ercan vd., 1979; Seyitoğlu, 1997; Westaway et al., 2004; Ersoy vd., 2007) ve jeokimyası (Ercan vd., 1977; Caran, 1999; Karaoğlu vd., 2010), Pb-Zn-Cu cevherleşmesi (Aydoğan, 2006), termal suları (Işık ve Dilemre, 1995; Davraz, 2008) konusunda çalışmalar yapılmıştır. Uşak bölgesindeki kaolen oluşumlarının jeolojisi (Köktuna, 1972; Seyhan, 1972; ve jeokimyası (Topluoğlu, 1974; Karaağaç, 1975, Topluoğlu, 1976, Türk, 1976; Fujii vd., 1995) ve mineralojisi (Başpınar, 2006; Başaran, 2009) alışılmıştır.

Volkanik kayaçların, jeotermal suların, Muratdağı alanında Cu-Pb-Zn, Hg-Sb ve Fe-Mn metalik cevher oluşumlarının olması hidrotermal alterasyon alanı olan Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit sahaları ve civarının ele alınmasına neden olmuştur. İki farklı saha tercih edilmesinin nedeni iki sahanın farklı jeolojik birimlerden oluşmasıdır.

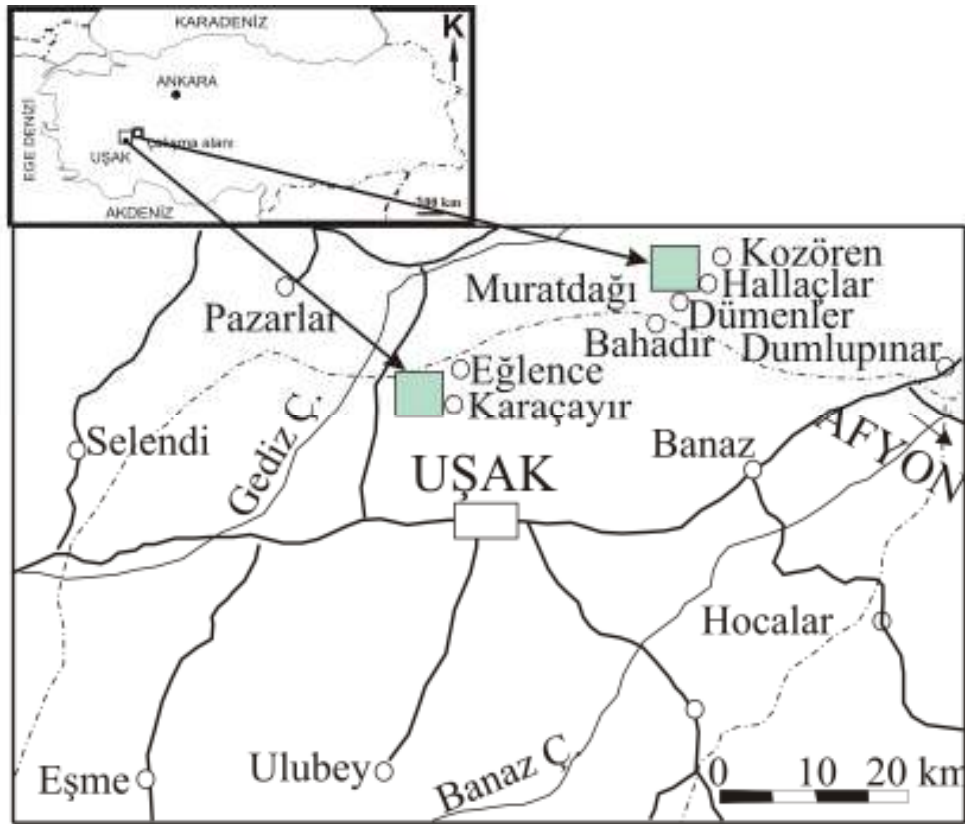
1.1. Çalışmanın Amacı

Uşak bölgesinde önemli endüstriyel hammadde olarak işletilmiş ve işletilmekte olan kaolinitçe zengin yataklar ile ilgili oldukça sınırlı ve yüzeysel çalışmalar yapılmıştır (Fujii vd., 1995; Başpınar, 2006; Başaran, 2009). Bölgedeki bu yataklarla ilgili kökensel (jeolojik, mineralojik, jeokimyasal, izotopik) açıdan detaylı bir çalışma yapılmamıştır. Konu ile ilgili bu eksikliği gidermek için Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarının yan koyalarını oluşturan volkanitler, daha önceden irdelenmeyen

metamorfitletler ile içerdikleri killerin detaylı olarak yanal ve dikey yöndeki dağılımları jeolojik, mineralojik (petrografik, XRD, DTA-TG, IR, Mössbauer spektroskopisi), mikromorfolojik (SEM-TEM), jeokimyasal ve izotopik özellikleriyle, kökenleri ve oluşumları ele alınmış, kil minerallerinin oluşum sıcaklıkları tespit edilmiştir.

1.2. İnceleme Alanının Tanıtılması

Çalışma alanı Uşak ili Karaçayır ve Hallaçlar Yöresi, Uşak paftasının 1/25.000 lekli K22-b4, K23-b3 ve K23-b4 topoğrafik haritaların sınırları kapsamına dahil, 101 km² lik bir alanı kaplamaktadır (şekil 1.1).



şekil 1.1. Çalışma alanının yer bulduru haritası.

Çalışma alanında Karaçayır, Eğlence, Hallaçlar, Dümenler, Kozören ve Bahadır köyleri bulunmaktadır. Önemli yerleşim merkezleri Uşak il merkezi ve Banaz ilçesidir.

Çalışma alanının en düşük kotunu Diken Deresi, Gediz Çayı, Banaz Çayı, en yüksek kotlarından birini de Murat Dağı (2334 m; Kartal Tepe) oluşturur.

Bölge İç Ege'de yer aldığından daha çok karasal iklim görülmektedir. Yani yazları sıcak ve kurak kışları soğuk ve yağışlı geçmektedir. Kar yağdığına hem Karaçayır hem de Hallaçlar kaolinit sahasına erişilememektedir. Uşak'tan Karaçayır Mahallesi ve yatağa kadar asfalt yol bulunmaktadır. Afyonkarahisar-İzmir karayolundan Hallaçlar köyüne kadar asfalt yol bulunmaktadır. Köy merkezinden kaolinit yatağına ulaşım orman yollarıyla sağlanmaktadır.

1.3. Önceki Çalışmalar

1.3.1. Uşak bölgesinin jeolojisi ile ilgili çalışmalar

Tokay ve Bayramgil (1947), Uşak il merkezinin 4 km KB'sında yer alan metamorfitleerde hornblend-biyotit-plajiyoklazlı şist, muskovit-plajiyoklazlı şist, piroksen ve kassiteritli kuvarsit ve granatlı şistler şeklinde dört çeşit metamorfik kayaç saptamışlardır.

Holzer (1953, 1954), bölgenin 1/100.000 ölçekli jeoloji haritasını yapmış, temeldeki kayaçların Paleozoyik yaşlı metamorfize olmuş detritikler ve kireçtaşları olduklarını, daha üstte serpantin ve yeşil kayaçların yer aldıklarını bunların üst kısımlarında fosilli Geç Kretase yaşlı kireçtaşlarının bulunduğunu, daha üstte ise birbirleriyle ara katkılı, Orta-Geç Pliyosen yaşlı gölsel çökeller ve volkanitlerin sıralandığını belirtmiştir.

Baykal (1954), 1/100.000 ölçekli jeoloji haritalarını tamamlamış, bölgedeki jeolojik sorunları aydınlatmaya çalışmış, temelde Paleozoyik yaşlı metamorfitleerin

bulduğunu, Eşme ilçesi yöresinde gnayslar ve granitli gnayslar ve daha üst kısımlarda ise mikaşist-kuvarsşist karışımının yer aldığını, bölgede metamorfiteiler üzerinde Mesozoyik yaşlı olma olasılığı bulunan ve en çok 800-900 m kalınlığa erişen dolomitik kireçtaşları bulunduğunu belirtmiştir. Uşak yöresindeki Neojen yaşlı kayaların volkanitlerle arakatlı detritikler olduğunu, Neojen çökellerinin kireçtaşlarıyla son bulduğunu, bunların üzerinde yer alan kızıl renkli çakıltaşlarının Pleyistosen yaşlı olabileceğini ileri sürmüştür.

Colin (1955), bölgenin doğusunda yaptığı çalışmalarda temelde epizonal-rejyonel metamorfizma ile değişen grovak ve kumtaşlarından oluşmuş metamorfiteiler bulunduğunu, bunların Devoniyen yaşlı olabileceklerini, üzerlerinde Permo-Karbonifer yaşlı olabilecek mermer ve kireçtaşlarının bulunduğunu daha üstte Eosen yaşlı Nümmülit fosilli kireçtaşları ve marnların yer aldığını, daha sonra ise Geç Pliyosen yaşlı gölssel Neojen çökelleri ve volkanitlerin bulunduğunu belirtmiştir.

Tokay ve Erentöz (1959), bölgede olası Hersiniyen yaşlı olan eski temelin Menderes masifi adı ile tanındığını, paragnays/orta gnays, muskovitli gnays, mikaşist, amfibolit, fillat, kuvarsit ve mermerlerin metamorfik kompleksi oluşturduğunu, granitlerle, pegmatit, apilit ve kuvars filonlarının bütün bir kompleksi yer yer kat ettiğini, mikaşist ve fillatlar içinde granat gibi kontak minerallerin görüldüğünü, üstte yer alan Neojen yaşlı çökellerin göl ve akarsu kökenli olduğunu, bu genç serilerin genellikle tavan ve tabanlarında çakıltaşı düzeyleri bulunduğunu belirtmişlerdir.

Borsi et al., (1972), Batı Anadolu'daki genç volkaniklerin jeokronolojisini ve petrografisini aydınlatmış, bölgede Alt ve Orta Miyosen'de esas olarak kalk-alkali, ikinci derecede asit ve bazik bir volkanizmanın görüldüğünü belirterek, kıtasal alt kabuk volkanitlerinin bazalt ve hawaiiitler ile (9.7-11.9 milyon yıl) nefelinli hawaiiit ve nefelinli trakiandezitlerden meydana geldiğini, riyolitik volkanizmanın (12.5 milyon yıl) üst kabukta meydana gelen bir kısmi erime olayı ile oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.

Dora (1975), Menderes masifinde Rb/Sr ile saptanan en eski metamorfizma yaşının 490 ± 90 milyon yıl yaşlı olduğunu, bu metamorfizmanın ürünlerinin çekirdeği oluşturan gnays ve bunları çevreleyen şistler olduğunu belirtmiştir.

Ercan vd. (1977) tarafından Uşak ilinin jeolojisi ele alınmıştır. Bu çalışmada Ege bölgesinin jeotektonik evrimi ve bu evrim içindeki yeri, çalışma alanındaki volkanizma ve kayaçların petrokimyası, ekonomik jeolojisi, paleocoğrafyası konularına değinilmiştir. Birimler içinde killi ve kaolenli seviyeler belirtilmiş, çoğunda kil minerallerinin ayrıntılı incelemesi yapılmamıştır.

Ercan vd. (1978) tarafından Uşak yöresindeki Neojen havzalarının jeolojisi incelenmiştir. Bölgenin ayrıntılı Neojen stratigrafisi ve karasal havzaların fasiyes ve paleocoğrafyası ortaya konmuştur.

Ercan vd. (1979) Uşak volkanitlerinin petrolojisi ve plaka tektoniği açısından Ege Bölgesindeki yeri araştırılmıştır. Uşak yöresinde geniş alanlar kaplayan ve Orta Miyosende başlayıp Üst Pliyosene kadar etkinliğini sürdüren kalkalkalen karakterdeki volkanitlerin petrolojik inceleme sonuçları verilerek, Ege bölgesindeki diğer volkanitlerle karşılaştırmaları yapılmış ve plaka tektoniği açısından kökensel yorumlarına gidilmiştir.

Yılmaz (1984), Türkiye’de Triyas’tan sonra başlayan ve Orta Miyosen’e kadar süren sıkışma rejimiyle, dalma batmaya bağlı magmatik faaliyetlerin ve metamorfizmanın etkin olduğu, Orta Miyosen’den sonra ise gerilme sistemine bağlı olarak kıta kabuğunun incelendiği, grabenlerin oluştuğu ve manto kökenli volkanizmanın geliştiğini belirtmiştir.

Dora vd. (1992), Menderes Masifi’nde alçak dereceli metamorfik kuşaktan yüksek dereceli metamorfik kuşağa her türlü dizinin görüldüğünü, sıcaklıkların $420-600^{\circ}\text{C}$ arasında ve basıncın $5-6.5 \text{ Kb}$ arasında olduğunu ve Orta Miyosen’den sonra tüm Anadolu’daki gerilmeli Neotektonik rejimin Menderes masifini D-B doğrultusunda kırarak Batı Anadolu’nun grabenlerini oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Işık ve Dilemre (1995) tarafından Uşak'taki termal ve mineralli suların envanteri çıkarılmıştır. Buradaki termal suların anyon, katyon ve pH değerleri, çevredeki kayaçların oluşumları konusunda bilgi verilmiştir.

Seyitoğlu (1997) tarafından Uşak-Güre havzasının tekto-stratigrafik gelişimi ve volkanik kayaçların K-Ar yaşlandırması yapılmıştır.

Seyitoğlu ve Benda (1998), Selendi ve Uşak-Güre havzasından alınan yeni palinolojik ve izotopik verilerin, Eskişehir zaman boşluğunu (20-14 Ma) destekler nitelikte olduğunu rapor etmiştir.

Caran (1999), Banaz, Sivaslı ve Hocalar arasındaki bölgenin jeolojisi, petrografisi ve jeokimyasını çalışarak Menderes masifinin jeolojisine katkılarda bulunmuştur.

Westaway et al. (2004), Uşak-Güre ve Selendi havzasını etkileyen Kula volkanizmasının ve bu havzadan geçen Gediz nehrinin yükseliminin yaşlandırılması konularında çalışmışlardır. Selendi ve Uşak-Güre havzalarının farklı stratigrafilere sahip olduğunu ve birbirleriyle eşleştirilemeyeceğini öne sürmüşlerdir.

Ersoy vd. (2007) Uşak-Güre ve Selendi havzalarında gözlenen Hacıbekir grubunun olistostoromal özelliklere sahip bölümler içerdiğini ve kendinden yaşlı birimlerle farklı dokanak özellikleri sunduğunu, ilk kez ortaya koymakta ve birimi Ercan vd. (1978) baz alınarak yeniden tanımlamaktadır. Selendi havzasından elde edilen veriler, Batı Anadolu'da çarpışma sonrası genişlemeye bağlı alkali bileşimli volkanik aktivitenin Erken Miyosen'de kalk-alkali karakterli volkanizmaya eşlik ettiğini ve Erken Pliyosen'e doğru alkali volkanizmanın egemen olduğunu göstermektedir.

Aydoğan (2006), Muratdağı Bölgesinde Baklan Graniti (Banaz-Uşak) çevresinde Pb-Zn-Cu cevherleşmelerinin mineral parajenizini, metal zonlanmasını ve kökenlerini izotop jeokimyası ve sıvı kapanım verileriyle saptanmıştır.

Davraz (2008) tarafından Uşak'taki termal suların hidrojeokimyasal ve hidrojeolojik araştırması yapılmış, O ve H izotop değerleriyle kökenlerini açıklamıştır.

Karaoğlu vd. (2010), Uşak-Güre havzasının Miyosen yaşlı volkano-sedimanter birimlerini yeniden revize etmişlerdir ve volkanik kayaçları $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ jeokronolojik verilerle yaşlandırmışlardır. Uşak-Güre havzasındaki volkanik kayaçların kökenini, magmaların karışmasını ve fraksiyonel kristalleşme işlemlerine kabuksal kirlenmenin rolünü incelemiştir. En genç radyometrik yaş Beydağı volkanitlerinden 12.15 ± 0.15 My ve en yaşlı da 17.1 ± 0.13 My olarak tespit edilmiştir.

1.3.2. Alterasyon ve kil (kaolen) ile ilgili çalışmalar

Köktuna (1972), Uşak kaolenitlerinin tabakalanma gösteren riyolitik tüflerin tektonik hareketler sonucu, fay ve çatlaklar boyunca gelen hidrotermal çözeltilerin etkisiyle kaolinizasyona uğradığını belirtmiş ve silisleşmiş kayaçları kaolinitli kayaçları örten silisifiye zon olarak adlandırmaktadır.

Seyhan (1972), Uşak-Karaçayır kaoleninin metamorfik şistler arasına girmiş oldukça dik eğimli bir dasit daykı ile ilgili olduğunu belirtmiştir.

Topluoğlu (1974), Eşme ilçesi yöresindeki Neojen çökellerinde, hammadde çalışmaları yapmış marnlı-killi birimlerden aldığı örneklerin kimyasal analizlerini yaptırmış ve çökellerin çimento yapımında kullanabilme olanaklarını araştırmıştır.

Karaağaç (1975), Uşak yöresindeki Neojen çökellerin seramik hammadde olanaklarını araştırmış, kaolen yönünden zengin alanların ön incelemesini yapmış ve kimyasal analiz sonuçları sunmuş, bölgenin feldispat ve dolomit yönünden zengin olmadığını belirtmiştir. Karaçayır kaolen sahasındaki kaolenleşmenin kökenini, oluşumunu ve potansiyelini ortaya koymuştur. Karaağaç vd. (1975), bir başka raporunda Uşak ili merkez olmak üzere Eşme-Gediz-Murat Dağı, Dumlupınar-Banaz-

Sivaslı-Ulubey dolaylarının endüstriyel hammadde açısından irdelemiş, ayrı ayrı sahaların kimyasal analizlerle ekonomik önemlerini ortaya koymuştur.

Topluoğlu (1976) Eşme (Uşak) Ulucak ve Güre dolaylarının çimento hammaddesi araştırması daha önceki çalışmanın devamı niteliğindedir. Burada Ulucak ve Güre kesimindeki marnlı, killi- marnlı ve kireçtaşları birimlerin kimyasal analizi yapılmış ve değerlendirilmiştir.

Türk (1976), Uşak'ta karofayans hammadde araştırmaları için Güre, Sivaslı ve Banaz ilçelerindeki plastik kil, kaolen ve feldispat sahalarını araştırmıştır. Güre-Mollamusa Köyü'nde ve Sivaslı- Sazak kesiminde gösel Neojen sedimanlar içerisinde kireçtaşı, marn ve kil seviyeleri tespit edilmiştir. Kaolen sahaları olarak Banaz Hallaçlar köyü kaolen zuhurunun yalnızca teknolojik testleri yapılmıştır.

Fujii vd. (1995), Karaçayır ve Hallaçlar kaolen sahasının mineralojik, morfolojik, jeokimyasal ve tektonik özellikleri ortaya koymuştur.

Başpınar (2006) Karaçayır-Eğlence (Uşak) kaolen yatağının jeolojik, mineralojik (XRD), jeokimyasal (tüm kayaç) ve teknolojik özelliklerini belirlemiştir.

Sayın (2007) Hisarcık (Emet-Kütahya) kaolen yataklarının genel olarak jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini ele alarak kökenlerini irdelemiştir.

Başaran (2009) Hallaçlar kaolinit yatağındaki kaolenleşmenin jeolojik ve petrografik çalışmalarla Yeniköy Formasyonuna ait kumtaşı-silttaşının ayrışması sonucu oluştuğunu belirtmiştir. Mineralojik (XRD, DTA-TG), mikromorfolojik (SEM), jeokimyasal (tüm kayaç) ve izotopik (tüm kayaçta O ve H) çalışmalarla Hallaçlar kaolinit yatağının jeolojik, mineralojik, jeokimyasal ve izotopik karakterizasyonunu ortaya koymuştur.

Kadir and Akbulut (2009) Afyonkarahisar'daki Erken Kambriyen yaşlı serisitik mika-klorit şist ve Neojen volkanitler içerisinde gelişen Taşoluk kaolinit yatağının mineralojisini, mikromorfolojisini, jeokimyasını ve kökenini ortaya koymuşlardır.

Kadir et al. (2011) Kütahya bölgesindeki (Hisarcık, Yüylük, Akçaalan, Yağmurlar) volkanitler içerisindeki Kütahya kaolinit, halloysit ve simektitlerinin mineralojisini, mikromorfolojisini, jeokimyasını ve izotopik özelliklerini irdeleyerek kökenlerini ortaya koymuşlardır.

BÖLÜM 2

YÖNTEMLER

2.1. Arazi Çalışmaları

Bölgenin jeoloji haritası (Konak, 2007) ve genelleştirilmiş stratigrafik kesitinden (Ercan vd., 1977) yararlanılarak jeolojik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada bölgenin jeolojisi Ercan vd., (1977)'den yararlanılarak kaolenleşmenin egemen olduğu birimler ve yan kayaçların (Paleozoyik yaşlı Eşme Formasyonu'na ait şistler, Miyosen yaşlı Dikendere ve Karaboldere volkanitlerine ait riyolit, dasit ve andezitler) litolojik, petrografik ve mineralojik verileri ışığında tekrar revize edilmiştir. Bu birimleri ve yan kayaçları temsil eden taze, kısmen altere ve altere birimlerden toplam 238 örnek alınmıştır. Bu sırada mineralojik zonlanmayı belirlemek amacıyla değişik litolojileri temsil eden örneklemeler yapılmıştır.

2.2. Mikroskop Çalışmaları

Çalışma alanındaki kayaç türlerini saptamak amacıyla 47 adet örneğin ince kesitleri Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (Ankara) laboratuvarlarında yaptırılmıştır. İnce kesit örnekleri Nikon Alphaphot-2 Pol marka polarizan mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Kayaç örnekleri içerisindeki mineraller, dokuları ve gelişen alterasyonlar tespit edilmiştir.

Kaolen sahalarından killi örneklerin demir oksitçe zengin kısımlardan 13 adet parlak kesit Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (Ankara) laboratuvarlarında yaptırılmıştır ve örnekler Leitz Laborlux 12 marka üstten aydınlatmalı mikroskop ile incelenmiş ve cevher mineralleri tespit edilmiştir.

2.3. X Işınları Difraktometre (XRD) Çalışmaları

Karaçayır ve Hallaçlar sahalarından alınan toplam 81 kayaç ve kil örneğinin, mineralojik açıdan irdelenmesi için X-ışınları difraktometre (XRD) analizleri MTA Genel Müdürlüğü'nde (Ankara) Rigaku-Geigerflex marka cihaz ile yapılmıştır. XRD analizlerinde $CuK\alpha$ radyasyonu ve $1^\circ/dk.$ tarama hızı kullanılmıştır. Tüm kayaç örneklerinin tozlarından normal ve detay çekim yapılmıştır. Kil fraksiyonu ($<2 \mu m$) sedimentasyonla, ardından süspansiyonun saf suda 1 gece bekletilip santrifüjlenmesiyle elde edilmiştir. Kil partikülleri yaklaşık 15 dk ultrasonik banyo ile ayrılmıştır. Detay çekimlerde yönlendirilmiş kil örneklerinin havada kurutulmuş, etilen glikolle $60^\circ C$ de 2 saat çözdürülmüş, $350^\circ C$ ve $550^\circ C$ de 2 saat ısı altında tutulmuş örneklerin çekimleri yapılmıştır.

2.4. Diferansiyel Termal Analizi-Termal Gravimetri (DTA-TG) Analizi

Saflaştırılarak zenginleştirilen kil fraksiyonlarının termal davranışlarını belirlemek amacıyla 8 adet örneğin Diferansiyel Termal Analiz-Termal Gravimetri (DTA-TG) analizleri MTA Genel Müdürlüğü (Ankara)'nde DTA-TG Rigaku TAS 100

E marka cihaz ile yaptırılmıştır. DTA-TG eğrileri, 10 mg toz kil örneğinin Pt örnek tutucuda ortalama ısıtma oranı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}^{-1}$ olarak alumina referansı ile elde edilmiştir.

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Çalışmaları

Kilce zengin tüm kayaç örneklerinin morfolojik özelliklerini belirlemek için 17 adet örneğin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nde JEOL JSM 84A-EDX marka cihaz ile yapılmıştır. Her bir kayaç örneğinin taze kırık yüzeyi çift yüzlü alüminyum örnek tutucuya konarak üzeri Giko iyon kaplayıcıyla ince bir film (350 \AA) halindeki altınla kaplanmıştır. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi için 5 örnek Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği bölümünde JEOL JEM-21007 marka cihaz ile yapılmıştır. TEM analizi için $<2 \mu\text{m}$ kil örnekleri, etil alkolde 30 dakika süspansiyona alınıp, karıştırılmış ve 5 dk beklendikten sonra üstte kalan kil fraksiyonlarından karbon kaplamalı bakır ağ üzerine birkaç damla damlatılarak oda sıcaklığında kurutularak analiz edilmiştir.

2.6. FT-IR Spektroskopisi Analizi

FT-IR spektroskopisi analizi için 8 adet kilce zengin örnek öğütülüp, saf suda bekletilip, santrifüjlenerek 90°C lik etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan örnekler KBr disk tekniği kullanılarak ($\sim 1 \text{ mg}$ kil örneği ile $\sim 200 \text{ mg}$ KBr karıştırılarak) peletler hazırlanmıştır. Bu disklerin infrared spektrumları Ortadoğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Fizik Bölümü'nde bulunan PerkinElmer 100 FT-IR spektrofotometresi ile $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Bu yöntemle absorpsiyon bantlarına bakılarak kil minerallerinin cinsinin, kristalinitesinin belirlenmesi ve kristal kafes yapısındaki düzensizlikleri tespit etmek amaçlanmaktadır.

2.7. ⁵⁷Fe Mössbauer Spektroskopisi Analizi

Saflaştırılan 5 adet kil örneğinin Mössbauer spektrumları Kırıkkale Üniversitesi Fizik bölümünde killerin kafes yapısındaki demirin cinsini tayin etmek için Wissel marka Mössbauer spektroskopisi ile Rodyum matrisi içinde 50 mCi'lik ⁵⁷Co kaynağı kullanılarak oda sıcaklığında (300 K) elde edilmiştir. Mössbauer analizinin temel prensibi, kristal örgü içerisindeki bir çekirdek tarafından enerji kaybı olmaksızın γ fotonu yayınlanması ve soğurulması, böylece rezonans soğurmasının kolaylıkla gözlenebilmesidir. Analizi yapmak için radyoaktif bir kaynak, bir soğurucu, bir γ sayıcısı, bir tek kanal diskriminatörü ve birçok kanal analizörü gereklidir. Gama kaynağı olarak ⁵⁷Fe izotopu seçilmiştir (Özaydın, 2008).

2.8. Kimyasal Analizler

Seçilen 56 tüm kayaç ve 7 saflaştırılmış kaolinit, simektit örneklerinin major oksitler için ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) iz ve nadir toprak elementler için ise ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) yöntemi kullanılarak Acme Analytical Laboratories Ltd.'de (Kanada) yapılmıştır.

Kütle kazanç ve kayıplarını belirlemek için MacLean and Kranidiotis (1987) metodu kullanılmıştır. Bu hesaplamalarda hareketsiz bir element olan Zr kullanılmıştır. Bütün örnekler alterasyon derecesine göre sınıflandırılmış ve başlangıçta ortalama 100 g taze susuz örnek kütlesi kullanılarak kütle kazanç ve kayıpları hesaplanmıştır. SiO₂ için yapılan hesaplamada kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir (MacLean and Kranidiotis, 1987).

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{\text{SiO}_2 (\% \text{ ağırlık})_{\text{Altere kayaç}}}{\text{Zr (ppm)}_{\text{Altere kayaç}}} \times \text{Zr (ppm-taze kayaç)}$$

Kütle kazanç ve kayıpları yukarıda kullanılan formülde bulunan sonuçtan taze örneklerin değerlerinin çıkarılmasıyla elde edilmektedir.

<2µm saf kaolinit örnekleri, kaolinitçe zengin örneklerin sedimentasyon yöntemi ile elde edilerek ve XRD ile teyit edilerek elde edilmiştir. Kaolinitin yapısal formülü $O_{10}(OH)_8$ baz alınarak hesaplanmıştır. Kullanılan kabullenmeler: Tetrahedral alanlar Si ve Al ile dolmuştur ve toplamı 4 tür; kalan Al oktahedral alana aktarılmıştır. Bütün demir ferriktir ve bütün Mn ve Ti oktahedral alana aktarılmıştır. Ca, Na, K ve P değiştirilebilir tabaka içi katyonlardır.

Saf kil minerallerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise kimyasal ayrışma indeksi (CIA)'dir. Kimyasal ayrışma indeksi, mol cinsinden alınan major elementler kullanılarak, aşağıdaki formül ile hesaplanır (Nesbitt ve Young, 1982, 1984:

$$CIA = [(Al_2O_3) / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$$

(CaO* : Silikat minerallerinin CaO içeriği).

Oksitlerden Al_2O_3 hareketsiz, Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} hareketli katyonlardır.

2.9. Duraylı İzotop Analizleri (O, H ve S)

Saflaştırılan 10 adet kaolinit ve simektit örneklerinin O ve H izotopları stereo mikroskopta ayıklanan 1 adet pirit, 1 adet kalkopirit ve 2 adet jips örneklerinin, S izotop örnekleri Kanada'daki Activation Laboratories Ltd. (Actlabs)' de yapılmıştır. H izotop analizlerinde izotop oran kütle spektrometresi kullanılarak, V-SMOW (standart ortalama okyanus suyu) standartı binde cinsinden sunulmuştur. δD değeri, NSB-30 biyotit standartı için ‰ -65 olarak kullanılmıştır. O izotop analizleri için izotop kütle spektrometresi Clayton and Mayeda (1963) prodesürleri kullanılmıştır. Standart delta notasyonu, V-SMOW'dan binde olarak rapor edilmiştir.

S izotopunda referans olarak bir FES minerali olarak Canyon Diablo Troilit meteoriti (CDT) kullanılmıştır. Sülfatlar doğrudan yakma, sülfidler ise bakır oksitle yakma yöntemi ile SO_2 gazına çevrilmiştir. Vakumlanmış SO_2 doğrudan VG 602 model izotop oran tipi ve gaz kaynaklı kütle spektroskopisi ile analiz edilmiştir (Ueda & Krouse, 1986). Bu mineraller $950^\circ C$ sıcaklıkta 7 dakika cam tüp içinde Cu_2O ile

kavrularak yapılarında bulunan kükürt, SO₂ gazı haline dönüştürülmüştür. ³⁴S izotopları için inter labaratuvar karşılaştırılması BaSO₄ kullanılarak sağlanan referansı ile başlangıçta ve her örnek setinin bitiminde normalize edilerek yapılmıştır. Kükürt izotop analiz sonuçları Canyon Diablo Troilit Meteoritinin (CDT) izotopsal bileşimi ile karşılaştırılarak verilmekte olup, bu çalışmada da analiz sonuçları $\delta^{34}\text{S}$ değerleri şeklinde ifade edilmiş ve tekrarlanmış analiz sonuçlarında hata payının ± 0.2 ‰ den daha az olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 3

JEOLOJİ

3.1. Bölgesel Jeoloji

Çalışma alanının temelini Menderes kristalen masifinin metamorfiteeri oluşturmaktadır. Paleozoyik yaşlı Güneyköyü Formasyonu, granitik gnayslardan oluşmaktadır ve Menderes masifinin çekirdeğini oluşturmaktadır. Eşme Formasyonu, altta gözlü gnayslar, üste doğru ince taneli gnayslar, mikaşist, amfibol şist, klorit şist gibi üst kısımlarda ince mermer bantları içeren Menderes masifinin çekirdeğinin örtü şistleri olarak adlandırılan şistler yer almaktadır. Dolomitik mermerlerden oluşan Musadağı mermerleri, örtü şistleri üzerinde uyumlu olarak yer almaktadır (Ercan vd., 1977) (Şekil 3.1 ve 3.2).

Musadağı mermerleri üzerinde uyumsuz olarak yer alan Kızılcasöğüt Formasyonu dolomitik kireçtaşlarından oluşmaktadır. Alt seviyelerinde düşey ve yanal geçişli olarak metafiliş ve şistler bulunmaktadır. Mikrofosillerden elde edilen verilere dayanarak, yaşlı Orta-Geç Jura olarak belirlenmiştir (Bingöl, 1977). Bu birimin

üzerinde Geç Kretase yaşlı Vezirler Melanjı yer alır. Ofiyolitli melanj, çeşitli boyutlarda ultramafit, radyolarit, çörtlü kireçtaşı, çamurtaşı, spilit-tüf, mermer gibi değişik litolojilerden oluşmaktadır.

Bölgede Miyosen, Yeniköy Formasyonu, Dikendere Volkanitleri, Küçükderbent Formasyonu ve Karaboldere Volkanitleri ile temsil edilmekte olup bu birimler Hacibekir grubu olarak adlandırılmıştır. Konglomera, kumtaşı, kiltası, killi ve kumlu kireçtaşı-marn ve tüfit aralanması gösteren Yeniköy Formasyonu akarsu ortamında çökelmiştir. Fosillerden yaşlı Geç Miyosen-Pliyosen olarak belirlenmiştir. Yer yer zengin killi düzeyler içerir. Yeniköy Formasyonu içindeki Dikendere Volkanitleri; riyolit, riyodasit, dasit ve tüflerden oluşmaktadır. Bingöl (1977) K-Ar metoduyla yaşını 16-20 milyon yıl (Orta Miyosen) olarak saptamıştır. Yeniköy Formasyonu üzerinde uyumlu olarak görülen ve kumtaşı, kiltası, tüfit ve marnlı kireçtaşı aralanmasından oluşan Küçükderbent Formasyonu yer yer bitümlü şeyl düzeyleri ve jips mercikleri içermektedir. Yaşlı Geç Miyosen olarak belirlenmiştir. Karaboldere Volkanitleri riyodasit, trakit, trakiandezit, andezit, tefrit gibi çeşitli lav, tüf ve aglomeralardan oluşmuştur. Karaboldere Volkanitleri ile bölgede Miyosen sona ermektedir

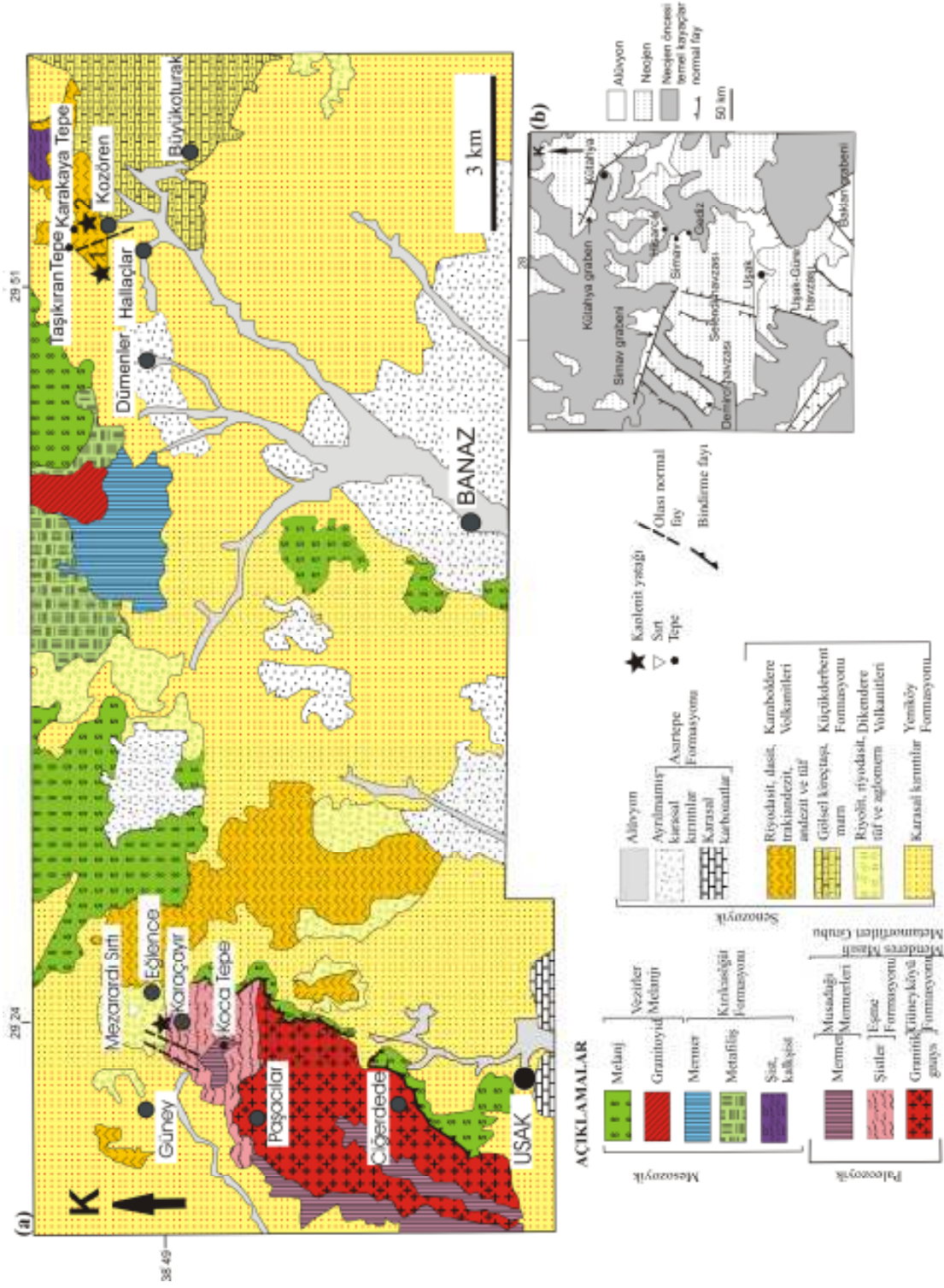
Çalışma alanındaki Pliyosen birimleri gözlenmemektedir.

Bölgede Kuvaterner, Asartepe Formasyonu ile travertenler, taraçalar, birikinti konileri, yamaç molozları ve alüvyonlarla temsil edilmektedir (Ercan vd., 1977).

Çalışma alanındaki kaolenleşmenin kökeni volkanitlerden Erken Miyosen'de klastik sedimentlerle yer yer girik olarak sahaya riyolit ve dasitler yerleşmiştir. Erken Miyosen sonrası ve sonunda traki-andezit ve andezit volkanizması oluşmuş, en son olarak Geç Pliyosen'de bazalt volkanizması sonucu bazalt akıntıları ve volkan konileri ortaya çıkmıştır (Karaağaç vd., 1975; Ercan vd., 1979). Eosen'den Oligo-Miyosen'e kadar olan zamandaki volkanik kayalar, Batı Anadolu volkanizmasının ilk evresidir ve metasomatizmalanmış yarı-kıtasal litosferik mantonun Anadolu plakası altına dalması sonucu erimesiyle oluşmuşlardır (Yılmaz, 1990; Güleç, 1991; Aldanmaz et al., 2000; Innocenti et al., 2005; Ersoy et al., 2008; Helvacı et al., 2009). Geç Miyosen

volkanizması da litosferik manto kaynaklı orojenik veya orojenik sonrası açılmayla eklenen magma ve plaka içi okyanus adası bazaltı (OIB) tipi alkali magma arasındaki geçişi ifade eder (Innocenti et al., 2005).

Uşak'ın içinde bulunduğu Batı Anadolu Orta Miyosen boyunca graben sistemiyle ilişkili KB-GD yönlü sıkışma sonucu oluşan normal faylar gibi tektonik aktivitelerin etkisinde kalmıştır (Ercan et al., 1978). Uşak bölgesinde yaygın olarak gözlenen jeotermal sular ve alterasyon bu fay ve kırıklara bağlı olarak gelişmektedir. (Şener & Gevrek, 2000, Davraz, 2008). Aynı zamanda son yıllardaki çalışmalarda bölgedeki altın yatakları, Cu-Zn-Pb, Hg-Sb, Fe-Mn oluşumları ve epitermal sistemlerin tektonik rejimle ilişkili olduğu saptanmıştır (Başarı, 1982; Özgür, 2003; Yiğit, 2006).



Şekil 3.1.(a) Çalışma alanının jeolojisi haritası (Konaç, 2007);(b) Uşak ve çevresinin tektonik haritası (Çiftçi and Bozkurt, 2009).

ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	GRUP	FORMASYON ÜYE	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR	
SENOZOYİK	KUVATERNER			Asartepe	0-30		Allüvyon	
					200		Ayrılmama karasal kırıntılar	
							Karasal karbonatlar	
	TERSİYER	NEOJEN	MİYOSEN	Hacıbekir Grubu	Karaboldere volkanikleri			Kaolinleşmenin egemen olduğu riyodasit, daşit, tuf trakiandesit, andesit
					Küçükderbent	50		Göbeşli kireçtaşı
					Yeniköy	1600		Kaolinleşmenin egemen olduğu riyolit, riyodasit, tuf ve aglomera
					Dikendere volkanikleri			Karasal kırıntılar (konglomera, kumtaşı, marn, kilt taşı)
	MESOZOYİK	KRETASE	Üst		Vezirler melanjı	1		Melanj (Peridotit, radyolit vs.) Granitoid
		JURA			Kızılcasöğüt	1		Dolomitik kireçtaşı Metaflis Sist kalsist
	PALEOZOYİK	Perm-Triyas		Menileas masifli metamorfikleri	Musadağı mermerleri	1		Mermer
Eşme					1		Kaolinleşmenin ve illitleşmenin egemen olduğu gnays-mika şist, klorit şist, amfibolit şist	
Güneyköyü					1		Granitik gnays	

Şekil 3.2. Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesiti (Ercan vd., 1977).

Geç Miyosen-Pliyosen döneminde Batı Anadolu, doğrultu atımlı bileşenler ve düşük açılı normal faylar ile D-B uzanımlı bir kabuksal gerilmeye ve litosferik incelmeye maruz kalmıştır (Angelier et al., 1981; Eyidoğan and Jackson, 1985; Şengör et al., 1985; Aldanmaz et al., 2000). Batı Anadolu'nun Kuvaterner'deki gerilme rejimine bağlı olarak KKD-GGB ve KD-GB yönlü normal faylar gelişmiştir (Zanchi and Angelier, 1993).

Karaçayır kaolen yatağının çevresinde gelişen normal faylar şistlerin sınırları boyunca veya volkanik birimlerin içinde yer almaktadır (Başpınar, 2006). Muratdağı çevresindeki şistler içinde KB-GD yönündeki sıkışma kuvvetlerinin etkisiyle ters faylar ve ofiyolitli birimlerin yerleşimini sağlayan bindirme fayları tespit edilmiştir (Caran, 1999).

3.2. Lokal Jeoloji

3.2.1. Karaçayır kaolinit sahası

Karaçayır kaolinit sahası, Paleozoyik yaşlı Eşme Formasyonu'na ait metamorfitletler, Miyosen yaşlı riyolit, riyodasit, dasit lav ve tüflerden oluşan Dikendere Volkanitleri içinde Uşak ilinin 25 km kuzeyinde, Paşacılar Köyü'ne bağlı Karaçayır Mahallesi'nin kuzeyinde 64 km² lik bir alanı kapsamaktadır. Kaolinit yatağı doğu-batı doğrultulu olup, uzanımı 50 m kalınlıkta, mostrada yaklaşık doğrultusu boyunca 55 m. ve derine doğru da 80 m kalınlıkta gözlenmektedir. Kaolinit beyaz renktedir. Kaolenleşmeyi, silisleşmeyi, yapıyı ve rezervi kontrol eden faylar Neojen ve sonrasında iki evrede gelişmiştir. Önce gelişen güneybatı-kuzeydoğu doğrultulu normal faylarla birlikte silisleşmeler oluşmuştur. Daha sonra kuzey-güney doğrultulu faylar gelişmiştir. Kaolinit güneyde ve doğuda faylarla sınırlanmıştır (Karaağaç, 1975). Kaolinit ocağın merkezinde baskın kil mineralidir ancak buna üst seviyelere doğru simektit ve illit eşlik etmektedir. Kaolinite kuvars, feldispat ve dolomit aksesuar olarak kalsit ve demir oksit eşlik etmektedir. Ocağın mineralojik olarak altı zona ayrılmıştır: Temel kayaçlar (altere şistler), volkanik zon, silisifiye kaolinit zonu, illitik ve simektitik zon, demir oksitli zon,

silisli ve demir oksitli zon (Şekil 3.3). Ocağın orta kesiminde beyaz renkli silisifiye kaolinit yatağı yanal ve dikey yönde altere tüflere geçiş göstermekte olup demir oksitli birimlerle örtülmektedir. Yanal yönde kaolinitleşen Dikendere Volkanitlerinin silisleşmiş riyoitleri yer almaktadır. Üst kodlarda illitik bir seviye, onun üzerinde demir oksitli zon ve daha üst seviyede silisli ve demir oksitli zon bulunmaktadır. Yatağın KD kesiminde yanal geçişle temel kayalardan metamorfizmler yer almakta, talk şistler içinde pirit oluşumları gözlenmektedir. Güney batı kesiminde ise muskovit şistler yer almaktadır. Hidrotermal alterasyonu gösteren demir oksitleşme ve silisleşme Karaçayır kaolinit ocağında yaygın olarak gözlenmektedir. Kaolenleşme yanal ve düşey yönde azalmaktadır. Silisleşme ve demir oksitleşme Karaçayır kaolinit yatağında genel olarak yaygındır.



Şekil 3.3. Karaçayır kaolinit ocağında mineralojik zonlanmasından bir görünüm.

Silisifiye Kaolinit Zonu: Ocağın merkezinde yer alan silisifiye kaolinit zonu, grimsi-beyaz, orta sert, 25 m kalınlıkta, üst kısımlara doğru yer yer demir oksit boyamaları içermektedir (Şekil 3.4a). Kenarlara doğru alterasyon azalmakta, Eşme Formasyonu'na ait metamorfizmlere geçilmektedir. Volkanik zonla grift bir ilişki içindedir. Üst kodunda merceksi şekilde sokulan illitik ve simektitik zona geçilir.

Temel kayalar: Ocağın KD ve GB kenarında, Eşme Formasyonu'na ait talk şist, glokofan şist, klorit şist ve muskovit şist bulunmaktadır. Talk şistler yeşilimsi, kaygan olup şistozite göstermekte, üzerinde ve ara seviyelerinde piritleşme ve demir oksitleşme

görülmektedir. Glokofan şistler koyu mavi renkli ve orta sertliktedir. Klorit şistler yeşil renklidir. Metamorfitletler kısmen veya tamamen altere olmuşlardır (Şekil 3.4b,c).

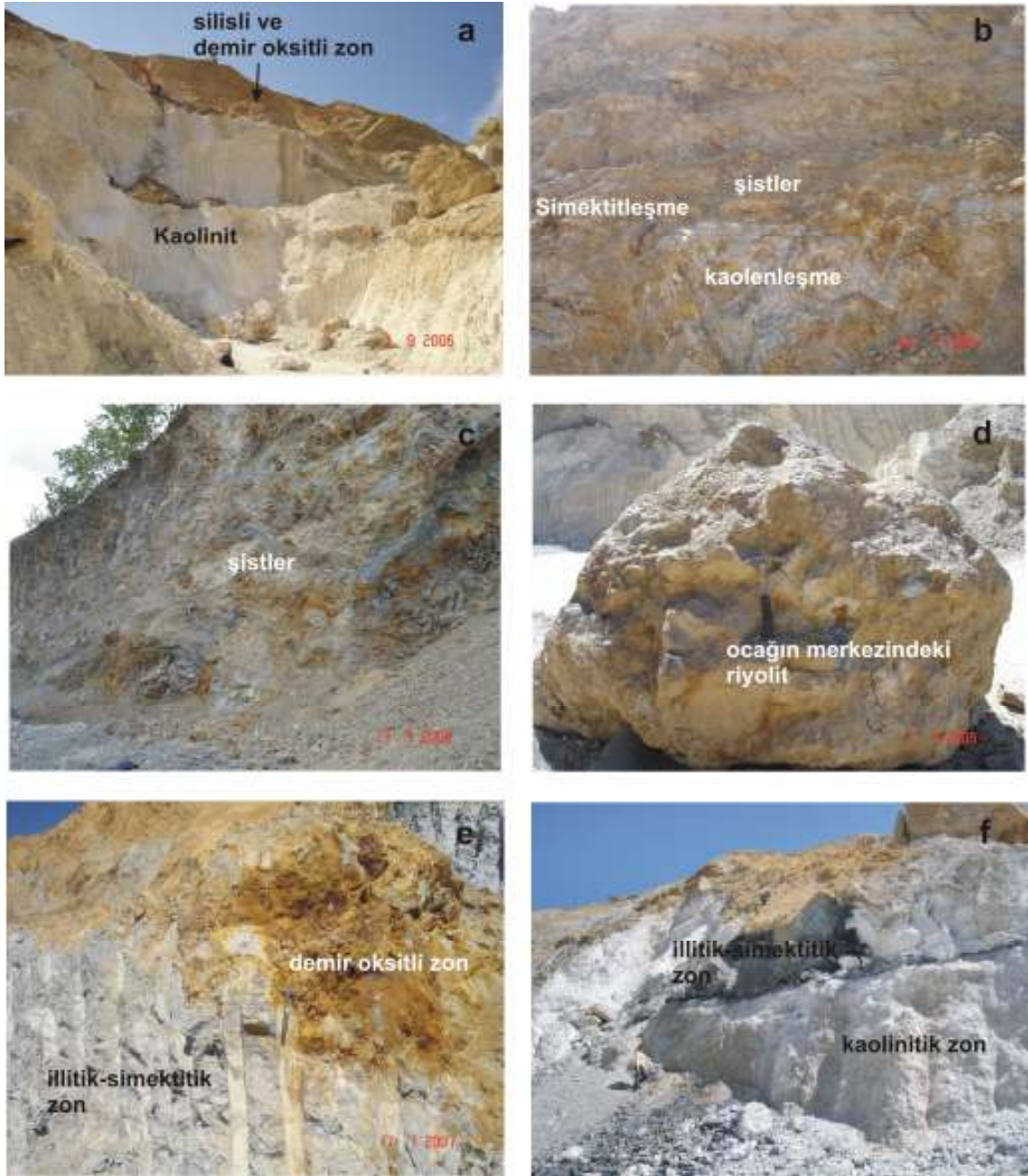
Volkanik Zon: Dikendere Volkanitlerine ait riyolit ve tüfler koyu gri ve krem renkli, oldukça sert, silisifiye, 2 m kalınlıkta, bloklar şeklinde yer almaktadır (Şekil 3.4d). Silisifiye kaolinit zonu ile geçişli bir dokanak halindedir.

İllitik - Simektitik Zon: Mercek şekilli illitik-simektitik zon açık gri renkli ve çok yumuşaktır (Şekil 3.4e,f). Gri renkli, kolay dağılan, plastik kil özelliği gösterir. Kenarlara doğru kalınlığı azalmakta ve kamalanmaktadır. (14-25 m). Üst seviyesinde demir oksitli zona tedrici geçiş göstermekte ve demir oksitli zonla ardanmalı olarak yer almaktadır.

Demir Oksitli Zon: İllitik ve simektitik zonun üzerinde sarımsı-kahve renkli, oldukça altere, silis laminalı demir oksitli zon bulunmaktadır (Şekil 4.3e). Jips kristalleri demir oksit zonu içinde bulunmaktadır. İllitik ve simektitik zonla ardanmalı ve tedrici geçişlidir. Yanal yönde de demir oksitleşmeler görülmektedir. (40 cm -2 m kalınlıkta).

Silisli ve Demir Oksitli Zon: Ocağın en üst kesiminde kalınlıkları yaklaşık 5 m olan koyu kahverengi renkli, sert, silisli ve demir oksitli seviyeler halinde görülmektedir (Şekil 4.3a).

Dolomitik zon: Silisleşmiş ve demir oksitleşmiş birimin içinde 8-11 m kalınlıkta grift halde gözlenmektedir.



Şekil 3.4. Karacayır kaolinit yatağı. a) Yatağın merkezinde volkanitlerden türeyen kaolinit ve en üst seviyede silisli ve demir oksitli zon, b) Şistlerdeki kaolenleşme ve simektileşme, c) Talk şist ve glokofan şistlerin genel görüntüsü, d) Yatağın merkezindeki riyolitler, e) Üst seviyelerde illitik-simektitik zon ve demir oksitli zonun ilişkisi, f) Beyaz renkli kaolinit zonu ve gri renkli illitik-simektitik zon.

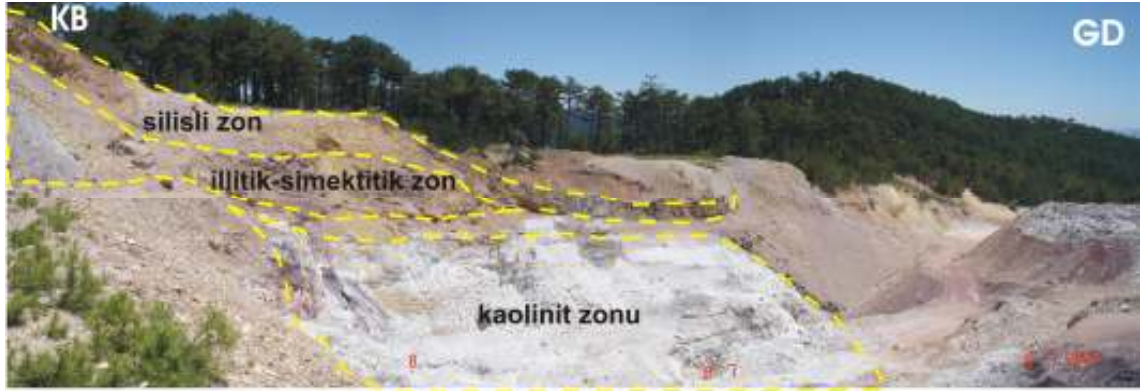
3.2.2. Hallaçlar kaolinit yatağı

Hallaçlar kaolinit yatağı, Uşak ili Banaz ilçesine bağlı Hallaçlar Köyü'nün 3.5 km. kuzeybatısında Çakmak alanı mevkiinde Karaboldere volkanitlerine ait dasit ve andezitler içinde yer almaktadır. Grimsi-beyaz renkli bu kaolinit yatağı yaklaşık doğu-batı doğrultuludur. Yatağın genişliği 120 m, uzunluğu 250 m ve kalınlığı ise 40 m dir.

Ocağın merkezinde ve alt kısımlarında grimsi-beyaz renkli, sert, laminalı, konkoidal kırılmalı, yer yer silis bantları içeren, yaklaşık 5m kalınlıkta kaolinitli zon yer almaktadır (Şekil 3.5, 3.6a, b). Grimsi-beyaz renkli, silisleşmiş kaolinit mercekleri, kuvars ve demir oksit/hidroksit tarafından doldurulmuş mikro çatlaklar ve damarlar tarafından kesilmektedir. Üstüne gri renkli, pekişmemiş veya zayıf pekişmiş yarı altere volkanik zon gelmektedir. İçerisinde demir oksitçe zengin silisli seviyeler mevcuttur. Silisli seviyelerin üstünü Karaboldere volkanitlerine ait koyu gri renkli, oldukça sert, silisleşmiş dasitler örtmektedir (Şekil 3.6c). Silisleşmiş dasitlerin üst seviyelerinde özşekilli kuvars kristalleri gözlenmektedir. Üst seviyelere doğru kaolenleşme etkisini yitirir.

Silisleşmiş riyolitlerin üstüne yaklaşık 1.5 m kalınlıkta demir oksitli ve karbonatlı zon gelmektedir. Sahanın genelinde limonitleşme egemendir. Yanlara doğru da bu limonitli zon gözlenmektedir. Limonitli zonun içinde kama şeklinde sokulmuş ince bir seviye halinde (1-1.5m) yeşilimsi-gri renkli illitik-simektitik seviye bulunmaktadır (Şekil 3.6d). Üstüne morumsu renkli, altere kil seviyesi gelmektedir.

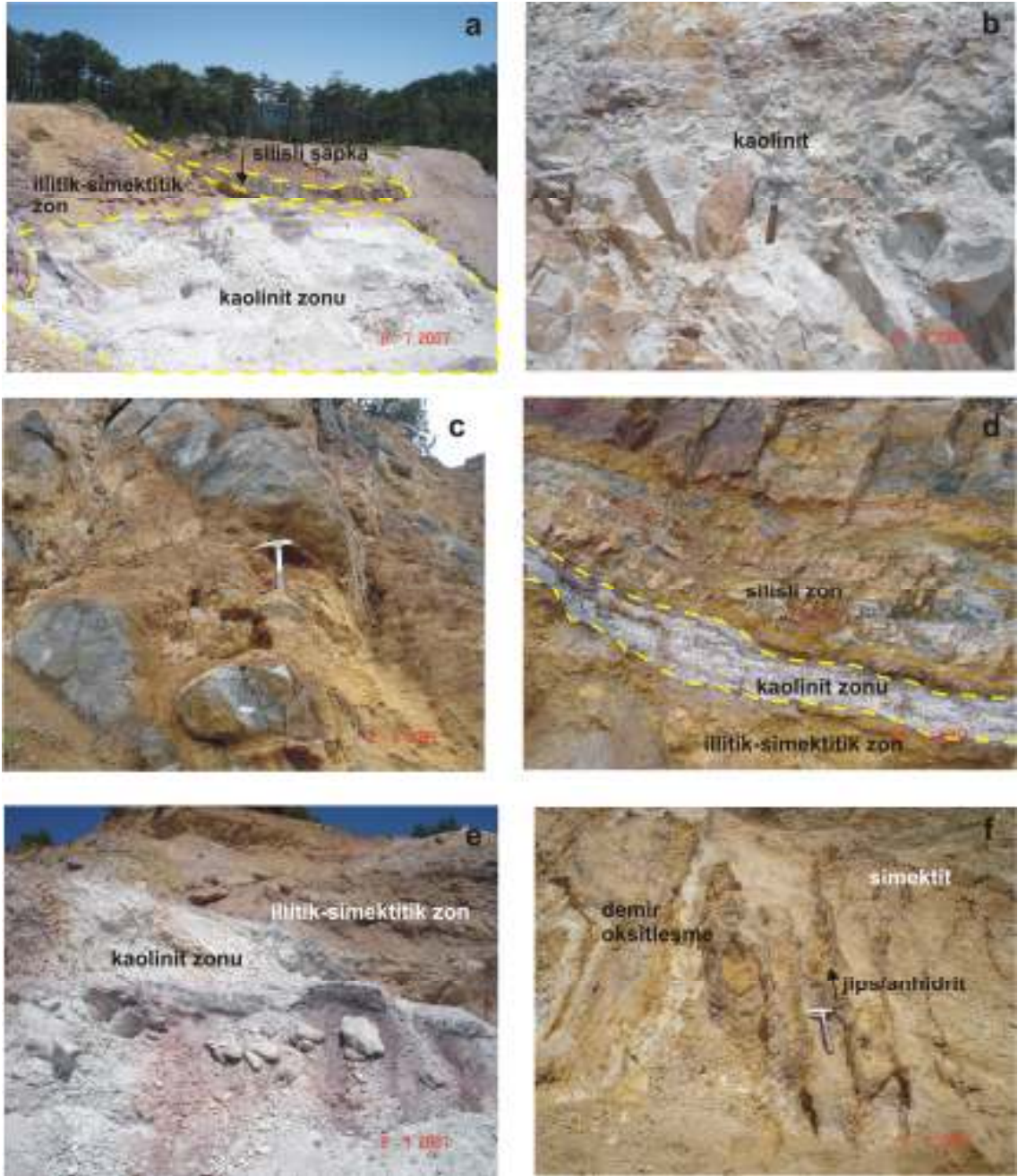
Mor renkli altere kil seviyesinin üstüne grimsi-beyaz renkli, altere silisli kaolinitik seviye yer alır (Şekil 3.6e). Silisli kaolinitik seviye, kuvars ve demiroksit/hidroksitle dolmuş mikro çatlaklar ve damarlar tarafından kesilmekte ve morumsu renkli altere kil seviyesi tarafından örtülmektedir. En üstte silisli bir seviye yer almaktadır (Şekil 3.6a, c). Bu seviye oldukça sert, gri-siyahımsı renkli, kahverengi bantlı, alt dokanakları demir oksitleşmiş, üst tarafı limonitleşmiştir. Hallaçlar kaolinit yatağı, birkaç düzensiz silis merceği içermektedir ve altere volkanitlerle ardalıdır. Simektit ve kaolinitçe zengin alterasyon Hallaçlar çevresinde yaygındır.



Şekil 3.5. Hallaçlar kaolinit ocağında mineralojik zonlanmanın görünümü.

3.2.3. Kozören kil sahası

Hallaçlar kaolinit yatağının 1.3 km güneydoğusunda yer almaktadır. Altere olmuş dasitik ve andezitik tüflerin üzeri demir oksit seviyesi ile üzerlenmiştir. Dike yakın konumda kırıkları dolduran 1-4 mm çapında jips/anhidrit kristallerinin gelişimi görülmektedir. (Şekil 3.5f). Bu da hidrotermal aktiviteyi takip eden evre içinde oluştuğunu göstermektedir. Kırmızımsı-koyu kahverengi renkli demir oksit oluşumları görülmektedir (Şekil 3.6f). Yanal yönde gittiğimizde alterasyonun etkisinin giderek azalarak taze andezitlere geçiş gösterdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 3.6. Hallaçlar kaolinit ocağında: a) Kaolinit zon, illitik-simektitik zon ve silisli şapka ilişkisi, b) Ocağın en alt seviyesindeki kaolinit, c) Ocağın çevresindeki dasitler, d) Üst seviyelerdeki illitik-simektitik zon, ince bir seviye halinde kaolinit zonu, en üstte silisli zon, e) Kaolinit zonu ve illitik-simektitik zonun ilişkisi, f) Kozören kil sahasındaki jips/anhidrit, simektit oluşumları ve kahverengi renkli demir oksitleşmeler.

BÖLÜM 4

ANALİZ SONUÇLARI

4.1. Petrografik İncelemeler

4.1.1. Karaçayır kaolinit ocağı çevre kayaçları

Karaçayır kaolinit sahası kayaçları, polarizan mikroskoptaki mineralojik bileşimleri ve dokusal özelliklerine göre silisleşmiş riyolit, andezit, talkşist, muskovit şist, klorit şist, glokofan şist ve dolomit olarak tanımlanmıştır.

Andezitlerde plajiyoklaz, kuvars, biyotit, hornblend ve az miktarda sanidin mineralleri gözlenmektedir (Şekil 4.1a). Feldispatların iç kısımlarında killeşme, biyotit ve hornblendlerde opasitleşme, hamurda killeşme ve karbonatlaşma tespit edilmiştir (Şekil 4.1b)..

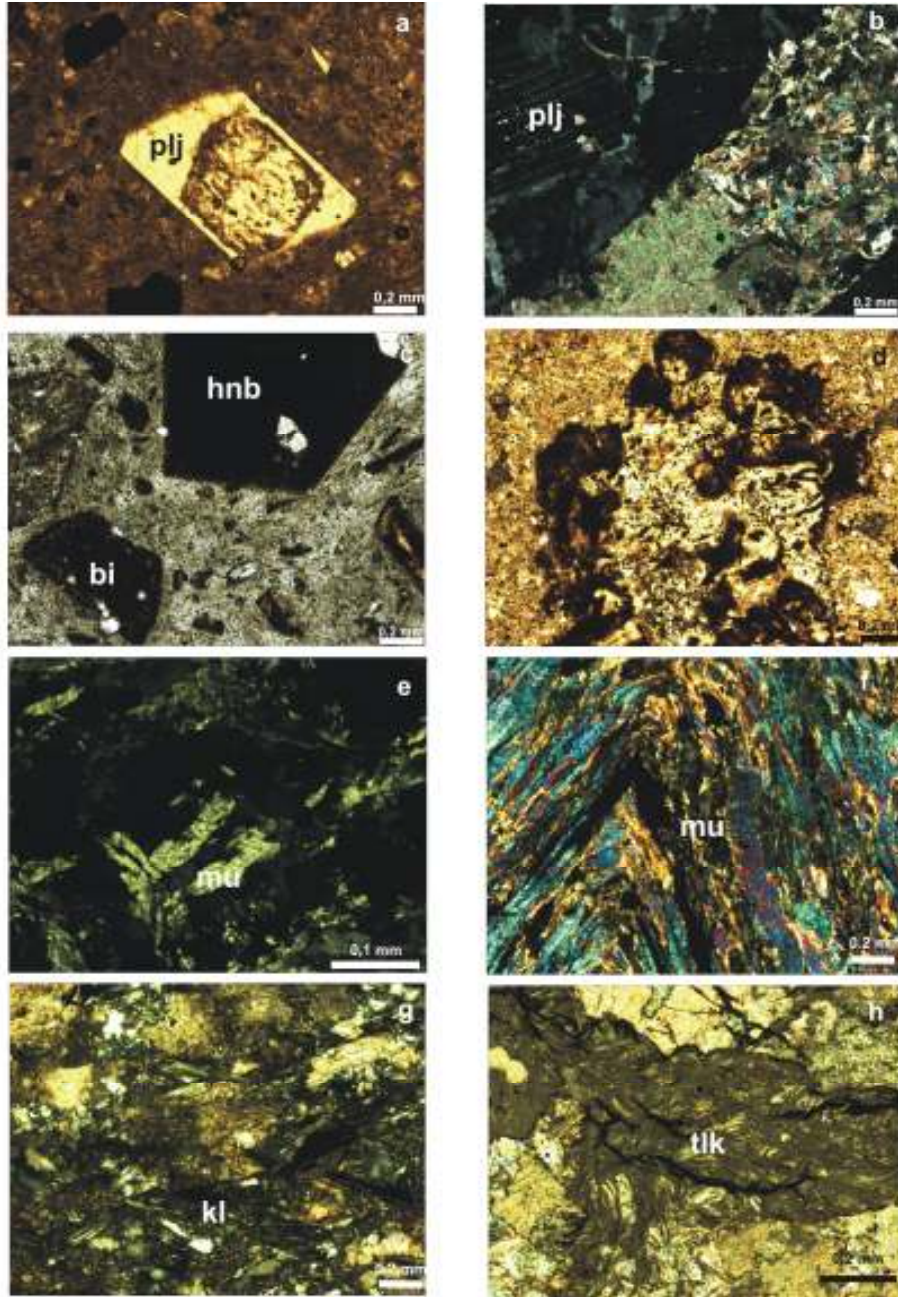
Volkanik zona ait silisleşmiş riyolitler, koyu gri renkte, incekesitinde kuvars, sanidin, plajiyoklaz, biyotit, hornblend, tridimit ve apatit mineral bileşimine sahip olup, hipokristalin porfirik doku gösterirler. Kuvars kristalleri genelde yarı özşekilli, kemirilmiş, 0.02-0.05 mm. arasında değişen boyuttur. Sanidin mineralleri yer yer kemirilmiş, kenarlarından itibaren killeşmiş, içleri serisitleşmiş ve karsbad ikizlenmesi göstermektedir. Oligoklaz türündeki 1-3.5 mm arasında değişen boyutlardaki plajiyoklaz minerallerinin üzerlerinde aşınma ve dal şeklinde killeşmeler belirlenmiştir. Yarı özşekilli, 0.001-1.1 mm boyutundaki biyotit mineralleri bazen kenarlarından bazen tamamen opasitleşmiş olarak görülmektedir(Şekil 4.1c). Yeşil renkli, altıgen şekilli hornblendlerde bozunmadan dolayı dilinim gözlenmiyor. Psödoheksagonal şekilli tridimit kristalleri 0.11 mm boyutundadır. Kırmızımsı-kahve renkli opak mineraller yaygın olarak bulunmaktadır. Devitrifiye olmuş volkan camı parçaları kesit içinde

dağınık haldedir. Oksitleşme bazen bir damar boyunca bazen de dağınık olarak yer almaktadır (Şekil 4.1d).

Muskovit şistler lepidoblastik doku göstermekte olup, muskovit, kuvars ve az oranda alkali feldispattan oluşmaktadır. Demir oksitleşme, opasitleşme, serisitleşme ve killeşme (kaolenleşme, illitleşme) kesitin bir tarafında yaygın olarak gözlenmektedir. Killeşen muskovit mineralleri çift nikolde grimsi-beyaz renkte görülmektedir (Şekil 4.1e). Tektonizmanın etkisiyle bükülmüş ve kırılmış muskovit mineralleri yönlenme göstermektedirler (Şekil 4.1f).

Klorit şistler klorit, kuvars, plajiyoklaz (oligoklaz), diyopsit ve karbonat minerallerinden oluşmaktadır ve lepidoblastik doku gösterirler (Şekil 4.1g). Killeşme klorit ve plajiyoklaztan itibaren oluşmaktadır. Mikroçatlaklar demir oksit ve mikritik kalsit tarafından dolmuştur.

Talk şistler talk, antigorit, feldispat, kuvars ve kalsit minerallerinden oluşmaktadır (Şekil 4.1h). Feldispatlar killeşmiş ve karbonatlaşmıştır. Talk mineralleri antigoritten itibaren oluşmuşlardır ve opasitleşme antigoritin çevresinde görülmektedir.



Şekil 4.1. Karaçayır kaolinit yatağı çevre kayalarına ait incekesit görüntüleri a) Andezit örneğinde plajiyoklazlarda killeşme (tek nikol; Örn. Nu., EG1-1), b) Andezit örneğinde feldispatta serisitleşme, karbonatlaşma (çift nikol; Örn. Nu., KC1-34), c) Riyolitte opasitleşmiş hornblend ve biyotit mineralleri (tek nikol; Örn. Nu., KC5-3), d) Riyolitte volkan hamurundaki demir oksitleşmeler (tek nikol; Örn. Nu., KC2-4), e) Muskovit şistteki killeşmeler (çift nikol; Örn. Nu., KC1-27), f) Muskovit şistte tektonizmanın etkisiyle muskovitlerdeki bükülmeler (çift nikol; Örn. Nu., KC1-56), g) Klorit şistte killeşmeler (çift nikol; Örn. Nu., KC1-55), h) Talk şistte talk minerallerinin görünümü. plj, plajjiyoklaz; hnb, hornblend; bi, biyotit; mu, muskovit; kl, klorit; tlk, talk

Glokofan şist, glokofan, kuvars, muskovit ve feldispat minerallerinden oluşmaktadır. Feldispat ve muskovit mineralleri kısmen veya tamamen killeşmiştir.

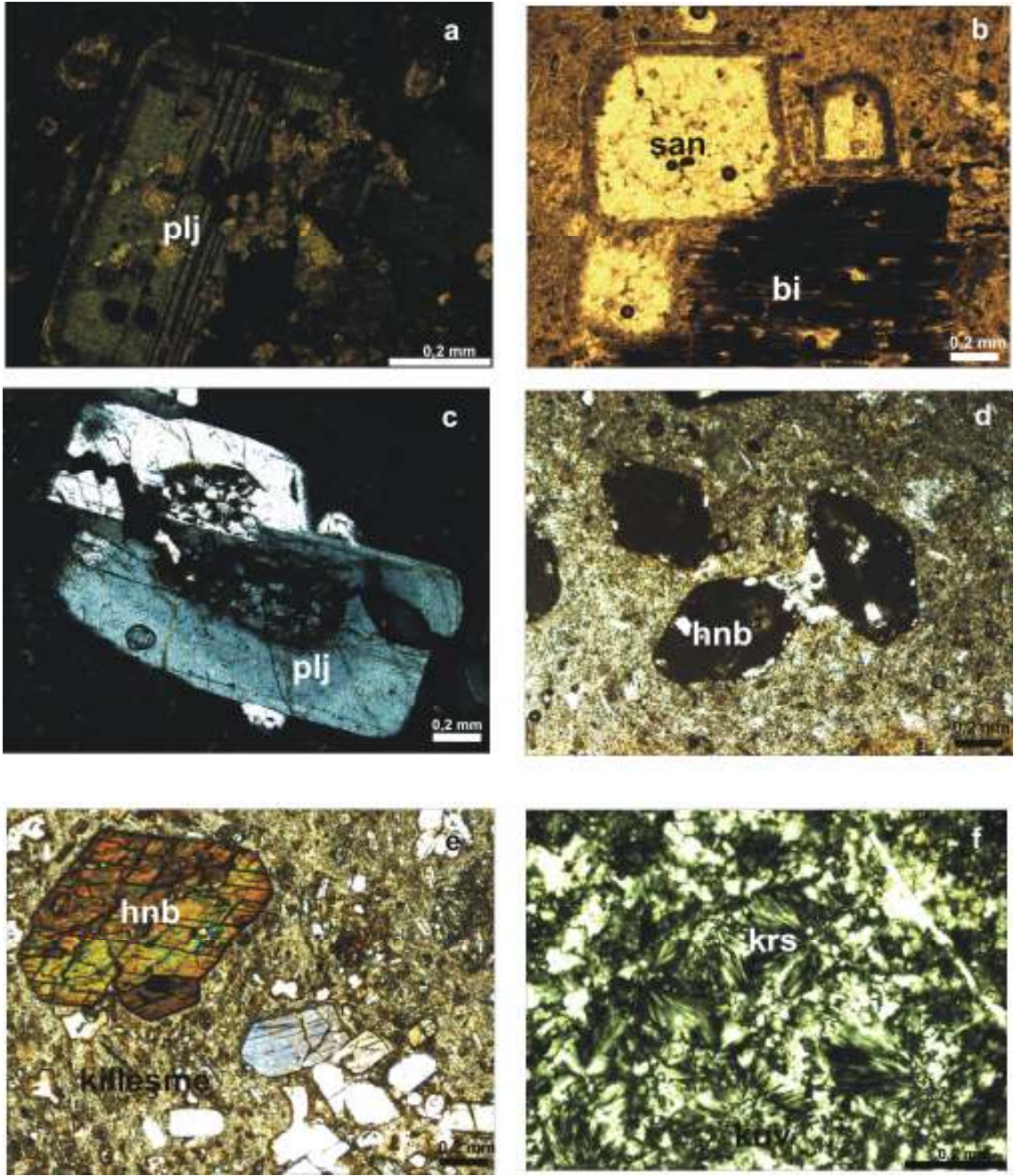
4.1.2. Hallaçlar kaolinit yatağı

Hallaçlar kaolinit yatağı çevre kayaçlarının dasit ve andezit bileşiminde olduğu belirlenmiştir.

Porfirik dokulu dasit; kısmen killeşmiş ve karbonatlaşmış zonlu plajiyoklaz (andezin-labrador), kuvars, biyotit (yer yer kloritleşmiş), kahverengi hornblend (yer yer veya tamamen opasitleşmiş), serisitleşmiş sanidin, demir oksitleşmiş ince taneli hamur içinde kemirilmiş ojit kristalleri, aksesuar olarak zirkon ve apatitten oluşmaktadır (Şekil 4.2a, b, c ve d).

Porfiritik dokulu andezit; polisentetik ikizli ve zonlu plajiyoklaz, hornblend, biyotit, sanidin, kuvars, klinopiroksen ve demir oksit/hidroksit içermektedir (Şekil 4.2e). Biyotit ve hornblend kısmen veya tamamen opasitleşmiş, biyotit kristalleri kalıntı şeklinde kalmıştır. Hornblend kristalleri prizmatik formda, andezin bileşimindeki plajiyoklazlar killeşmiş ve zonlanmış, Karlsbad ikizlenmesi gösteren sanidin kristalleri serisitleşmiştir. Volkanik cam devitrifiye olmuş ve demir oksitleşmiştir.

Mikroçatlaklar, başlıca silis polimorflarından hem kristobalit hem de iri taneli kuvars tarafından doldurulmuştur (Şekil 4.2f).

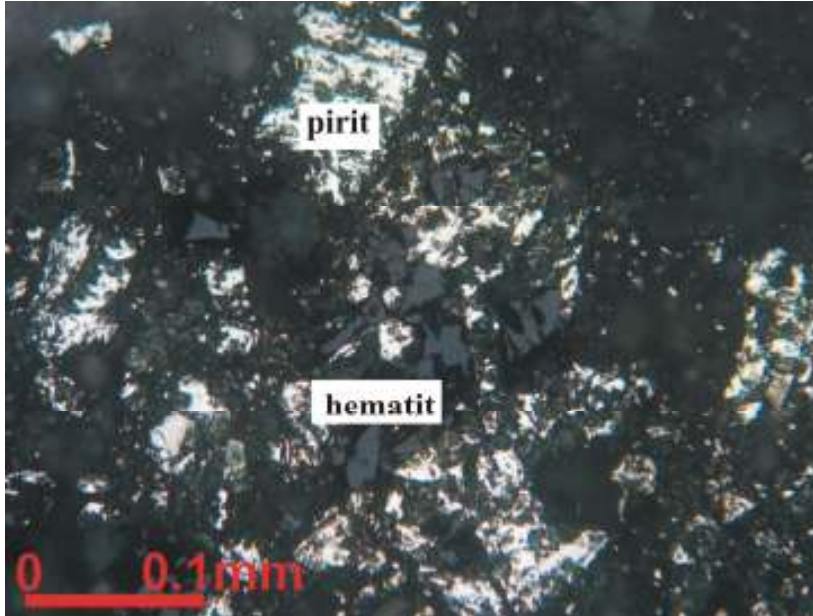


Şekil 4.2. Hallaçlar kaolinit yatağına ait incekesit görüntüleri a) Dasitte plajiyoklazlarda karbonatlaşma (çift nikol; Örn. Nu.,HC15), b) Dasitte sanidin minerallerinde killeşme ve biyotitte opaklaşma (tek nikol; Örn. Nu.,HC15), c) Dasitte plajiyoklazlarda killeşme (çift nikol; Örn. Nu.,KZ24-2), d) Dasitte opasitleşmiş hornblend (tek nikol; Örn. Nu.,KZ24-3) e) Andezitte hornblend minerali ve hamurda killeşme (çift nikol; Örn. Nu., HC19), f) Silisleşmiş dasitte kuvars ve kristobalit mineralleri (çift nikol; Örn. Nu., HC47). plj, plajiyoklaz; san, sanidin; bi, biyotit; hnb, hornblend; krs, kristobalit.

4.2. Cevher Mikroskobu İncelemeleri

4.2.1. Karaçayır kaolinit yatağı

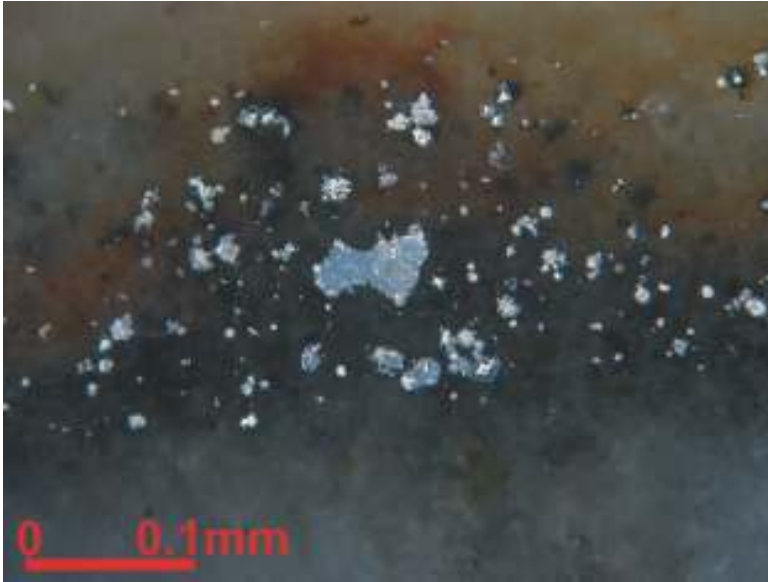
Altere kısmen kaolenleşmiş talk şistlerin içinde cevher minerali olarak sülfidlerden pirit tespit edilmiştir. Kesitin bir kısmında damar şeklinde bazen çimento halinde hematitleşme görülmektedir. Mikrondan daha küçük piritlerden 400 μ 'a kadar büyüeyebilen özşekilli (kübik), yarı özşekilli piritler bulunmaktadır. Boşluklarda piritten hematite psödomorfik dönüşüm yaygın olarak gözlenmektedir. İnce, düzensiz pirit taneleri hematitleşmiş, kesitin bazı yerlerinde çok küçük pirit taneleri hematitlerin ortasında kalıntı şeklinde görülmektedir (Şekil 4.3). Piritin varlığı, asidik bir ortamı ve hidrotermal alterasyonu göstermektedir.



Şekil 4.3. Piritlerden itibaren hematite dönüşüm (Örn. Nu., KC1-22).

4.2.2. Hallaçlar kaolinit yatağı

Altere volkanikler içinde mikrondan daha küçük boyuttan 60 μ 'a kadar büyüeyebilen yarı özşekilli piritler saçınımlı olarak tespit edilmiştir. Çatlaklar boyunca piritler demir oksitleşmiştir (Şekil 4.4). Dolayısıyla, demir oksit fazları için pirit kalıntıları yer almaktadır. Bazı kesitlerde hematitler çimento şeklinde yer almaktadır. Piritlerin bazılarının markasite dönüşerek mavimsi-sarı renk alması düşük sıcaklık ve pH koşullarında piritin oksidasyonunu yansıtmaktadır (Schieber, 2007)



Şekil 4.4. Demir oksitleşmiş pirit kristalleri (Örn. Nu., HC-17).

4.3. X Işınları Difraktometresi (XRD) İncelemeleri

4.3.1. Karaçayır kaolinit yatağı

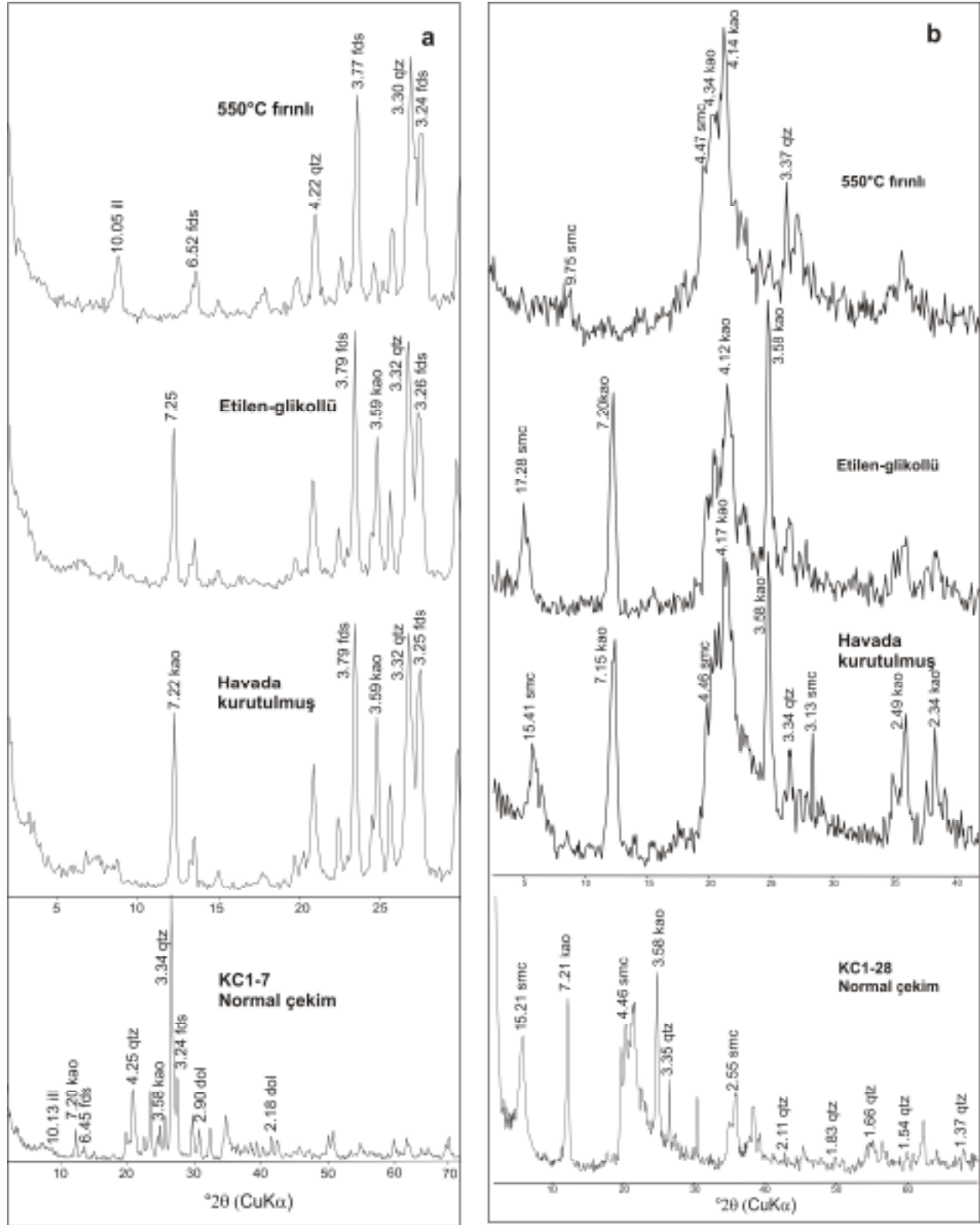
Silisifiye kaolinit zonunda egemen mineral kuvarstır. Kuvars mineraline, kaolinit, simektit, illit, opal-CT, aksesuar olarak alunit, feldispat ve dolomit eşlik etmektedir (Şekil 4.5a). Bu zonda merkezde kaolinite simektit, yanal yönde illit eşlik etmektedir (Çizelge 4.1). Kaolinit muskovit şistte (KC1-28) ve talk şistte baskın kil mineralidir. Kaolinite simektit, illit, kuvars ve kalsit eşlik etmektedir (Şekil 4.5.b). Kaolinit, simektit, illit ve klorit Karaçayır kaolinit yatağındaki metamorfitlerde ortak kil mineralleridir ve konsantrasyonu volkanitlere göre daha yüksektir.

Dolomitli seviyede dolomit, kuvars, opal-CT, simektit, kaolinit, illit, feldispat ve kalsit birliktelikleri görülmektedir. Bazı seviyelerde simektit, bazı seviyelerde kaolinit baskın kil minerali olarak dolomite eşlik etmektedir. Feldispat ve kalsit aksesuar minerallerdir.

İllitik-simektit zonunda kuvars, simektit, illit, kalsit, kaolinit, feldispat ve opal-CT mineral parajenezleri bulunmaktadır. Hakim mineral kuvarstır. Kil minerali olarak baskın mineral simektit, illit, daha az miktarda kaolinit bulunmaktadır. Aksesuar olarak kalsit, feldispat ve opal-CT belirlenmiştir.

Demir oksitli zonda mineral birliktelikleri dolomit, kuvars, kaolinit, simektit, illit, kalsit, feldispat ve opal-CT dir. Yatağın KD kısmında baskın mineral dolomit, GB kısmında kuvarstır. Kaolinit, simektit ve daha az oranda illit eşlik etmektedir. Feldispat ve opal-CT aksesuar olarak belirlenmiştir. Bu zonda Fe-Ti oksit minerallerinden ilmenit tespit edilmiştir.

Silisli ve demir oksitli zonda kuvars, dolomit, simektit, illit, kaolinit, feldispat ve kalsit parajenezleri belirlenmiştir. Demir oksit mineralleri XRD ile tespit edilememiştir.



Şekil 4.5. Karaçayır kaolinit yatağındaki volkanit ve metamorfitten türeyen örneklerin XRD difraktogramlarının karşılaştırılması. a- volkanitlerden türeyen kaolinit, b- metamorfitten türeyen kaolinit. kao: kaolinit, smc: simektit, ill: illit, qtz: kuvars, fds: feldispat, dol: dolomit.

Çizelge 4.1. Karaçayır kaolinit yatağında mineralojik dağılım. kao: kaolinit, , smc: simektit, ill: illit, amp: amfibol, chl: klorit, gyp/anh: jips/anhidrit, fds: feldispat, qtz: kuvars, op: opal-CT, cal: kalsit, dol: dolomit, hem: hematit, tlc: talk, pyr: pirit, acc: aksesuar, +: göreceli bulunma bolluğu.

Örnek no	Kayaç Türü	kao	smc	ill	alu	gyp/anh	fds	qtz	op	cal	dol	hem
KC1-1	Kısmen altere volkanit	acc		acc			acc	++++	acc			
KC1-2	Kısmen altere volkanit		acc	acc				++		acc	++	
KC1-3	Kısmen altere volkanit	acc	acc	+				+++		acc	+	
KC1-4	Altere volkanit	acc	+				acc	++++	acc			
KC1-5	Kısmen altere volkanit	+	acc	+	acc		acc	+	acc		++	
KC1-6	Altere volkanit	acc	+	acc			acc	+	+		+++	
KC1-7	Altere volkanit	+	+	acc			+	++	acc		+	
KC1-12	Kısmen altere volkanit	acc	acc	++		acc	acc	+++	acc			+
KC1-14	Altere volkanit	acc	acc	++			+	+	acc	acc	++	
KC1-16	Dolomit	acc	acc					+			++++	
KC2-1	Kısmen altere volkanit	+	+	+			acc	++				
KC2-2	Kısmen altere volkanit	acc	acc	acc			acc	+++	acc			
KC2-3	Kısmen altere volkanit	+	acc	acc				+++		acc	+	
KC2-5	Kısmen altere volkanit	acc	+	acc	acc			+++		+		
KC2-6	Kısmen altere volkanit	acc	acc	acc			+	+++	acc	+		
KC2-7	Kısmen altere volkanit	+	+	+			acc	++		acc		
KC2-8	Kısmen altere volkanit	+	+	acc			+	++	acc			
KC2-10	Altere volkanit	acc	+++				++		+			
KC2-11	Kısmen altere volkanit	acc		+			acc	++++				
KC2-14	Kısmen altere volkanit	acc		acc	acc		acc	++++	acc			
KC3-1	Kısmen altere volkanit	+	acc	acc		acc	acc	++		+	+	
KC3-8	Kısmen altere volkanit	+	acc	+		+		++				

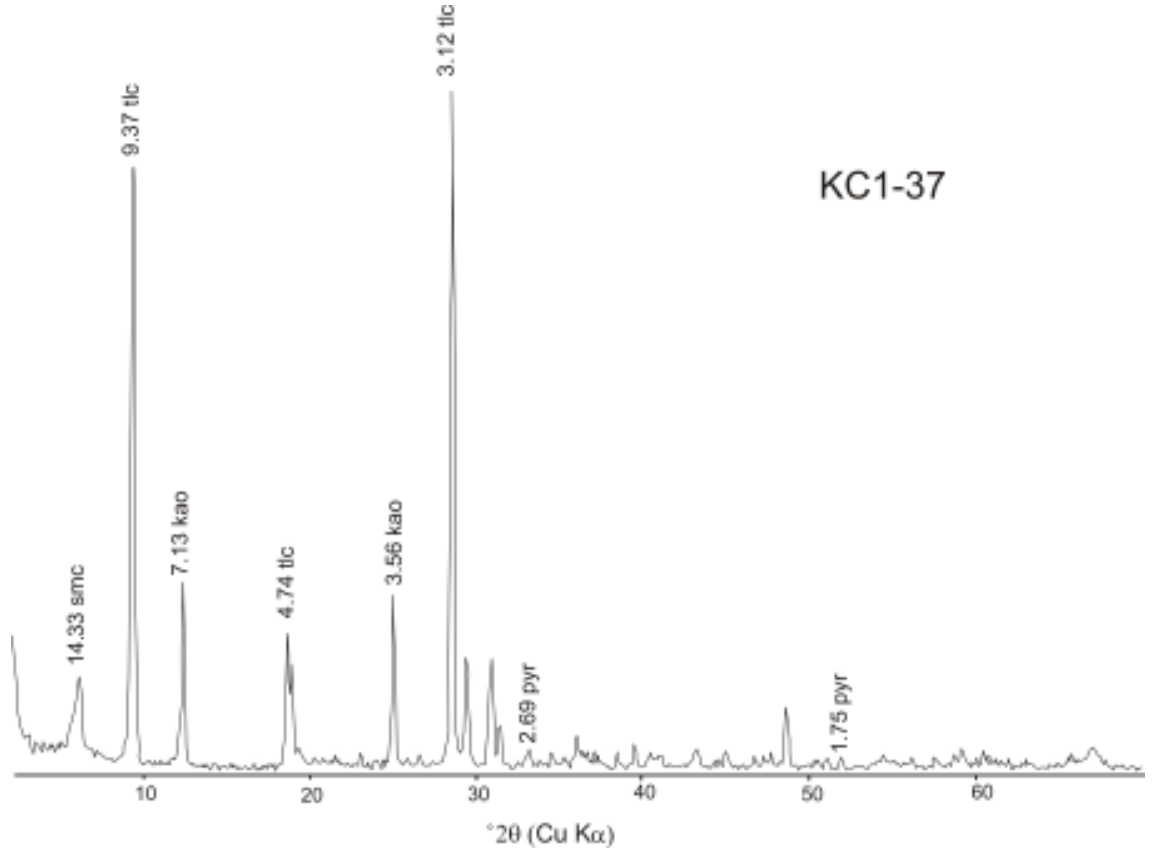
Çizelge 4.1 devam...

Örnek no	Kayaç Türü	kao	smc	ill	amp	chl	gyp/anh	fds	qtz	op	cal	dol	tlc	pyr
KC1-27	Taze muskovit şist	acc	+	+				acc	+++	acc	+			
KC1-28	Altere muskovit şist	+++	+	acc				acc	acc	+				
KC1-30	Altere şist	++	++	acc					+		acc			
KC1-31	Altere şist	acc	+++					+	acc					
KC1-32	Taze muskovit şist	acc		++				acc	+++					
KC1-33	Altere şist	acc	acc	+					+					
KC1-34	Altere şist	+++	++						+					
KC1-35	Dolomit											+++++		
KC1-36	Altere şist	++	+	acc			+		+					
KC1-37	Altere talk şist	+	acc			++			acc		acc	acc	++	acc
KC1-38	Altere şist	+	acc	+				+	+					
KC1-39	Altere glokofan şist	acc		+					++++					
KC1-40	Altere şist (jipsli)	+	acc				++		acc		acc	++		
KC1-41	Altere şist	+	+					+	++		acc	acc		
KC1-44	Altere şist	++	+++						acc					
KC1-48	Taze muskovit şist	acc		+++					++					
KC1-49	Altere şist	+++	+					acc	+					
KC1-52	Altere şist	+	acc	++					++					
KC1-55	Altere klorit şist					+++			+		acc	+		
KC1-57	Altere şist	acc	acc	+++					++					
KC1-59	Altere şist	++		++			acc		++					
KC2-17	Altere şist			+	+	+		++	+	acc				

Temel kayalardan talk şistte (KC1-37) talk baskın olup, örnek pirit içermektedir (Şekil 4.6). Bu birimde kaolinit, simektit ve klorite, kalsit, dolomit ve kuvars aksesuar olarak eşlik etmektedir. Klorit şistte (KC2-17) feldispat, kalsit, amfibol, klorit, illit ve kuvars parajenezi belirlenmiştir.

Kaolinitler, tüm kayaç analizlerinde (001) yansıma yüzeyine ait 7.1 Å – 7.2 Å'daki şiddetli piki ile tayin edilmiştir. Bunun yanında (020) yansımasına ait 4.46 Å ve (002) yansımasına ait 3.58 Å pikleri kaolinitlerin tanınmasında kullanılmıştır. Etilen glikolle doyurulduğunda bu piklerin 2θ açılarında hiçbir değişiklik olmadığı, 350°C'de ısıtıldığında etkilenmediği, 550°C'de ise tamamen çöktüğü tespit edilmiştir.

Simektilere ait (001) yansımasının 14.2 Å ile 15.5 Å arasında değiştiği, etilen glikolle muamele edildiğinde 15.6 Å ve 17.2 Å'a doğru kaydığı gözlenmiştir. Simektit 350°C ve 550°C'de ısıtıldığında (001) yansımasının 9.69-10.3 Å'e çöktüğü saptanmıştır.



Şekil 4.6. Karaçayır kaolinit yatağında talk şiste ait örneğin XRD difraktogramı. smc: simektit, kao: kaolinit, tlc: talk, pyr: pirit.

İllit (001) kristalleri, 10Å ile 5Å pikler ile tanımlanmıştır. Bu piklerin etilen glikol ve ısı işlemlerden etkilenmediği belirlenmiştir.

Alunit, 5.75 Å (101), 2.89 Å (100) pikleri ile tanımlanmıştır.

4.3.2. Hallaçlar kaolinit yatağı

Kaolinit zonunda kaolinite kuvars ve feldispat eşlik etmektedir (Şekil 4.7; Çizelge 4.2). Kaolinit zonunda kuvarsca zengin silis mercekleri düzensiz bir dağılım göstermektedir.

Simektitik zonda kuvars simektite eşlik etmektedir.

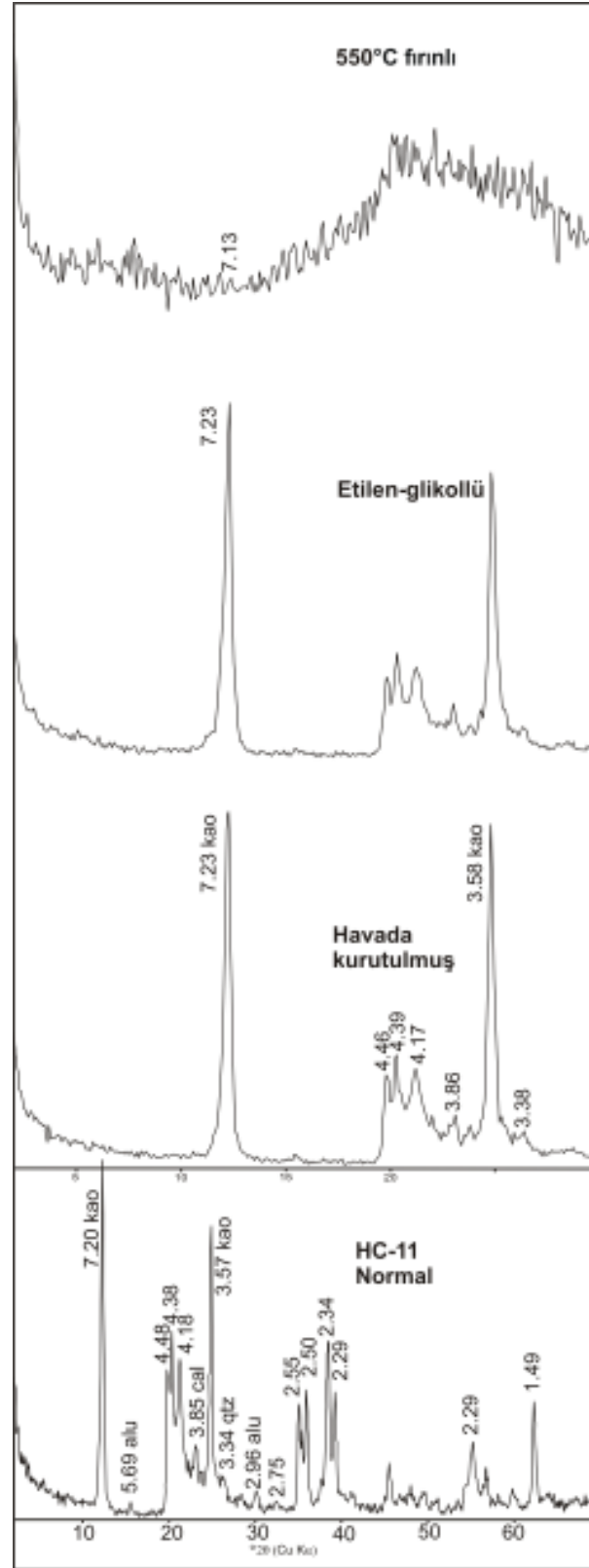
Karbonatça zengin seviyede kalsit, kuvars, simektit ve illit parajenezleri bulunmaktadır. Baskın mineral kalsittir.

Kaolinit yatağının üst kesimlerine ve dışına doğru illitik-simektitik zonda kuvars, \pm simektit \pm illit \pm klorit, kalsit ve dolomit mineral birliktelikleri görülmektedir.

Yatağın üstünde yeralan silis şapka (silis zonu) kristal kuvarstan oluşmaktadır.

Kaolinitler, tüm kayaç analizlerinde (001) yansıma yüzeyine ait dar 7.1 Å– 7.2 Å'daki en şiddetli piki ile tayin edilmiştir. Bunun yanında (020) yansımasına ait 4.46 Å ve (002) yansımasına ait 3.58 Å pikleri kaolinitlerin tanınmasında kullanılmıştır. Etilen glikolle doyurulduğunda hiçbir değişiklik olmadığı, 350°C'de ısıtıldığında etkilenmediği, 550°C'de çöktüğü tespit edilmiştir.

Simektitlere ait (001) yansımasının 14 Å-15.6 Å arasında değiştiği gözlenmiştir. İllitlere ait (001) yansımasının 9.93 Å ile 10.0 Å arasında değiştiği, etilen glikol ve ısı işlemlerden etkilenmediği belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Hallaçlar kaolinit yatağında kaolinit zonuna ait örneğin XRD difraktogramı. kao: kaolinit; alu: alunit; qtz: kuvars.

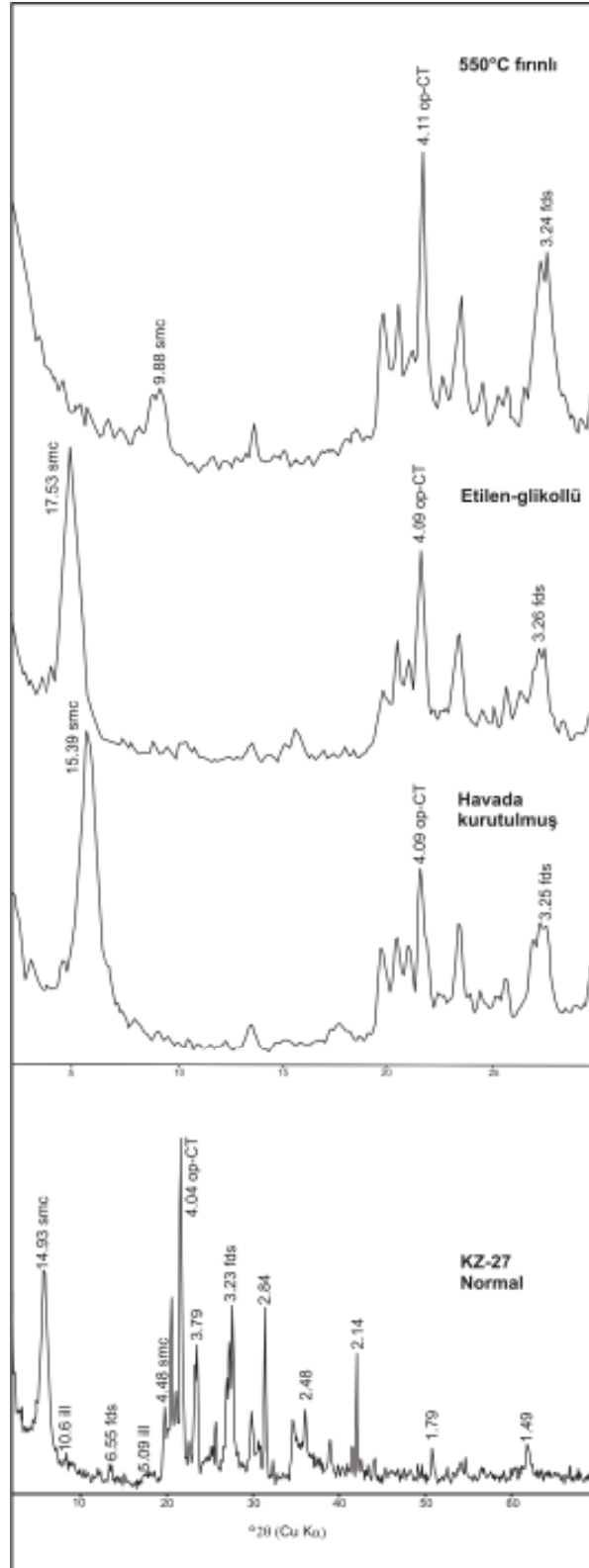
Çizelge 4.2. Hallaçlar kaolinit yatağı ve çevresinin mineralojik dağılımı. kao: kaolinit, smc: simektit, ill/mc: illit/mika, chl: klorit; gyp/anh: jips/anhidrit, fds: feldispat, qtz: kuvars, op: opal-CT, cal: kalsit, dol: dolomit jar: jarosit, acc: aksesuar, +: göreceli bulunma bolluğu.

Örnek no	Kayaç Türü	kao	smc	ill/mc	chl	gyp/anh	fds	qtz	op	cal	dol	jar
HC-1	Altere volkanit	+++++						acc				
HC-4	Altere volkanit	++++					acc	+				
HC-5	Silisli seviye							+++++				
HC-7	Kısmen altere volkanit	+		+	+			+++		+	acc	
HC-9	Kısmen altere volkanit	++++						+				
HC-10	Karbonatlı ve demir oksitli seviye			acc				++		+++		
HC-11	Altere volkanit	+++++										
HC-12	Silisli seviye							+++++				
HC-13	Kısmen altere volkanit		acc	acc			++	++		+		
HC-14	Altere volkanit	acc	++	+			++	++		acc		
HC-15	Taze volkanit		acc					++++				
HC-16	Altere volkanit		+	acc			+++	+				
HC-17	Altere volkanit	+		acc				++++				
HC-18	Dolomitik seviye					+		+			++++	
HC-19	Taze volkanit			acc			++	++			acc	
HC-21	Altere volkanit	+	++	+++			+	+				
HC-22	Altere volkanit	+		++			acc	++				
HC-23	Kısmen altere volkanit	+		++			acc	++				
HC-24	Altere volkanit	++++						+				
HC-25	Silisli seviye							+++++				
HC-27	Kısmen altere volkanit	+		+				++++				
HC-28	Altere volkanit	+++	+	acc				acc				
HC-30	Altere volkanit	+++++										
HC-37	Kısmen altere volkanit	+++						+				
HC-41	Karbonatlı seviye		acc							+++++		
HC-52	Taze volkanit		+	++			++				++	
KZ-17	Altere volkanit		+++	+			+	acc	+			
KZ-20	Kısmen altere volkanit		+					acc		++	+	
KZ-21	Altere volkanit		++++	+			acc	+		acc	acc	
KZ-23	Altere volkanit		++	+			+	+	+			
KZ-25	Altere volkanit		+++	acc		+	+	acc		acc		
KZ-26	Altere volkanit (jipsli)					+++++						
KZ-27	Altere volkanit	acc	++	acc			+	acc	+			
KZ-28	Altere volkanit (jarositli)		+	acc		acc		acc				++++
KZ-29	Altere volkanit		++++	acc		acc	++	acc				
KZ-30	Altere volkanit	acc	++++				+		+			
KZ-36	Taze volkanit		++	++			+	+	+			+

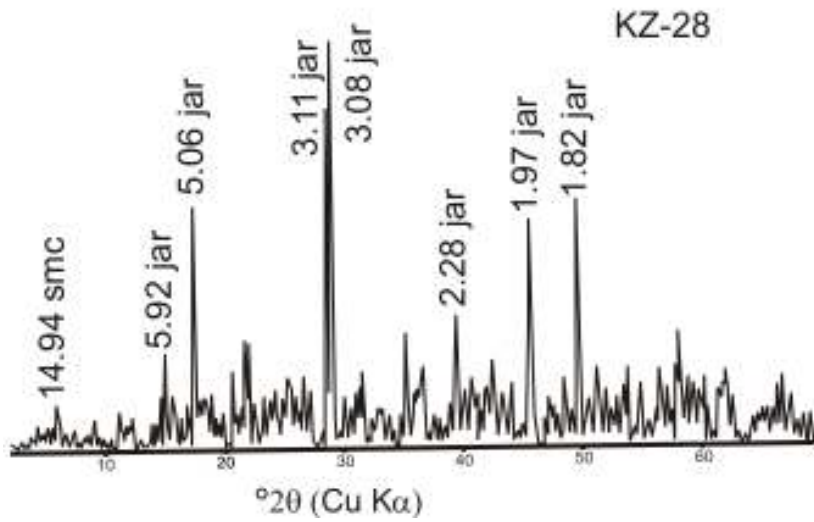
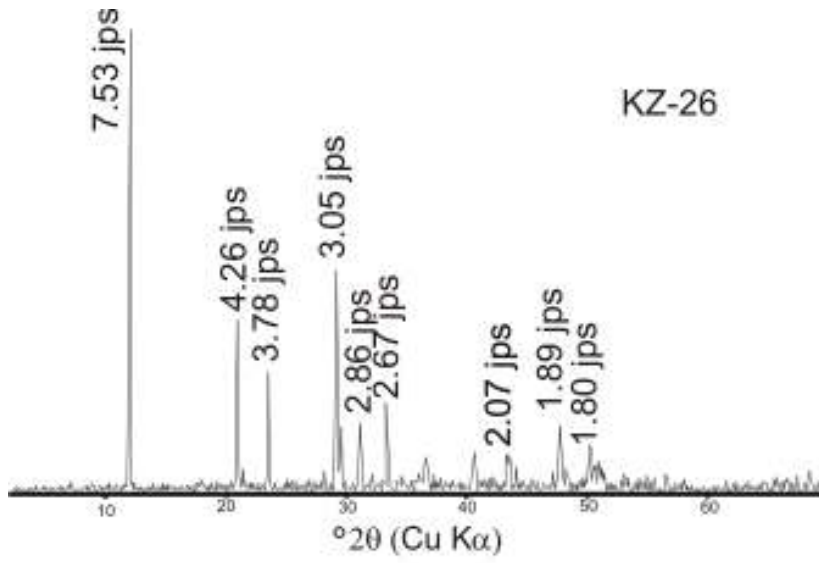
4.3.3. Kozören kil sahası

Kozören kil sahasındaki altere volkanitlerde simektit baskındır. Simektite illit, feldispat, kuvars, ojit, hornblend, opal-CT ve kalsit eşlik etmektedir (Şekil 4.8). Kozören kil sahasında dikey kırık ve çatlaklarda jips/anhidrit (KZ-25, KZ-26, KZ-28 ve KZ-29), jarosit, demir oksit (KZ-28 ve KZ-36) oluşumları egemendir (Şekil 4.9) .

Simektit 14.93 Å deki keskin piki ile tespit edilmiştir. Bu pikin, örnek etilen glikolle işleme alındığında 17.01 Å a genişlediği, 350°C ve 550°C' e ısıtıldığında ise 9.81 Å a çöktüğü tespit edilmiştir. Simektitin d_{060} yansımasının 1.49 Å olması dioktahedral karakterde olduğunu göstermektedir. Jips 7.54 Å ve 3.05 Å pikleriyle belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Kozören sahasındaki simenitleri gösteren XRD difraktogramı. Smc: simenit, ill: illit, op-CT: Opal-CT, fds: feldispat.

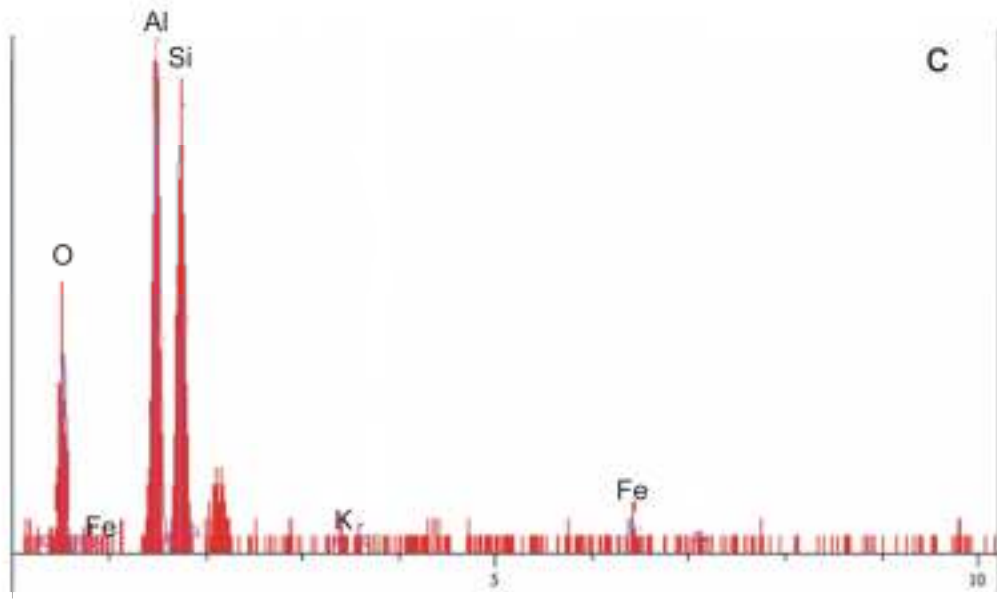
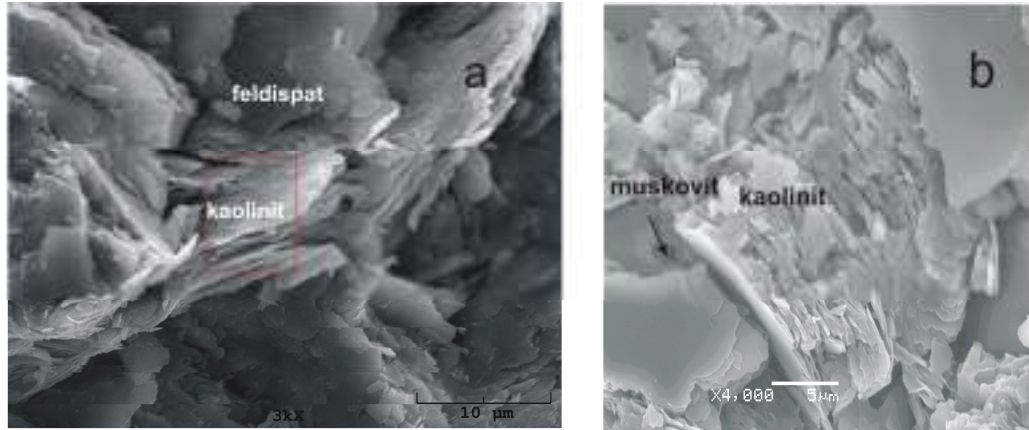


Şekil 4.9. Kozören sahasındaki jips ve jarositleri gösteren yönlendirilmemiş toz örneğine ait XRD difraktogramı. jps: jips, smc: simonit, jar: jarosit.

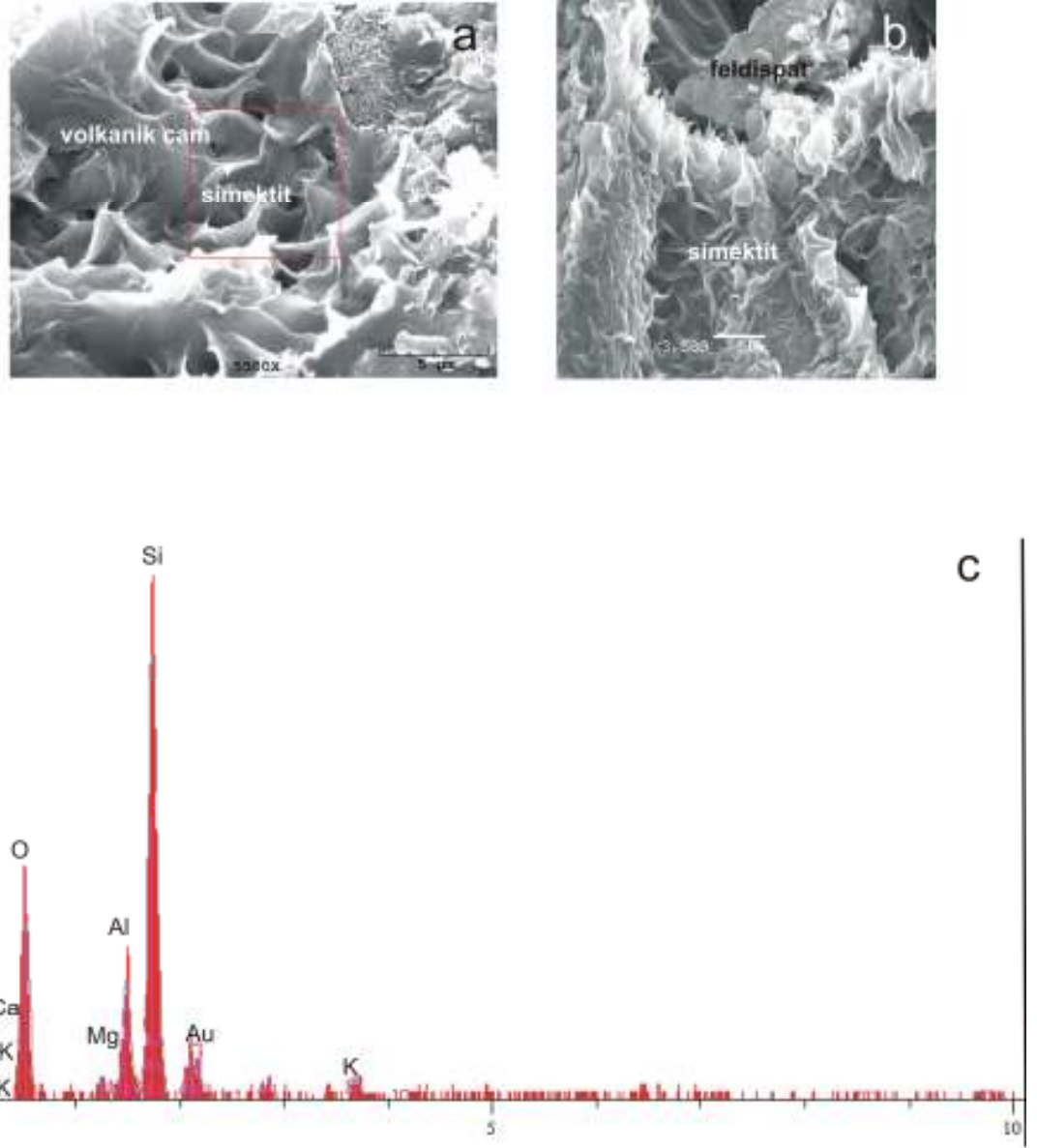
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Çalışmaları

4.4.1. Karaçayır kaolinit yatağı

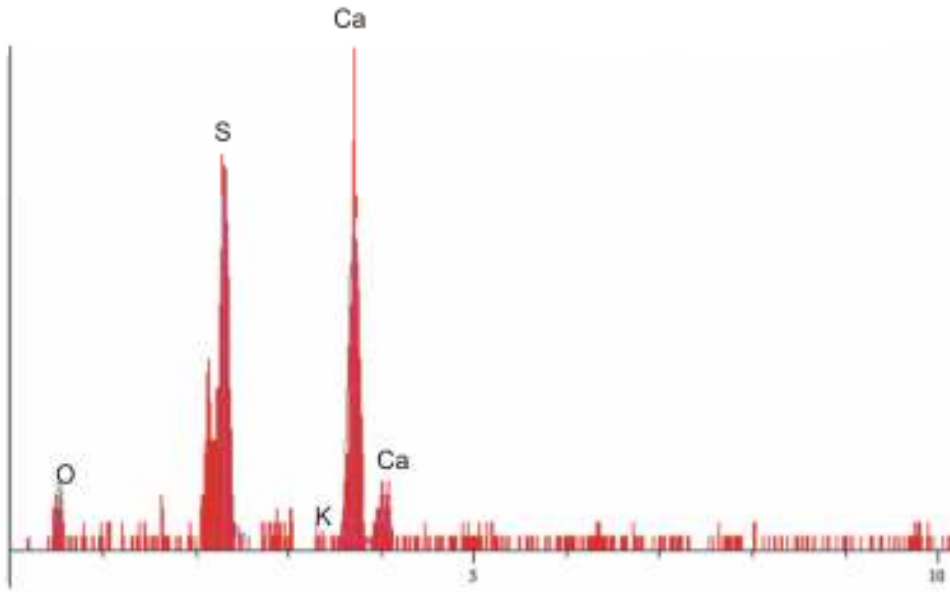
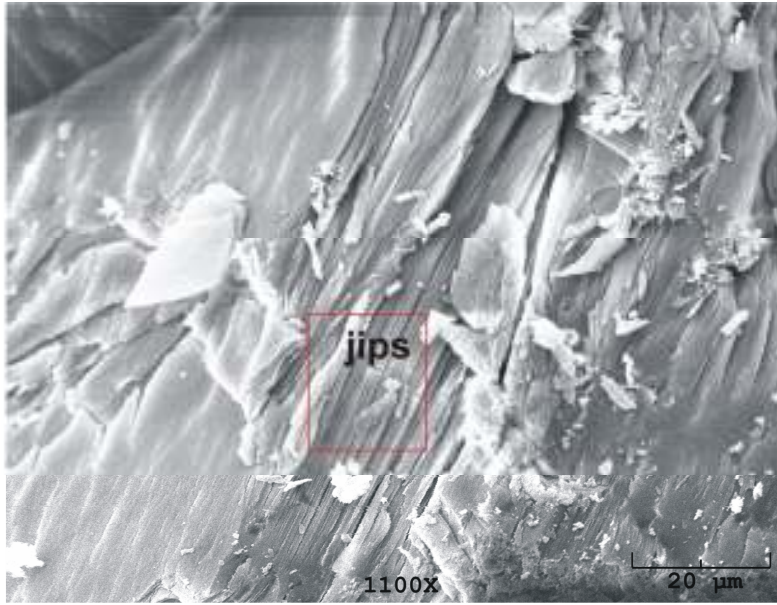
SEM çalışmaları, volkanitlerden türeyen killere ve metamorfitten türeyen killerin farkını ortaya koymuştur. Volkanitlerden türeyen kaolinitler, kitabımsı yığılımlar halinde olup, feldispatlardan itibaren yerinde erime ve çökeltme mekanizması ile oluşmuş ve genişlikleri 10 µm den küçüktür (Şekil 4.10a). Metamorfitten türeyen kaolinitler ise, vermiform yapıda olup, muskovitlerden itibaren oluşmuş ve genişlikleri 4- 6 µm arasındadır (Şekil 4.10b). Kaolinitlerin EDX analizinde Si ve Al'un yüksek pik vermesi, az miktarda Fe ve K'un görülmesi kaolinite az miktarda illit de eşlik ettiğini göstermektedir (Şekil 4.10c). Volkanitlerden türeyen süngerimsi yapıdaki simektitler, volkan camından itibaren oluşmuşlardır (Şekil 4.11a). Metamorfitten türeyen simektitlerin feldispatlardan itibaren oluştuğu ve uç kısımlarında illitlerin geliştiği görülmektedir (Şekil 4.11b). EDX analizinde Si, Mg ve Al'un yüksek olması simektiti göstermektedir (Şekil 4.11c). Demir oksitli zon içindeki altere şistlerde bloksu ve yaprağımsı yapıdaki jips/anhidrit kristalleri EDX analizinde yüksek S ve Ca ile saptanmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.10. Karaçayır kaolinit yatağındaki volkanitlerden türeyen ve metamorfizlerden türeyen kökenli kaolinitlerin SEM de karşılaştırılması. a- Volkanitlerden türeyen kaolinit (Örn. Nu., KC1-14), b- Şistlerden türeyen kaolinit (Örn. Nu., KC1-27), c- Metamorfizlerden türeyen kaolinitlerin EDX analizi (Örn. Nu., KC1-27). O: Oksijen, Al: Aliminyum, Fe: Demir, K: Potasyum.

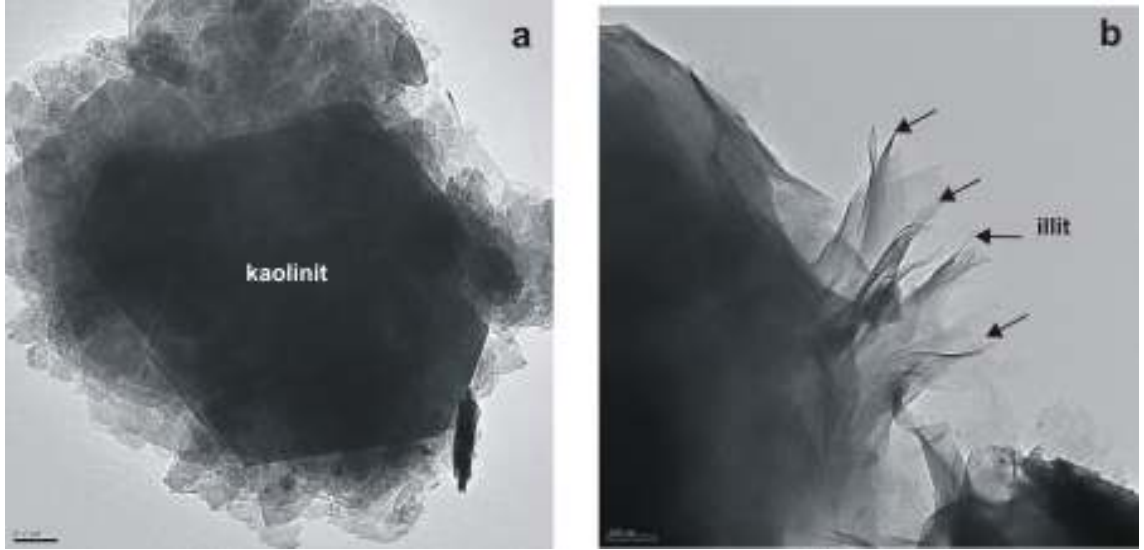


Şekil 4.11. Karaçayır kaolinit yatağındaki volkanit ve metamorfitten türeyen simektitlerin karşılaştırılması. a- Volkanitlerden türeyen simektitler (Örn. Nu., KC2-8), b- Metamorfitten türeyen simektitler (Örn. Nu., KC1-38), c- Volkanitlerden türeyen simektitin EDX analizi (Örn. Nu., KC2-8).



Şekil .4.12. Altere şistlerde görülen jips kristallerinin SEM'deki görüntüsü ve EDX analizi (Örn. Nu., KC1-40).

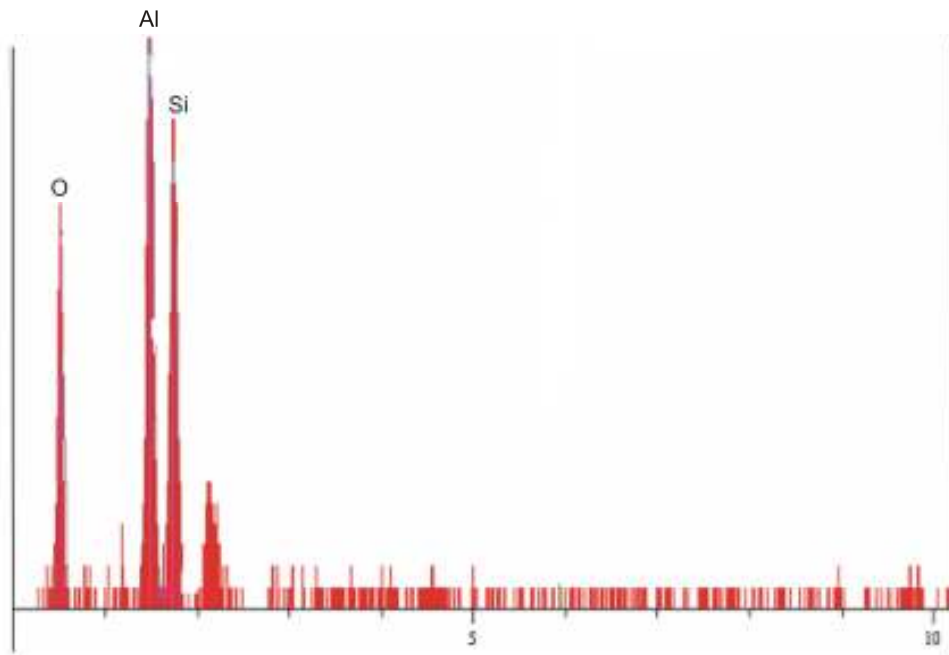
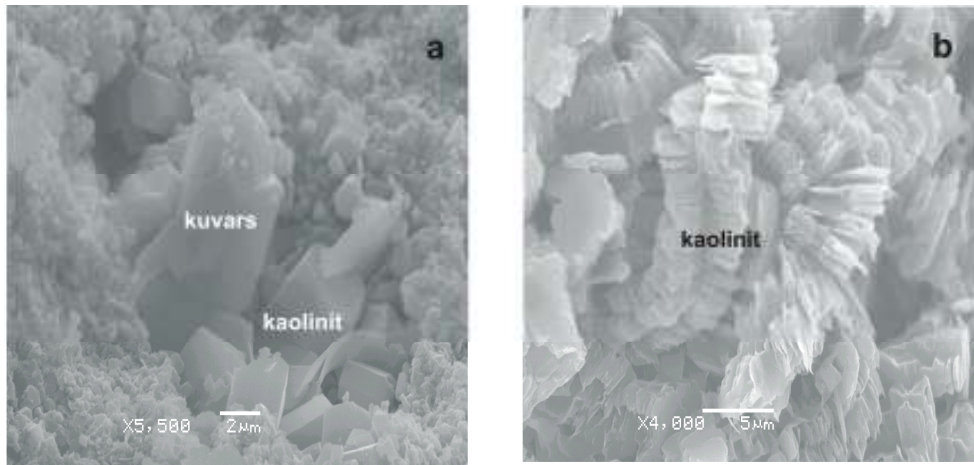
TEM çalışmaları Karaçayır kaolinitlerinin özşekilli, hekzagonal şekilli olduğunu ve iyi kristalleşmiş kaolinit olduğunu göstermektedir (Şekil 4.13a). Kaolinit kristallerinin kenar kısımlarında lifsi illit minerallerinin geliştiği görülmektedir (Şekil 4.13b).



Şekil 4.13. Karaçayır kaolinit yatağına ait TEM görüntüleri. a- Volkanitlerden türeyen hekzagonal kaolinit kristali (Örn. Nu., KC2-1), b- Metamorfizmlerden türeyen kaolinit kristalinin kenarlarında oluşmuş, lifsi illit (Örn. Nu., KC1-38).

4.4.2. Hallaçlar kaolinit yatağı

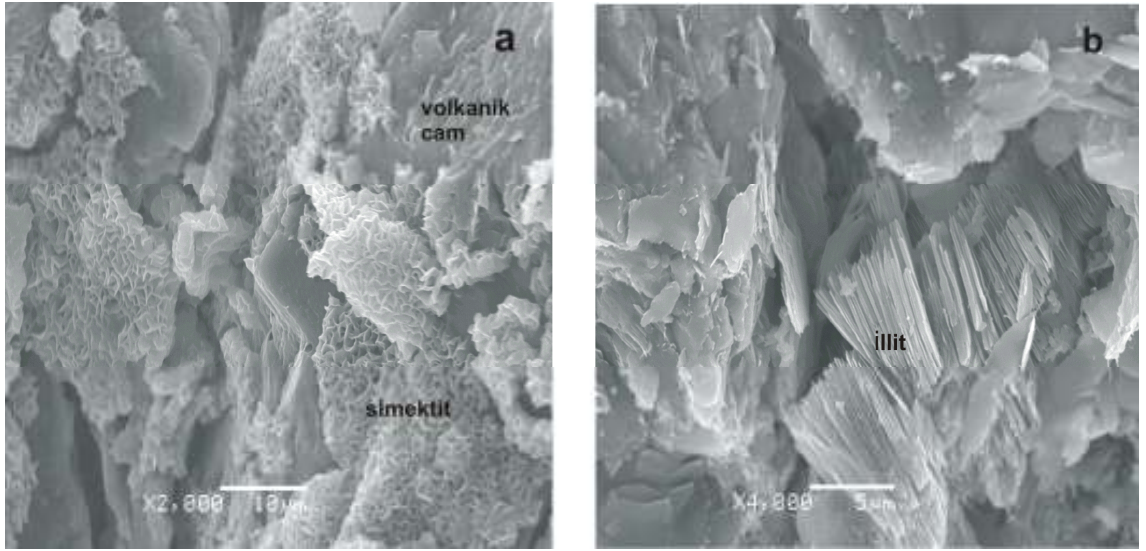
SEM gözlemlerinden Hallaçlar kaolinit yatağındaki kaolinitlerin hem bloksu hem de levhamsı karakterde olduğu belirlenmiştir. Psödohekzagonal bloksu kaolinit, 0.5 ve 10 μm boyutlarında olup, ince taneli kaolinit içindeki mikroçatlaklarda gelişmiştir (Şekil 4.14a). Özşekilli, 6 ile 15 μm çapındaki kuvars kristalleri bloksu kaolinitlerle ilişkilidir ve bloksu kaolinitlerin kenarlarında altere olmuş feldispatların kalıntıları bulunmaktadır. Levhamsı kaolinitler, kitabımsı yığılımlar ve vermiform şeklindedir. Bu kaolinit yığılımların genişliği 3 ile 8 μm arasındadır (Şekil 4.14b).



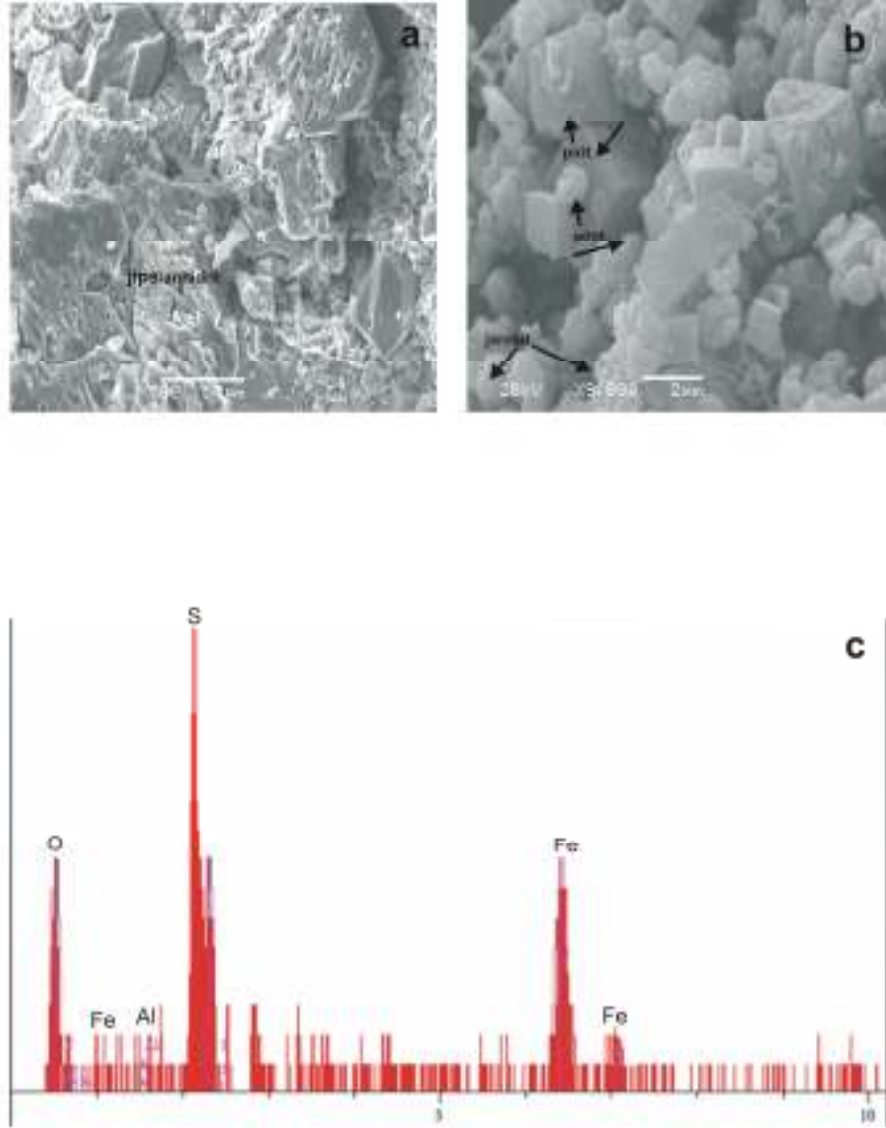
Şekil 4.14. Hallaçlar kaolinit yatağındaki kaolinitlerin SEM deki görünüşleri ve EDX'i. a- Bloksu kaolinit (Örn. Nu., HC-1), b- Levhamsı kaolinit (Örn. Nu., HC-1), c- Kaolinitin EDX analizi (Örn. Nu., HC-1).

Hallaçlar kaolinit yatağındaki simektitler, volkanik cam ve artık feldispat tanelerinin üzerinde boşluklarda ve köprü şeklinde gelişmiş olup, süngerimsi bir morfoloji gösterirler ve kenarlarında yelpaze şekilli lifsi illit kristalleri gelişmiştir (Şekil 4.15a ve b).

Kozören kil yatağında uzun prizmatik kafesler şeklinde jipsler, bloksu bol gözenekli anhidrit kristalleri üzerinde gelişmiştir (Şekil 4.16a). Özşekilli, kübik, yaklaşık maksimum 3 µm boyutundaki pirit kristalleri ya simektit tarafından ya da yarı yuvarlak jarosit ve halka şekilli götit tarafından çevrenmiştir (Şekil 4.16b).

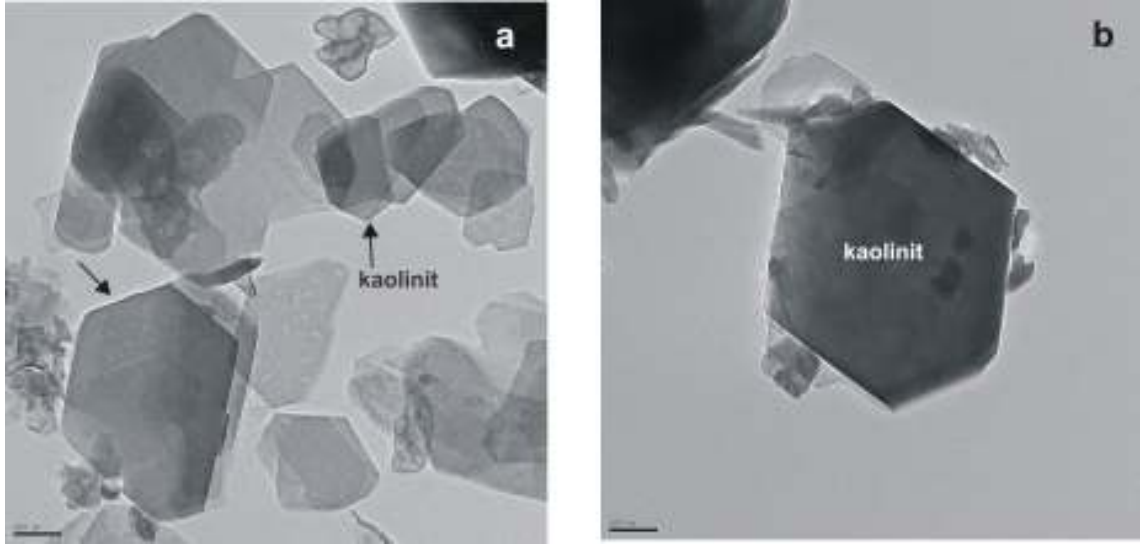


Şekil 4.15. Hallaçlar kaolinit yatağındaki simektit ve illitin SEM deki görünüşleri. a- Volkanik camdan türeyen sünger şekilli simektit mineralleri (Örn. Nu., HC-14), b- İllitik simektitik zondaki lifsi illit kristallerinin erime çatlaklarında gelişimi (Örn. Nu., HC-7).



Şekil 4.16. a- Hallaçlar kaolinit yatağında gelişen jips/anhidritlerin (Örn. Nu., KZ-26) SEM deki görünüşleri, b- Hallaçlar kaolinit yatağından alınan örnekte (Örn. Nu., KZ-28) pirit, götit ve jarosit minerallerinin SEM deki görünüşleri, c- Pirit mineralinin EDX analizi (Örn. Nu., KZ-28).

TEM gözlemleri kaolinitlerin bloksu, psödohekzagonal (Şekil 4.17a) ve levhamsı, hekzagonal (Şekil 4.17b) yapılarda olduğunu göstermiştir. Kaolinit mineralleri 100-200 nm ve 300-400 nm çapında, yaklaşık 10 ile 20 nm kalınlığındadır.



Şekil 4.17. Hallaçlar kaolinit yatağına ait TEM görüntüleri. a- Psödohekzagonal bloksu kaolinit (Örn. Nu., HC-1), b- Hekzagonal levhamsı kaolinit (Örn. Nu., HC-30).

4.5. Diferansiyel Termal Analizi-Termal Gravimetri (DTA-TG)

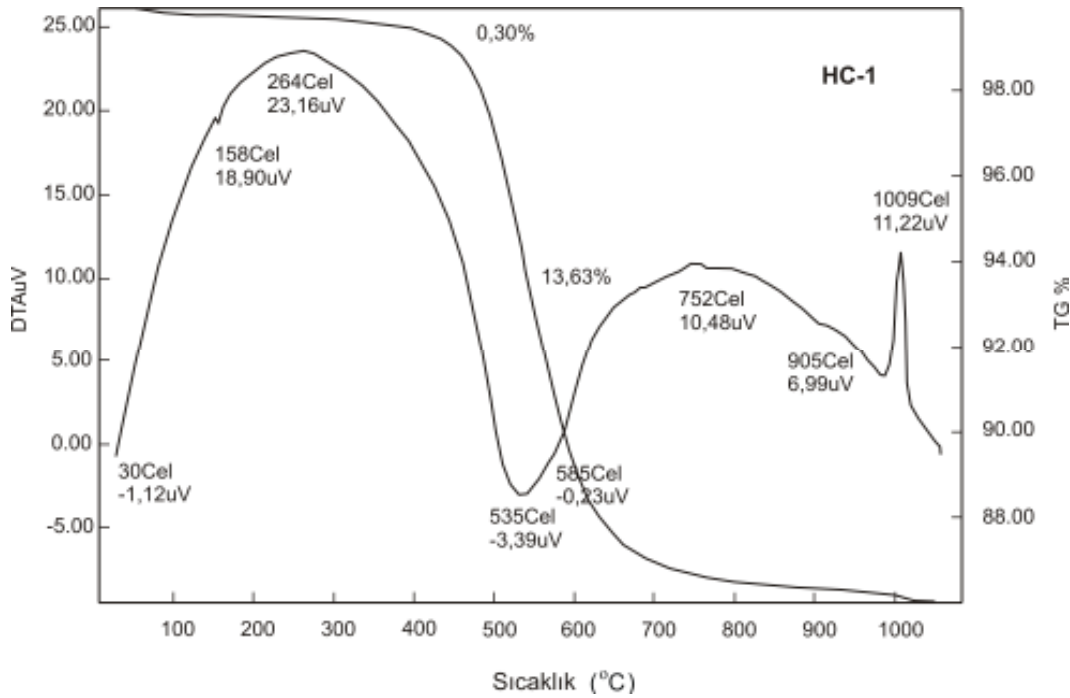
4.5.1. Hallaçlar kaolinit yatağı

Hallaçlar kaolinit yatağına ait kaolinit ve simektit minerallerinin DTA-TG sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hallaçlar kaolinit ve simektitlerinin termal davranışı.

	Endotermik pikleri (°C)	Ekzotermik pikleri (°C)	Ağırlık Kaybı (%)		
			100-200 °C	250-350 °C	500-900 °C
HC-1	535	1009	0.3		13.63
HC-4	533	1007	0.29		14.01
HC-11	523	1004	0.95		11.09
KZ-21	108, 258, 658	914	8.27	1.31	5.38

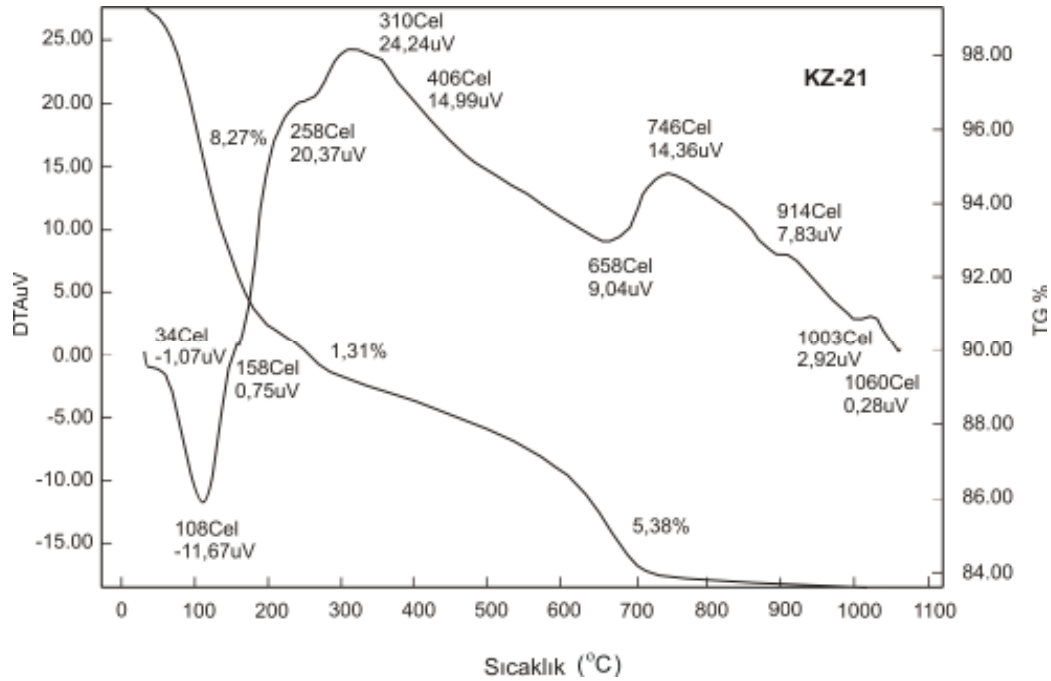
Hallaçlar kaolinit yatağındaki kaolinitlerin endotermik pikleri 523-535°C arasında olup, simetrik endotermik pik vermesi kaolinitin iyi bir kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir (Fialips, 1999). Ekzotermik pik 1004-1009°C arasındadır (Şekil 4.18). Kaolinitteki ağırlık kaybı, %11.9-%14.01 arasındadır.



Şekil 4.18. Hallaçlar kaolinitinin DTA-TG eğrisi (Örn. Nu., HC-1).

Hallaçlar kaolinit yatağındaki simektitin (KZ-21) birinci endotermik piki 108°C (ağırlık kaybı %8.27), ikinci küçük endotermik piki 258°C (ağırlık kaybı %1.31), ve

üçüncüsünü 658°C’de (ağırlık kaybı %5.38) vermektedir (Şekil 4.19). İlk endotermik pik simektitin yapısındaki adsorbe suyu, ikincisi bağ suyu, üçüncüsü ise tamamen yapıdaki suyun kaybı ile gerçekleşmiştir. (MacKenzie, 1957; Paterson and Swaffield, 1987). Ekzotermik pik 1003°C’de gözlenmektedir.



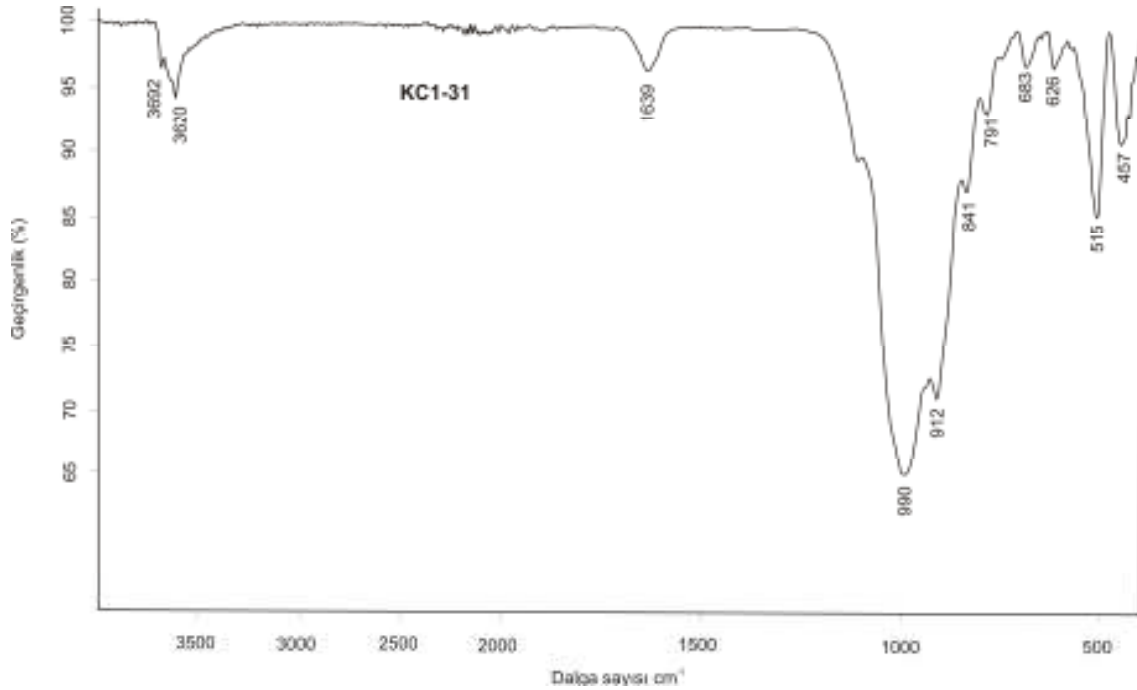
Şekil 4.19. Kozören kil yatağındaki simektitlere ait DTA-TG eğrisi (Örn. Nu., KZ-21).

4.6. FT-IR Spektroskopisi Analizi

4.6.1. Karaçayır kaolinit yatağı

Karaçayır kaolinit yatağından alınan simektite ait IR spektra örneği Şekil 4.20’de verilmiştir. Karaçayır simektitleri (KC1-31 ve KC1-33) nin 3620 cm^{-1} deki absorpsiyon bandı Al-ca zengin montmorillonitler için tipiktir (Farmer, 1974). KC1-31 örneğinde 912 cm^{-1} (AlAlOH) ve 841 cm^{-1} (AlMgOH) bandları (Şekil 4.20) oktehdralda Al ile Mg nun kısmi olarak yer değiştirdiğini göstermektedir (Madejová et al., 2002). Al-

zengin montmorillonitlerde (KC1-31, KC1-33) Si-O-Si deformasyonu 463 ve 456 cm^{-1} bandlarında görülmesi oktahedral katyonların önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir (Madejová et al., 2002).

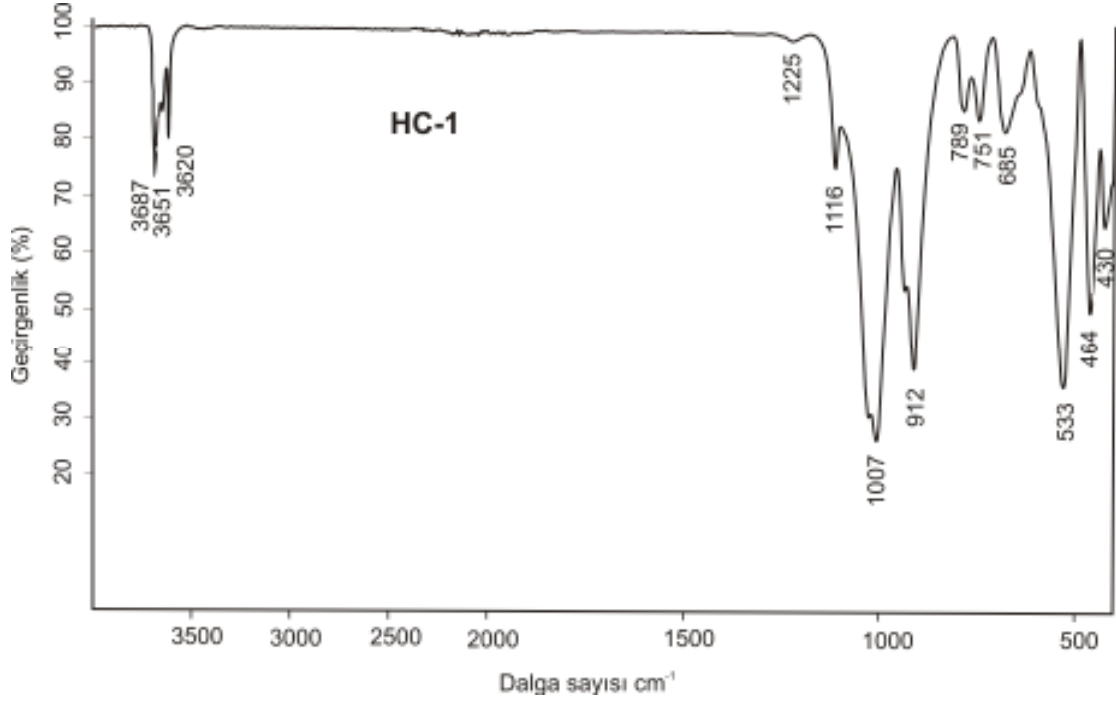


Şekil 4.20. Karaçayır simektitini temsil eden FTIR spektrumu.

4.6.2. Hallaçlar kaolinit yatağı

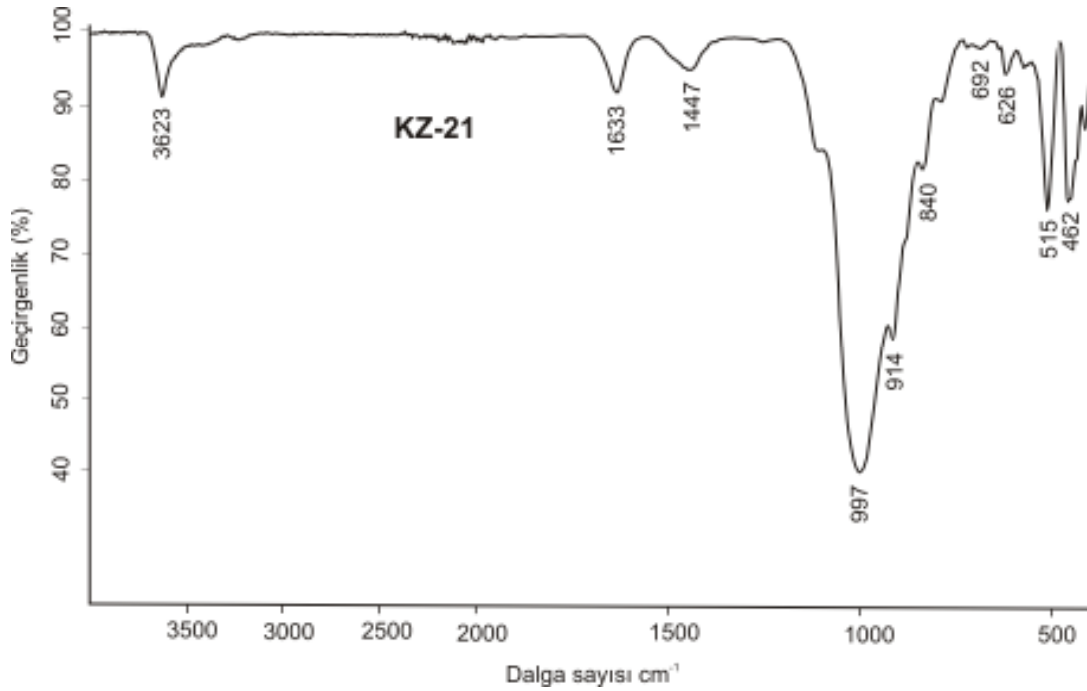
Hallaçlar kaolinitini (HC-1) ve simektiti (KZ-21) ne ait IR spektrumları Şekil 4.21 ve 4.22 de verilmiştir. Kaolinit için tipik olan 3687, 3651 ve 3620 cm^{-1} de görülen Al-OH-Al titreşim bandları iyi kristalleşmiş kaolinit olduğunu göstermektedir (Van der Marel and Beutelspacher, 1976; Madejová et al., 2002; Njoya et al., 2006; İyi kristalleşmiş kaolinitlerde görülen Si-O titreşim bandları 1007, 685 ve 464 cm^{-1} de görülmektedir (Bobos et al., 2001; Kadir and Akbulut, 2009). Hidroksillerde gözlenen Al-OH deformasyonu (912 cm^{-1}) iyi kristalleşmiş kaolinit için tipiktir (Njoya et al.,

2006). Fe-OH-Fe titreşim bandı 789 ve Si-O-Al bandı ise 533 cm^{-1} de görülmektedir (Madejová et al., 2002).



Şekil 4.21. Hallaçlar kaolinitini temsil eden FTIR spektrumu.

Hallaçlar simektitinde görülen 3623 cm^{-1} bandı montmorillonitteki Al-OH-Al ve Mg-OH-Al titreşimine karşılık gelmektedir ve Al-ca zengin montmorillonitlerde görülmektedir (Farmer, 1974; Madejová et al., 2002) (Şekil 4.22). Dar 1633 cm^{-1} bandı OH-gerilme bandlarıdır (Van der Marel and Beutelspacher, 1976). Geniş 997 cm^{-1} bandı Hallaçlar simektitinde Si-O gerilme titreşimine neden olmaktadır. Al-OH-Al (914 cm^{-1}) ve Mg-OH-Al (840 cm^{-1}) titreşim bandı oktahedralda Al ile Mg nun kısmi olarak yer değiştirdiğini göstermektedir (Madejová et al., 2002). Dar 515 cm^{-1} Al-O-Si titreşimi ve 462 cm^{-1} Si-O-Si deformasyonu bu titreşimde oktahedral katyonun etkisi olduğunu göstermektedir (Madejová et al., 2002).



Şekil 4.22. Kozören kil yatağındaki simektiti temsil eden FTIR spektrumu.

4.7.⁵⁷Fe Mössbauer Spektroskopisi

Mössbauer spektroskopisi, kil minerallerinde demirin oksidasyon alanının özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır ve bu şekilde yapıdaki demirin cinsi belirlenebilmektedir (Murad, 2006). Yapısal demirin bir kısmı kaolinitlerde tetrahedralda Fe^{+3} olarak ve/veya oktahedralda Fe^{+3} ve Fe^{+2} olarak Al ile yer değiştirir (Malden and Meads, 1967; Fysh and Clark, 1982; Petit and Decarreau, 1990; Bowen and De Grave, 1995; Murad and Wagner, 1998; Castelein et al., 2002; Lombardi et al., 2002). Mössbauer spektroskopisinde, çekirdek ve elektronlar arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde izomer kayması ve kuadrupol yarıma gibi parametreler kullanılmaktadır. İzomer kayma, Mössbauer spektrumunda olması gereken 0 hızından bir kayma olarak adlandırılır ve demir koordinasyonu hakkında bilgi verir (Murad, 2006). Kaolinitin yapısındaki yüzey demiri bileşiklerinin izomer kayma ve kuadrupol değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Başlıca demir oksit bileşiklerinin Mössbauer spektroskopik parametreleri (Goodman, 1978)

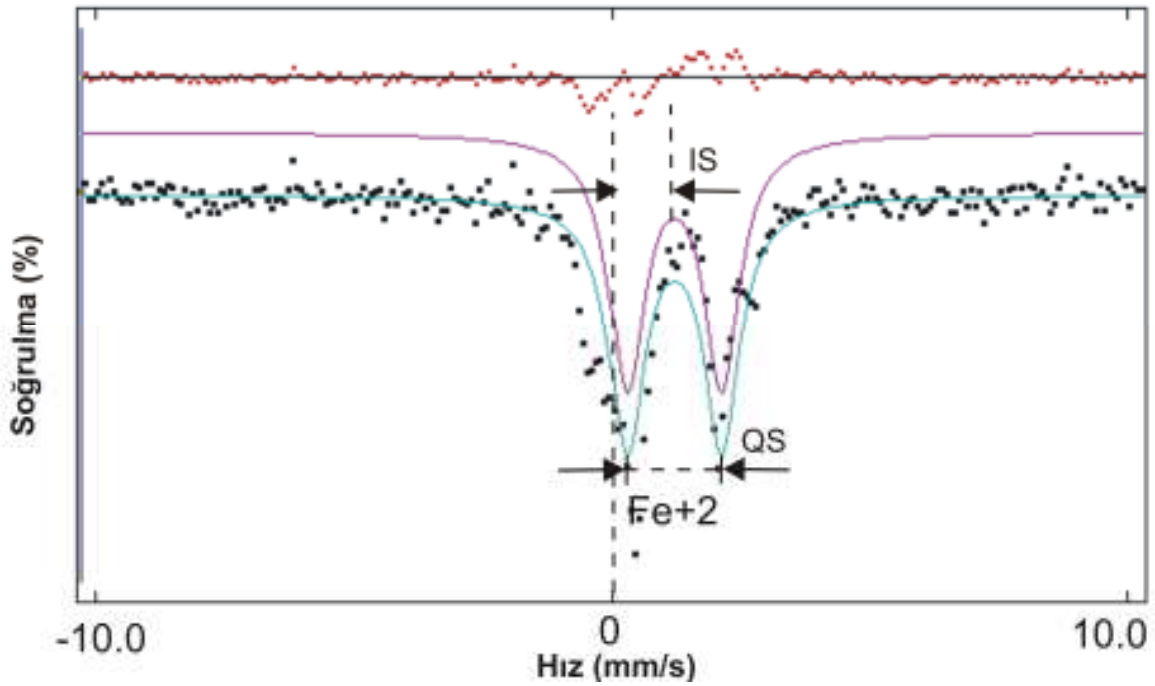
Mineral	Sıcaklık(T) (K)	İzomer kayma (mm/s)	Kuadrupol yarıma (mm/s)
Hematit	297	0.37	-0.20
Magnetit	297	0.26	0
		0.67	0
Götit	297	0.37	-0.26
		0.48	-0.24
Lepidokrosit	297	0.37	0.53

Kaolinitte oktahedralda Fe^{+3} için Mössbauer parametreleri izomer kayma (IS) = 0.37 mm/s ve = 0.58 mm/s tetrahedral alanında izomer kayma (IS) = 0.2 mm/s ve kuadrupol yarıma (QS) = 1 mm/s değerindedir (Malden ve Meads, 1967; Petit ve Decarreau, 1990). Fe^{+3} ve Fe^{+2} kuadrupol yarıma (QS) değerleri ile birbirinden çok kolaylıkla ayırt edilmektedir. Fe^{+2} daha yüksek kuadrupol yarıma (QS) değerleri (2.4 ile 0.0 mm s⁻¹ arasında) göstermektedir (Syssa-Magale' et al., 2004). KC1-21 kaolinit örneğinde oda sıcaklığında (300 K) simetrik Fe^{+2} çifti görülmektedir (Şekil 4.23). Oktahedral alanındaki Fe^{+2} spectra değerleri (IS= 1.204 ve QS= 1.854 mm s⁻¹) KC1-21 örneği için karakteristiktir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Karaçayır kaolinit yatağındaki kaolinit ve simektitlerin Mössbauer değerleri

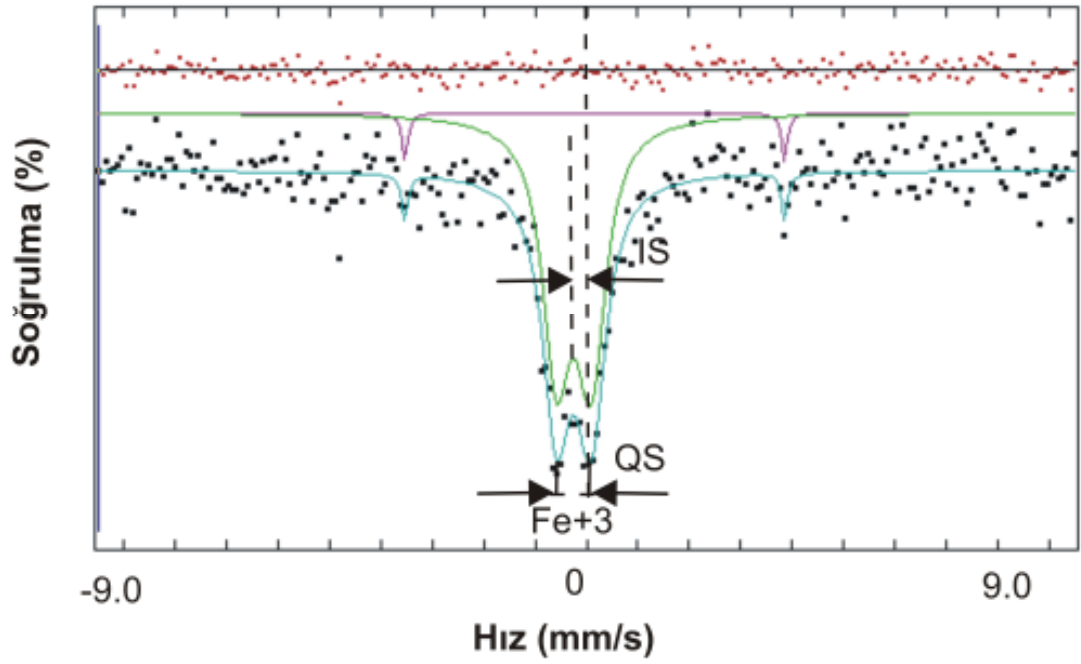
	İzomer kayma (mm/s)	Kuadrupol yarıma (mm/s)
KC1-21 (kaolinit)	1.2	1.85
KC1-31 (simektit)	0.23	0.65
Fe^{III} oktahedral*	0.37	0.58
Fe^{II} oktahedral*	1.00	2.39

* kaolinit mineralindeki yapısal demir için Mössbauer parametreleri (Castelein et al., 2002).



Şekil 4.23. Karaçayır kaolinit yatağı kaolinitinin (Örn. Nu., KC1-21) Mössbauer spektrumu. IS: izomer kayma, QS: Kuadrupol yarıma.

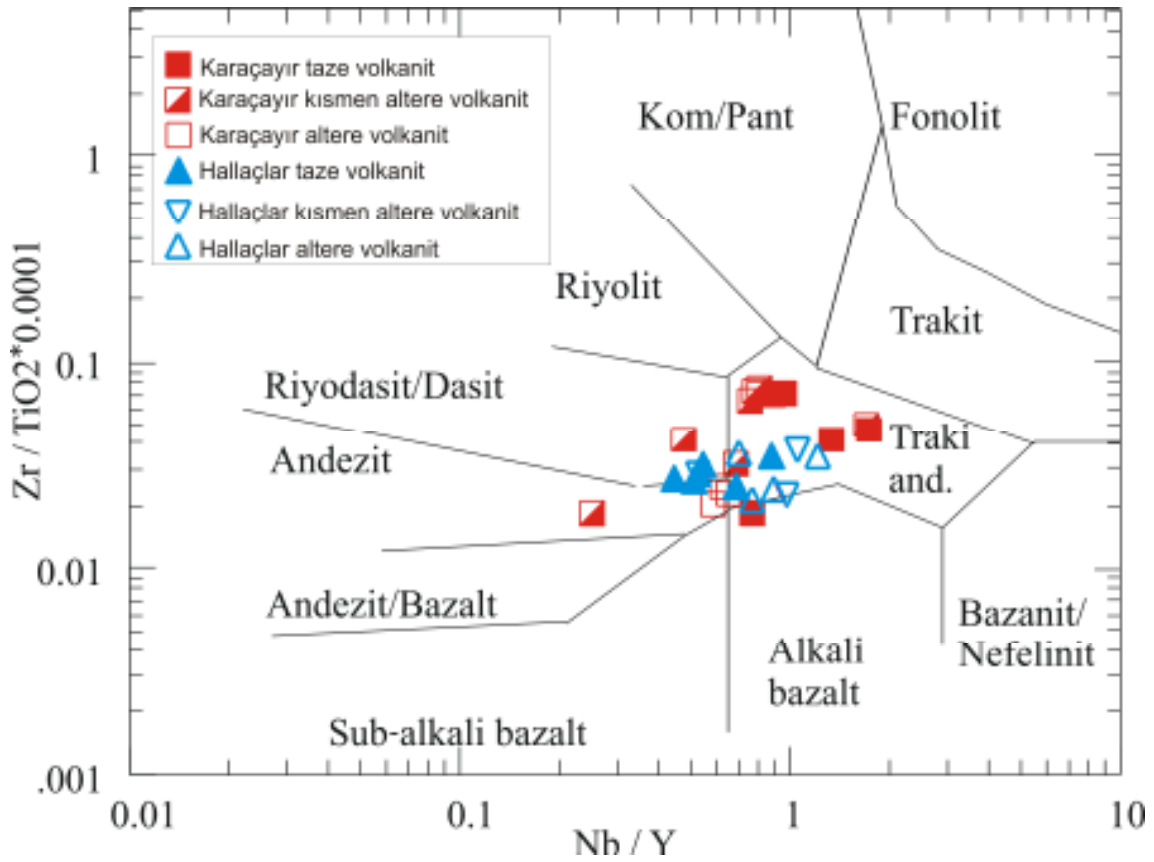
Oda sıcaklığında simektit için Fe^{+3} ün Mössbauer değerleri kaolinitinkine yakındır (IS= 0.36 mm/s ve QS= 0.59 mm/s) (Silver et al., 1980). Karaçayır simektit örneğinde (KC1-31) oda sıcaklığında bir simetrik Fe^{+3} çifti oktahedralda IS=0,238 ve QS= 0,652 $mm\ s^{-1}$ değerleri göstermektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. Karaçayır kaolinit yatağı simektitinin (Örn. Nu., KC1-31) Mössbauer spektrumu.

4.8. Tüm Kayaç Kimyasal Analizleri

Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit ocaklarından alınan 56 adet örneğin major ve iz elementleri Çizelge 4.6' ve 4.9 da verilmiştir. Winchester and Floyd (1977)'in volkanik kayaçları sınıflama diagramlarında Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatağındaki taze, kısmen altere ve altere örneklerin trakiandezit, riyodasit/dasit ve andezit oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. Winchester and Floyd 1977'e göre Karacayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarındaki volkanitlerin hareketli elementler (Nb/Y - $Zr/TiO_2 * 0.0001$) kullanılarak adlandırma diyagramı.

4.8.1. Karacayır kaolinit yatağı

SiO_2 içeriği altere volkanitlerde %43.1 ile %74.12 arasında, metamorfitlelerde ise %35.77 ile %60.35 arasındadır (Çizelge 4.6). Al_2O_3 değeri altere volkanitlerde %8.59-%15.8, metamorfitlelerde %3.59-%22.83 arasındadır. Karacayır kaolinit yatağında Al_2O_3 artışıyla birlikte SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O ve TiO_2 de taze volkanitlerden saflaştırılmış kaolinit örneklerine doğru azalış gözlenmektedir. Buna karşın taze şistlerden altere şistlere doğru SiO_2 ve K_2O azalırken Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve TiO_2 de artış olmaktadır. Fe_2O_3 ve TiO_2 değerleri şistlerde volkanitlere göre daha yüksektir ve birbirleriyle pozitif korelasyon göstermektedir.

Çizelge 4.6. Karaçayır kaolinit yatağına ait örneklerin tüm kayaç kimyasal analiz sonuçları. $Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{(Sm_N + Gd_N)}$ and $Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$ (Mongelli, 1997), A.Z: 1050°C sıcaklıktaki kayıp.

% ağırlık	Taze volkanit örnekler				Ortalama (n=3)	Kısmen altere volkanit örnekler			
	KC5-2	KC1-33	KC2-17			KC1-2	KC1-5	KC2-2	KC2-3
SiO ₂	64.14	62.15	47.34	57.87	87.58	62.00	73.14	70.25	
Al ₂ O ₃	14.10	16.72	15.77	15.53	3.27	6.00	13.45	12.74	
ΣFe ₂ O ₃	4.49	8.93	8.53	8.81	3.91	2.58	1.14	2.12	
MgO	1.57	0.81	3.73	2.03	0.35	4.68	0.92	0.54	
CaO	3.01	0.33	11.76	5.03	0.32	8.29	1.42	3.30	
Na ₂ O	2.87	0.26	4.79	2.64	0.04	0.08	0.15	0.18	
K ₂ O	6.10	4.59	0.30	3.66	0.41	0.93	3.80	4.22	
TiO ₂	0.94	0.95	1.86	1.25	0.20	0.54	0.08	0.08	
P ₂ O ₅	0.54	0.13	0.21	0.29	0.026	0.110	0.041	0.036	
MnO	0.12	0.04	0.10	0.08	0.02	0.04	0.11	0.25	
Cr ₂ O ₃	0.020	0.014	0.032	0.02	0.154	0.040	0.002	<0.002	
A.Z.	1.8	4.8	5.4	2.66	3.5	14.2	5.7	6.1	
Top	99.68	99.79	99.84	99.77	99.91	99.55	100.00	99.82	
ppm									
Ba	1116	546	15	559	171	115	458	1257	
Be	5	2	<1	2.66	<1	1	3	3	
Co	11.9	115.7	20.8	49.46	50.3	8.9	0.7	0.7	
Cs	10.8	6.0	0.4	5.73	7.4	3.7	9.2	10.4	
Ga	17.7	21.2	18.5	19.13	2.7	7.2	14.5	12.6	
Hf	13.1	7.1	3.2	7.8	0.9	6.0	2.5	2.4	
Nb	28.4	21.5	3.9	17.93	4.0	10.8	15.5	15.8	
Rb	211.0	165.3	6.7	127.6	21.3	46.7	146.5	167	
Sn	4	3	1	2.66	<1	1	3	3	
Sr	634.8	62.8	380.1	359.23	106.5	107.3	252.1	218.2	
Ta	2.1	1.6	0.3	1.33	0.3	0.8	1.7	1.6	
Th	32.8	12.8	0.4	15.3	2.8	7.2	15.6	15.5	
U	12.7	14.7	3.3	10.23	1.5	2.8	6.7	7.6	
V	92	129	258	159.6	46	52	<8	<8	
W	4.6	2.5	<0.5	2.53	0.6	1.3	2.7	3.3	
Zr	435.5	237.7	114.5	262.56	29.2	224.0	59.4	57.3	
Y	16.4	28.2	41.6	28.73	4.5	22.7	19.2	20.2	
La	56.6	62.1	9.2	42.63	6.7	19.8	27.0	26.1	
Ce	116.4	136.4	21.9	91.56	13.0	42.4	51.1	50.0	
Pr	13.26	16.14	3.57	10.99	1.59	5.25	5.53	5.37	
Nd	48.2	64.7	18.5	43.8	6.0	20.8	18.9	17.9	
Sm	8.04	12.54	5.77	8.78	1.00	4.2	3.39	3.21	
Eu	1.70	2.93	2.30	2.31	0.22	0.89	0.63	0.56	
Gd	6.51	12.20	7.76	8.82	0.81	3.87	2.87	2.71	
Tb	0.79	1.72	1.46	1.32	0.13	0.67	0.56	0.53	
Dy	3.89	8.69	9.05	7.21	0.71	3.90	3.09	3.21	
Ho	0.65	1.47	1.87	1.33	0.16	0.78	0.61	0.65	
Er	1.71	3.87	5.27	3.61	0.45	2.32	1.8	1.88	
Tm	0.27	0.57	0.74	0.52	0.08	0.36	0.29	0.33	
Yb	1.85	3.65	4.73	3.41	0.47	2.25	1.97	2.11	
Lu	0.27	0.50	0.68	0.48	0.08	0.33	0.28	0.32	
Pb	3.1	7.4	1.2	3.9	17.5	6.8	31.2	17.8	
Zn	54	127	14	65	45	41	13	22	
Ni	50.4	485.3	38.8	191.5	918.4	167.0	17.6	19.3	
Au (ppb)	2.2	5.8	<0.5	2.83	0.7	<0.5	4.3	0.8	
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
Mo	1.8	2.3	1.1	1.73	1.1	0.4	0.1	1.0	
Cu	29.6	41.7	4.1	25.13	10.2	11.6	0.3	0.2	
As	2.8	86.7	2.3	30.6	845.3	42.2	21.4	34.5	
Cd	0.1	0.4	<0.1	0.2	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	
Sb	0.7	0.4	<0.1	0.4	5.4	0.5	0.2	0.2	
Σ REE	260.14	327.48	92.8	226.8	31.4	107.82	118.02	114.88	
(Eu/Eu) _N	0.71	0.72	1.05	0.82	0.74	0.67	0.61	0.58	
(Ce/Ce) _N	0.96	0.99	0.90	0.95	0.90	0.96	0.92	0.93	
(La/Sm) _N	4.43	3.11	1.00	2.84	4.22	2.96	5.01	5.11	
(La/Yb) _N	20.70	11.50	1.31	11.17	9.65	5.94	9.26	8.36	
(La/Lu) _N	21.78	12.89	1.40	12.02	8.73	6.22	10.02	8.47	
(Eu/Sm) _N	0.56	0.62	1.05	0.74	0.58	0.56	0.49	0.46	
(Gd/Yb) _N	2.85	2.70	1.32	2.29	1.39	1.39	1.18	1.04	
(Tb/Yb) _N	1.82	2.01	1.31	1.71	1.18	1.27	1.21	1.07	
(Tb/Lu) _N	1.92	2.25	1.41	1.86	1.07	1.33	1.31	1.08	

Çizelge 4.6 devam...

Kısmen altere volkanit örnekler					
% ağırlık	KC2-6	KC2-7	KC2-14	KC1-12	Ortalama (n=8)
SiO ₂	69.52	62.89	72.60	61.00	69.87
Al ₂ O ₃	12.21	10.98	13.42	9.19	10.15
ΣFe ₂ O ₃	0.91	3.54	1.30	7.36	2.85
MgO	0.26	0.61	1.23	5.03	1.70
CaO	4.78	7.97	1.61	3.48	3.89
Na ₂ O	0.32	0.26	0.16	0.11	0.16
K ₂ O	5.84	3.20	3.50	2.13	3.00
TiO ₂	0.08	0.35	0.08	0.43	0.23
P ₂ O ₅	0.034	0.072	0.030	0.062	0.02
MnO	0.05	0.08	0.07	0.03	0.08
Cr ₂ O ₃	0.006	0.026	0.002	0.119	0.04
A.Z.	5.9	9.8	5.9	11.1	7.77
Top	99.95	99.83	99.89	100.10	99.88
ppm					
Ba	583	577	310	752	527.8
Be	3	2	4	2	2.37
Co	1.4	13.2	0.8	17.4	11.67
Cs	8.5	11.4	9.6	27.9	11.01
Ga	12.1	12.9	14.2	11.1	10.91
Hf	2.2	3.4	2.4	2.3	2.76
Nb	13.6	13.7	15.8	7.7	12.11
Rb	208.9	138.3	151	150.4	128.76
Sn	2	2	3	2	2.12
Sr	68.4	95.4	87.7	133.5	133.63
Ta	1.4	1.2	1.7	0.5	1.15
Th	14.5	11.2	14.3	6.1	10.9
U	8.7	16.3	7.5	1.4	6.56
V	<8	51	<8	70	31.37
W	3.6	2.2	3.3	0.8	2.22
Zr	51.7	109.8	55.7	78.0	83.13
Y	18.0	20.0	19.6	30.6	19.35
La	24.6	23.5	24.4	16.2	21.03
Ce	45.2	46.2	46.4	40.5	41.85
Pr	5.11	5.4	5.12	4.35	4.71
Nd	17.1	20.3	17.2	17.6	16.97
Sm	3.16	3.81	3.23	3.83	3.22
Eu	0.59	0.73	0.57	1.00	0.64
Gd	2.64	3.29	2.79	4.52	2.93
Tb	0.49	0.57	0.52	0.90	0.54
Dy	2.72	3.23	3.04	5.26	3.14
Ho	0.55	0.64	0.61	1.07	0.63
Er	1.63	1.89	1.90	3.00	1.85
Tm	0.27	0.29	0.29	0.45	0.29
Yb	1.74	1.99	2.04	2.76	1.91
Lu	0.26	0.29	0.30	0.39	0.28
Pb	18.9	56.4	22.6	19.3	23.81
Zn	26	64	9	19	29.87
Ni	253.5	589.1	10.4	380.5	294.47
Au (ppb)	0.8	0.8	<0.5	<0.5	1.11
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Mo	0.4	0.8	0.2	<0.1	0.51
Cu	0.9	12.1	0.2	2.6	4.76
As	15.1	50.2	4.1	4.8	127.2
Cd	0.3	0.5	<0.1	<0.1	0.2
Sb	0.7	1.1	0.2	1.9	1.27
Σ REE	106.06	112.13	108.41	101.83	100.06
(Eu/Eu) _N	0.62	0.63	0.58	0.73	0.64
(Ce/Ce) _N	0.89	0.92	0.92	1.12	0.94
(La/Sm) _N	4.90	3.88	4.75	2.66	4.18
(La/Yb) _N	9.56	7.98	8.08	3.96	7.84
(La/Lu) _N	9.82	8.41	8.44	4.31	8.05
(Eu/Sm) _N	0.49	0.50	0.46	0.69	0.52
(Gd/Yb) _N	1.22	1.34	1.1	1.32	1.24
(Tb/Yb) _N	1.20	1.22	1.09	1.39	1.20
(Tb/Lu) _N	1.23	1.29	1.13	1.51	1.24

Çizelge 4.6 devam...

% ağırlık	Altere volkanit örnekler					Ortalama (n=5)	Taze şist örnekleri			
	KC1-4	KC1-6	KC1-7	KC1-14	KC1-21		KC1-27	KC1-48	KC1-56	Ortalama (n=3)
SiO ₂	74.12	44.83	68.04	43.10	51.18	56.25	76.37	71.03	72.80	73.4
Al ₂ O ₃	13.55	8.59	15.86	14.70	13.15	13.17	13.05	14.56	11.87	13.16
ΣFe ₂ O ₃	0.95	7.76	1.14	5.39	6.03	4.25	2.41	2.06	3.76	2.74
MgO	0.73	6.13	1.50	4.97	5.42	3.75	0.43	1.03	0.82	0.76
CaO	0.75	10.36	0.95	9.55	5.06	5.33	0.11	1.74	1.7	1.18
Na ₂ O	0.16	0.16	0.15	0.38	0.13	0.19	0.16	0.17	1.2	0.51
K ₂ O	4.33	1.66	5.94	3.56	3.18	3.73	2.56	4.28	1.67	2.83
TiO ₂	0.07	0.38	0.08	0.83	0.62	0.39	0.68	0.88	0.63	0.73
P ₂ O ₅	0.039	0.074	0.046	0.119	0.13	0.08	0.10	0.16	0.14	0.13
MnO	0.06	0.10	0.02	0.06	0.07	0.06	<0.01	0.06	0.15	0.07
Cr ₂ O ₃	<0.002	0.342	0.002	0.027	0.058	0.08	0.009	0.016	0.013	0.01
A.Z.	5.0	19.0	6.3	17.2	14.7	12.4	4.0	3.9	5.1	4.3
Top	99.75	99.50	100.02	99.94	99.77	99.79	99.87	99.85	99.89	99.87
ppm										
Ba	288	246	265	529	428	351.2	506	631	386	507.6
Be	3	1	1	3	3	2.2	1	2	2	1.6
Co	0.5	89.1	7.9	20.8	37.1	31.08	3.0	2.2	10.3	5.16
Cs	11.0	16.2	5.8	25.9	22.3	16.24	2.5	2.5	1.7	2.23
Ga	15.4	10.7	15.1	18.0	18.9	15.62	15.2	20.2	12.5	15.96
Hf	2.5	2.3	2.7	5.7	4.7	3.58	8.3	7.6	8.4	8.1
Nb	18.3	8.6	21.0	17.9	14.4	16.04	13.0	15.8	10.1	12.96
Rb	176.8	83.1	254.4	164.3	154.3	166.58	78.7	140.1	49.9	89.56
Sn	3	2	3	3	3	2.8	3	3	1	2.3
Sr	230.5	240.6	141.9	304	243.9	232.18	59.9	50.1	55.3	55.1
Ta	2.1	0.6	2.5	1.3	1.0	1.5	1.0	1.3	0.7	1.0
Th	13.8	7.1	14.0	13.4	14.3	12.52	10.9	9.9	8.3	9.7
U	14.2	3.5	9.2	8.2	4.4	7.9	4.4	1.9	2.7	3.0
V	<8	84	<8	113	104	63.4	75	135	79	96.3
W	3.3	1.3	1.9	1.8	2.5	2.1	1.2	1.6	1.1	1.3
Zr	50.0	76.3	55.4	201.4	139.5	104.5	272	274.8	315.1	287.3
Y	21.0	14.7	23.6	28.7	22.1	22.02	15.3	14.9	25.8	18.6
La	19.9	17.7	19.3	37.5	34.0	25.68	26.4	23.2	19.5	23.03
Ce	38.5	35.9	38.1	77.8	67.9	51.64	54.9	47.5	45.9	49.43
Pr	4.19	4.34	4.26	9.48	8.20	6.09	6.69	5.46	5.31	5.82
Nd	14.1	17.0	14.3	36.3	32.1	22.76	27.3	21.2	20.9	23.13
Sm	2.85	3.08	3.02	6.90	6.33	4.43	4.80	3.54	3.94	4.09
Eu	0.51	0.64	0.5	1.45	1.22	0.86	0.95	0.51	0.95	0.8
Gd	2.66	2.73	2.93	5.86	5.82	4.0	4.31	3.01	3.80	3.7
Tb	0.55	0.48	0.60	0.97	0.90	0.7	0.66	0.45	0.67	0.59
Dy	3.28	2.68	3.63	5.18	4.77	3.90	3.50	2.32	4.00	3.27
Ho	0.65	0.50	0.71	1.01	0.96	0.76	0.68	0.51	0.89	0.69
Er	2.01	1.45	2.20	2.81	2.85	1.41	1.92	1.56	2.66	2.04
Tm	0.33	0.24	0.36	0.44	0.40	0.35	0.32	0.28	0.42	0.34
Yb	2.16	1.46	2.40	2.69	2.73	2.28	1.99	1.9	2.90	2.26
Lu	0.31	0.22	0.35	0.39	0.38	0.33	0.29	0.33	0.44	0.35
Pb	45.6	10.1	7.2	16.3	18.3	19.5	3.9	0.8	9.1	4.6
Zn	19	41	12	89	59	44	3	8	27	12.6
Ni	7.0	1363	117.7	189.7	421	419.68	19.3	27.1	44.5	30.3
Au (ppb)	<0.5	1.2	<0.5	0.9	0.9	0.8	2.8	8.8	1.2	4.26
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.1	1.0	0.4	0.9	0.5	0.58	1.0	1.5	1.7	1.4
Cu	0.2	21.4	1.2	17.4	36.5	15.34	74.3	203.9	21.3	99.83
As	5.1	74.2	6.0	84.5	18.5	37.6	66.9	32.9	8.3	33.36
Cd	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Sb	0.2	1.8	0.7	0.8	0.5	0.8	0.2	0.1	0.3	0.2
Σ REE	92.0	88.42	92.66	188.78	168.56	126.08	134.71	111.77	112.28	119.58
(Eu/Eu) _N	0.56	0.67	0.51	0.69	0.61	0.60	0.63	0.47	0.75	0.61
(Ce/Ce) _N	0.94	1.05	0.95	0.95	0.92	0.96	0.94	0.95	1.06	0.98
(La/Sm) _N	4.39	3.62	4.02	3.42	3.43	3.77	3.46	3.04	3.11	3.20
(La/Yb) _N	6.23	8.20	5.43	9.42	8.42	7.54	8.96	8.25	4.54	7.25
(La/Lu) _N	6.66	8.35	5.72	9.98	9.29	8.0	9.45	7.29	4.60	7.11
(Eu/Sm) _N	0.47	0.55	0.43	0.55	0.51	0.50	0.52	0.38	0.63	0.51
(Gd/Yb) _N	0.99	1.51	0.98	1.76	1.72	1.39	1.75	1.28	1.06	1.36
(Tb/Yb) _N	1.08	1.40	1.06	1.54	1.41	1.29	1.41	1.01	0.98	1.13
(Tb/Lu) _N	1.16	1.43	1.12	1.63	1.55	1.37	1.49	0.89	1.00	1.12

Çizelge 4.6 devam...

Altere şist örnekleri								
% ağırlık	KC1-28	KC1-34	KC1-37	KC1-39	KC1-40	KC1-41	KC1-44	KC1-49
SiO ₂	60.35	49.96	45.45	83.49	54.05	64.77	53.03	57.68
Al ₂ O ₃	19.79	16.07	3.59	8.49	0.13	13.63	22.83	20.45
ΣFe ₂ O ₃	1.66	4.73	7.62	1.70	9.07	2.72	2.12	0.93
MgO	0.75	5.58	22.28	0.72	7.76	1.20	1.29	1.09
CaO	0.50	5.52	7.10	0.22	12.28	3.61	0.97	5.49
Na ₂ O	0.18	6.66	0.07	0.21	<0.01	2.18	0.11	0.07
K ₂ O	0.24	0.44	<0.01	2.06	0.03	0.36	0.08	0.55
TiO ₂	2.51	0.64	0.11	0.59	<0.01	0.90	2.69	1.07
P ₂ O ₅	0.02	0.34	0.02	<0.01	0.01	0.08	0.03	0.22
MnO	<0.01	0.06	0.12	<0.01	0.32	0.12	<0.01	<0.01
Cr ₂ O ₃	0.045	0.067	0.358	0.013	0.003	0.012	0.036	0.017
A.Z.	13.9	9.7	12.7	2.4	16.2	10.3	16.7	12.3
Top	99.93	99.84	99.61	99.90	99.89	99.90	99.91	99.92
ppm								
Ba	55	26	4	393	8	20	8	20
Be	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Co	1.4	20.8	85.1	2.2	17.8	12.8	1.4	11.5
Cs	3.5	1.5	0.4	1.7	0.4	0.5	1.2	0.8
Ga	20.7	16.3	4.2	10.2	0.8	13.6	29.7	16.1
Hf	5.6	2.0	0.5	11.7	<0.1	11.7	4.7	9.5
Nb	6.5	3.7	1.1	11.9	0.3	25	6.2	26.6
Rb	8.4	23.5	0.7	57.2	1.1	12.1	3.5	20.4
Sn	2	<1	<1	2	<1	2	2	1
Sr	16.7	202.6	19.4	49.0	65.3	29.6	12.4	38.2
Ta	0.5	0.3	<0.1	0.8	<0.1	2.1	0.4	1.8
Th	0.4	0.5	<0.2	3.5	0.4	4.0	0.3	9.2
U	0.5	0.5	0.2	1.2	2.5	2.4	0.9	3.5
V	333	31	70	50	<8	43	423	84
W	1.3	0.8	<0.5	1.0	<0.5	6.2	<0.5	3.2
Zr	181.3	64.9	21.9	412.5	1.5	441.9	180.3	348.7
Y	10.8	29.5	3.7	12.4	11.6	14.7	4.5	11
La	1.2	14.8	6.2	15.6	1.4	6.6	0.8	11.1
Ce	3.2	40.3	16.8	33.0	2.4	11.9	1.5	22.4
Pr	0.46	6.05	2.36	3.92	0.32	1.82	0.21	2.74
Nd	2.0	27.8	10.3	14.4	1.5	8.1	0.9	11.0
Sm	0.74	6.73	1.89	2.85	0.55	1.57	0.27	1.91
Eu	0.29	1.91	0.12	0.55	0.22	0.46	0.1	0.35
Gd	1.23	7.30	1.40	2.68	1.12	2.28	0.39	1.76
Tb	0.33	1.26	0.17	0.43	0.23	0.40	0.1	0.28
Dy	2.46	6.97	0.83	2.60	1.53	2.45	0.7	1.57
Ho	0.55	1.38	0.15	0.49	0.38	0.54	0.17	0.33
Er	1.72	3.72	0.41	1.52	1.16	1.64	0.58	1.09
Tm	0.27	0.54	0.06	0.24	0.15	0.26	0.11	0.19
Yb	1.84	3.41	0.37	1.68	1.02	1.72	0.92	1.32
Lu	0.32	0.50	0.05	0.27	0.15	0.29	0.18	0.23
Pb	4.0	1.5	0.7	2.5	4.1	2.0	4	3.4
Zn	7	21	22	3	15	19	1	3
Ni	10.5	233	546.6	30.6	88.3	54.1	1.6	27.1
Au (ppb)	0.8	<0.5	<0.5	<0.5	2.0	1.7	5.2	33
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.2	0.6	0.2	1.1	5.4	1.2	<0.1	1.3
Cu	3.3	1.0	8.7	2.3	84.3	109.1	0.2	55.5
As	2.5	1.8	1.7	<0.5	54.6	19.0	1.0	41.7
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	<0.1
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1
Σ REE	16.61	122.67	41.11	80.23	12.13	40.63	6.93	56.27
(Eu/Eu) _N	0.92	0.83	0.22	0.60	0.85	0.74	0.94	0.58
(Ce/Ce) _N	1.07	1.05	1.09	0.98	0.77	0.78	0.83	0.92
(La/Sm) _N	1.01	1.38	2.06	3.44	1.60	0.24	1.87	3.66
(La/Yb) _N	0.43	2.93	11.33	6.27	0.92	2.59	0.58	5.68
(La/Lu) _N	0.38	3.07	12.89	6.00	0.96	2.36	0.45	5.01
(Eu/Sm) _N	1.03	0.75	0.16	0.51	1.05	0.77	0.98	0.48
(Gd/Yb) _N	0.54	1.73	3.06	1.29	0.89	1.07	0.79	1.08
(Tb/Yb) _N	0.76	1.57	1.96	1.09	0.96	0.99	1.95	0.90
(Tb/Lu) _N	0.67	1.65	0.34	1.04	1.00	0.90	0.36	0.79

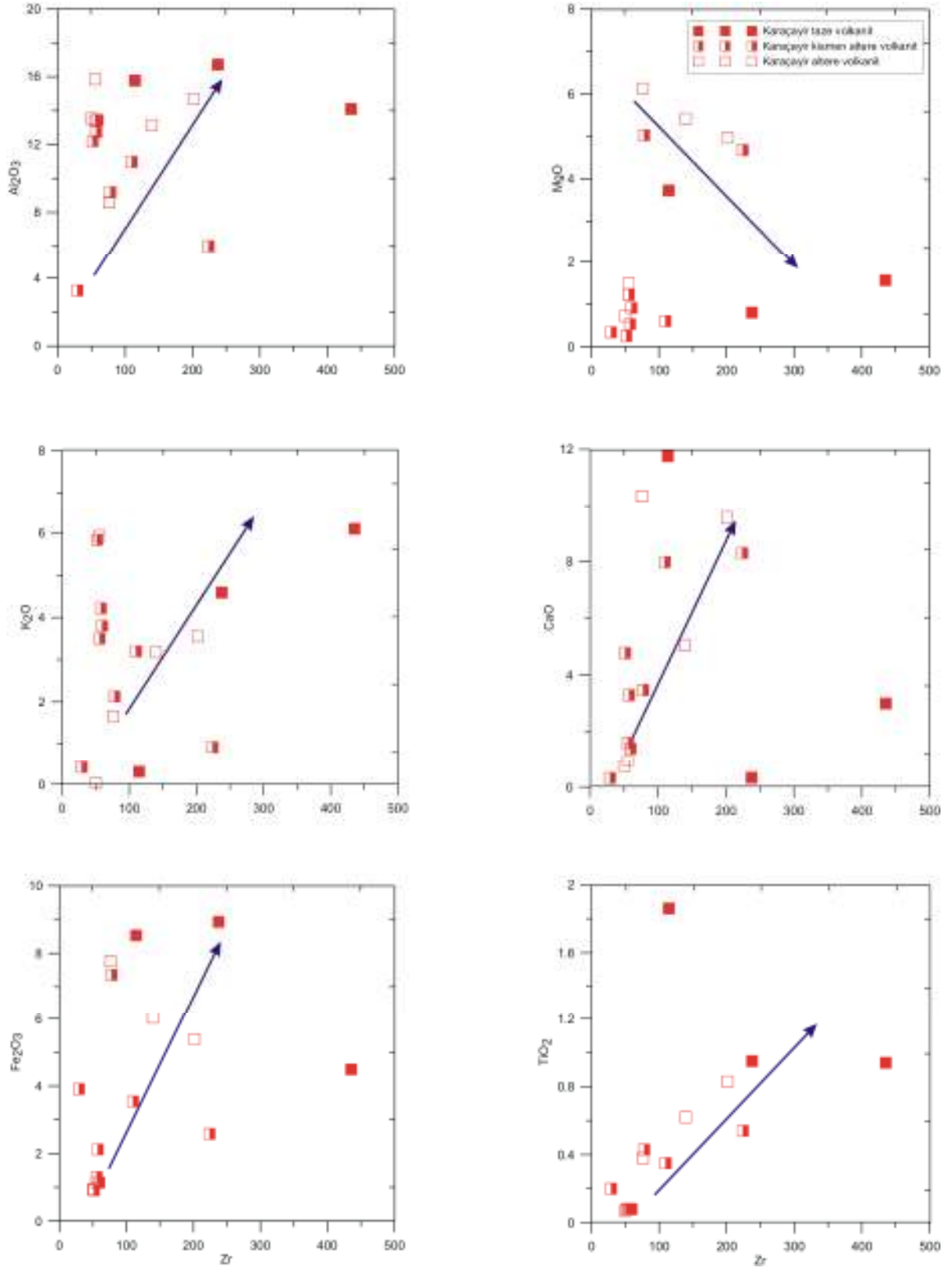
Çizelge 4.6 devam...

% ağırlık	Altere şist renkleri			Ortalama (n=11)	Dolomit
	KC1-52	KC1-55	KC1-59		KC1-35
SiO ₂	39.08	35.77	41.65	53.20	3.19
Al ₂ O ₃	8.87	3.90	12.78	11.86	0.45
ΣFe ₂ O ₃	1.44	4.52	9.16	4.15	0.82
MgO	9.28	12.41	2.67	5.91	19.91
CaO	14.67	16.63	1.31	6.20	29.81
Na ₂ O	0.09	<0.01	0.15	0.88	0.02
K ₂ O	2.29	<0.01	3.12	0.83	0.09
TiO ₂	0.47	0.15	0.53	0.87	0.02
P ₂ O ₅	0.12	0.01	0.1	0.08	0.02
MnO	0.12	0.25	0.04	0.09	0.10
Cr ₂ O ₃	0.018	0.252	0.067	0.08	0.003
A.Z.	23.3	25.8	28.1	15.58	45.2
Top	99.79	99.75	99.79	99.83	99.64
ppm					
Ba	168	7	265	88.54	10
Be	<1	<1	2	1.09	<1
Co	7.6	26.3	56.5	22.12	3.2
Cs	4.5	0.1	51.7	6.02	0.2
Ga	10.3	6.1	16.7	13.15	0.6
Hf	3.0	0.8	3.0	4.78	<0.1
Nb	8.4	0.8	9.7	9.1	0.4
Rb	78.1	0.4	182.4	35.25	3.4
Sn	1	<1	3	1.54	<1
Sr	104.9	321.3	370.6	111.81	121.1
Ta	0.6	<0.1	0.7	0.68	<0.1
Th	6.4	<0.2	11.7	3.34	0.4
U	3.5	<0.1	21.8	3.37	2.4
V	107	37	129	112.27	25
W	1.0	<0.5	1.9	1.58	<0.5
Zr	107.1	33.2	100.5	172.16	3.7
Y	12.7	11.5	25.2	13.41	8.0
La	15.7	0.6	31.2	9.56	4.0
Ce	29.9	1.1	63.7	20.56	6.4
Pr	3.62	0.23	7.35	2.64	0.90
Nd	14.6	1.6	30.3	11.13	4.0
Sm	2.86	0.75	5.51	2.33	0.97
Eu	0.68	0.24	1.12	0.54	0.32
Gd	2.76	1.28	4.84	2.45	1.30
Tb	0.43	0.28	0.79	0.42	0.25
Dy	2.38	1.81	4.33	2.51	1.51
Ho	0.46	0.4	0.84	0.51	0.34
Er	1.27	1.17	2.37	1.51	1.01
Tm	0.21	0.17	0.37	0.23	0.15
Yb	1.37	1.07	2.2	1.53	0.94
Lu	0.21	0.16	0.34	0.24	0.13
Pb	7.2	1.8	60.6	8.34	3.5
Zn	16	12	79	18	15
Ni	44.2	197.7	853.7	189.76	37.4
Au (ppb)	5.0	2.4	<0.5		<0.5
Ag	<0.1	<0.1	0.2	4.73	<0.1
Mo	1.0	0.2	12.6	2.17	1.4
Cu	36.9	0.1	71.6	33.9	7.0
As	5.9	1.1	276.3	36.91	8.9
Cd	0.2	<0.1	0.3	0.14	0.2
Sb	0.2	<0.1	12.4	1.23	0.1
Σ REE	76.45	9.69	155.26	56.18	
(Eu/Eu) _N	0.73	0.74	0.66	0.71	
(Ce/Ce) _N	0.88	0.62	0.93	0.90	
(La/Sm) _N	3.45	0.50	3.56	2.06	
(La/Yb) _N	7.74	0.37	9.58	4.4	
(La/Lu) _N	7.76	0.38	9.53	4.43	
(Eu/Sm) _N	0.63	0.84	0.54	0.7	
(Gd/Yb) _N	1.63	0.96	1.78	1.34	
(Tb/Yb) _N	1.34	1.11	1.53	1.28	
(Tb/Lu) _N	1.34	1.15	1.52	0.97	

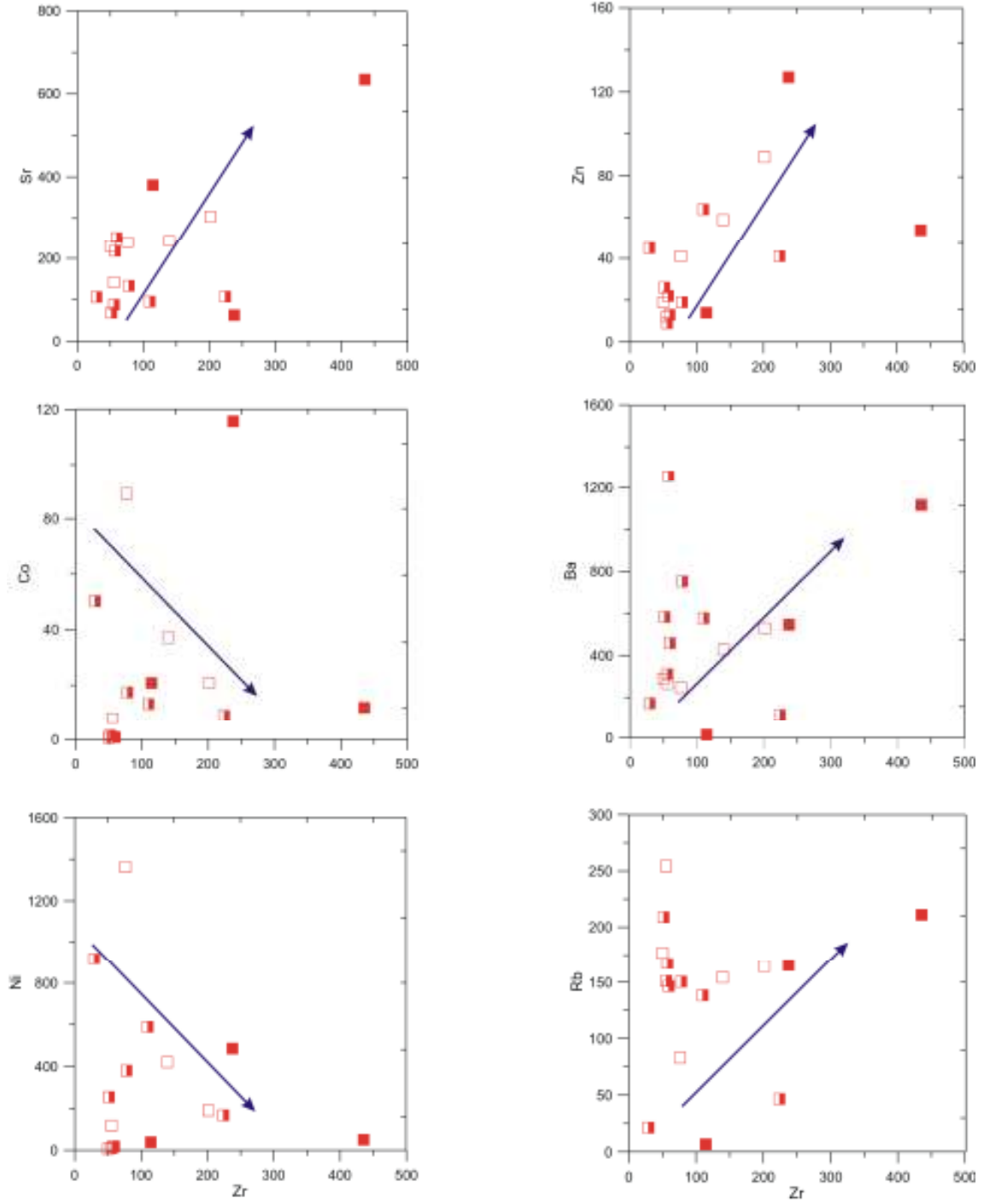
Değişim diyagramlarıyla fraksiyonel kristalleşme sonucu kristalleşen minerallerin magmadan devamlı ayrılmasıyla magmanın bileşiminde meydana gelen değişimler tespit edilir. Değişim diyagramlarında hareketsiz bir element olan Zr kullanılmıştır. Değişim diyagramlarından görüleceği gibi Zr'daki artışla birlikte MgO azalırken, diğer major oksitler artış göstermektedir (Şekil 4.26). MgO'deki azalmalar, olasılıkla klinopiroksen alterasyonu ile, Al_2O_3 'deki artışlar, alterasyonun arttığını, K_2O 'deki artışlar K-taşıyan mineraller (muskovit, illit vb.), CaO'de gözlenen artışlar, kalsit gibi minerallerin oluşumu, Fe_2O_3 ve TiO_2 'deki artışlar Fe-Ti taşıyan piroksen, biyotit gibi minerallerin varlığı ile ilgilidir.

Silisli kaolinit zonunda SiO_2 içeriği çok yüksek (%70.2-73), Al_2O_3 içeriği ise çok düşüktür (12.8-13.45%). Bu yüksek kuvars içeriğini yansıtmaktadır. En yüksek ΣFe_2O_3 içeriği Fe-oksidasyon zonundadır (%7.36- %9.07). MgO içeriği mineralojik zonlanmaya bağlı olarak illitik-smektitik zonda %0.26-5.42, dolomitik zonda % 4.68-19.91, metamorfiklerde ise %22.28 dir. En yüksek CaO içeriği MgO ile ilişkili olarak dolomitik zondadır (%29.81). En yüksek K_2O içeriği kaolinit zonda (%2.06) ve illitik-simektitik zondadır (%5.84). Bütün zonlarda en düşük TiO_2 (0.01-0.9%) ve MnO dir (0.01-0.32%).

Volkanitlerdeki iz elementlerin fraksiyonel kristalleşme boyunca davranışlarını belirlemek için Zr'a karşı değişim diyagramları kullanılmıştır (Şekil 4.27). Zr ile iz elementlerden Rb, Ba, Zn ve Sr arasında pozitif; Ni ve Co arasında ise negatif bir ilişki gözlenmektedir. En yüksek Ba (8-1257 ppm), Sr (16.7-634.8 ppm) ve Rb değeri silisleşmiş kaolinit zonunda, Zr (8.3-435.5 ppm) illitik-simektitik ve silisli-Fe-oksitli zonda bulunmaktadır. Ba ve Rb benzer davranış gösterirler, fraksiyonel kristalleşme sırasında daha geç evrede oluşan K-taşıyan minerallerin (K-feldispat ve bazen hornblend) bünyesinde olduğundan kristal ayrılaşmasına paralel olarak magma içindeki konsantrasyonları artar ve Zr'a karşı pozitif korelasyon gösterirler (Kadir, 2007).



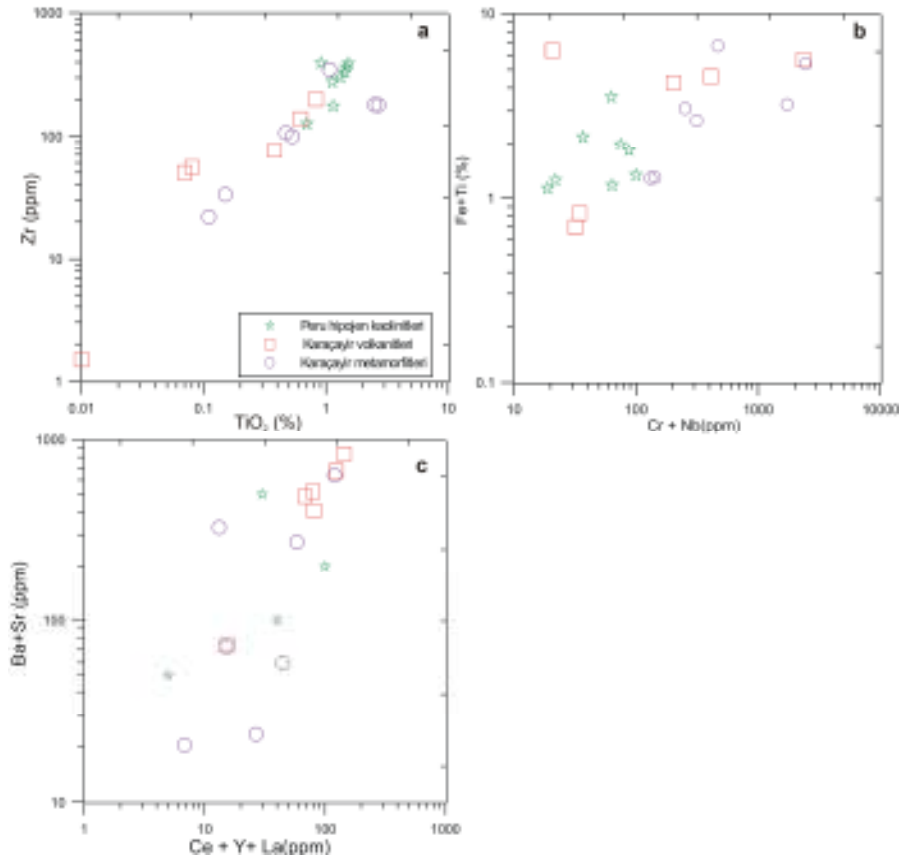
Şekil 4.26. Karacayır volkanitlerinin Zr'a karşı major oksit değişim diyagramları. Major oksitlerde %, Zr da ppm kullanılmıştır.



Şekil 4.27. Karaçayır volkanitlerinin iz element (Sr, Zn, Co, Ba, Ni, Rb) ikili değişim diyagramları. İz elementlerde ppm kullanılmıştır. Semboller için bkz.şekil 4.26.

Sr ve Ba K-taşıyan (K-feldispat ve illit) ve Ca-taşıyan fazlarda (örn. Ca-plajiyoklaz) oluşmaktadır ve volkaniklerde şistlere göre daha yüksektir (KC 2-17 ve KC 2-23 hariç). Altere şistlerde yüksek Cr, Co ve V içeriği Fe_2O_3 (0.93-9.16%) içeriğiyle ilişkilidir. Diğer iz elementleri düşük konsantrasyonlar göstermektedir. Volkanitlerde toplam REE değerleri şistlere göre daha yüksektir (ortalama 96.38-190.16 ppm).

Hidrotermal kökenli (hipojen) ve yüzeysel bozunmayla oluşmuş (süperjen) kaolen yataklarını jeokimyasal olarak ayırmak için iz element oranları (P/S, Zr/Ti, Cr+Nb/Ti+Fe ve Ce+Y+La/Ba+Sr) kullanılmaktadır (Dill et al., 1997; Dill, 2001). S, Ba ve Sr hipojen yataklarda zenginleşirken, Cr, Nb, Ti, Ce, Y ve La süperjen yataklarda zenginleşmektedir (Dill et al., 1997). Karaçayır kaolinit yatağında Zr/TiO₂ diyagramında Peru hipojen kaolinitleri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 4.28a). Fe+Ti'a karşılık Cr+Nb diyagramında altere metamorfitlelerin Fe+Ti ve Cr+Nb değerleri altere volkanitlerle benzerlik göstermektedir ve geneline bakıldığında Peru kaolinitleri ile uyumludur. (Şekil 4.28b). Ba+Sr değerleri süperjen kaolinitlere göre daha yüksek, Ce+Y+La değerleri daha düşüktür ve hipojen kökenliler ile uyumludur (Şekil 4.28c).

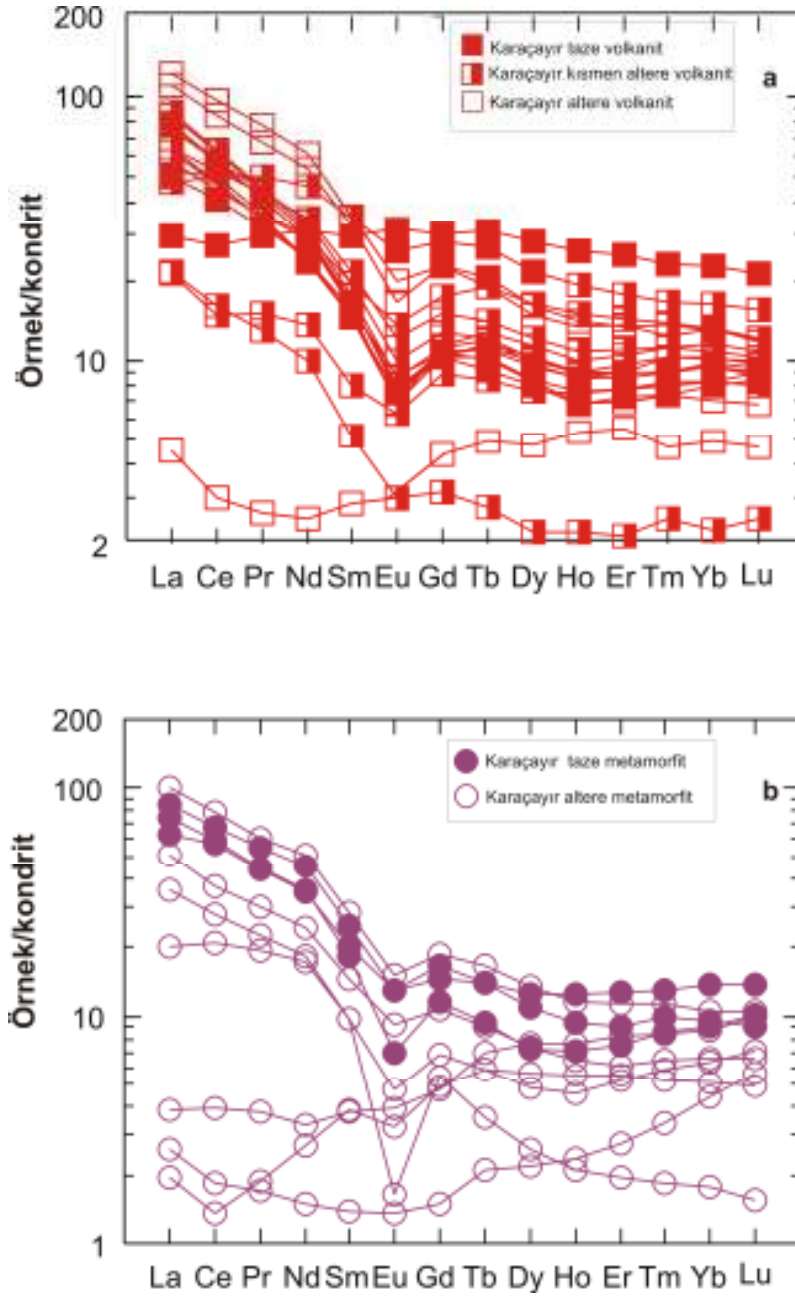


Şekil 4.28. Karacayır kaolinit yatağındaki örneklerin bazı element içeriklerinin Peru kaolinitleri ile karşılaştırılması. a- Zr'a karşılık TiO₂, b- Cr+Nb'a karşılık Fe+Ti, c- Ce+Y+La'a karşılık Ba+Sr (Peru kaolinit verileri Dill et al., 1997'den alınmıştır). Grafiklerde yatay ve düşey eksen logaritmik olarak alınmıştır.

4.8.1.1. Nadir toprak elementleri

Volkanitlerdeki ve metamorfitlelerdeki nadir toprak elementlerinin (REE) Boynton (1984) kondrit değerlerine göre normalize edilmiş diyagramı Şekil 4.29 a ve b de verilmiştir. Bazı örneklerde (hem volkanit hem de metamorfitlelerde) özellikle altere örneklerde REE desenleri farklılık göstermektedirler. Karacayır kaolinit yatağında hafif nadir toprak elementlerinde (LREE) zenginleşme [$(La/Sm)_N = 0.24-5.11$; $0.50-3.66$], [$(La/Lu)_N = 0.96-21.78$; $0.38-12.89$], ağır nadir toprak elementlerinde (HREE) ise hafif nadir toprak elementlerine göre tüketilme [$(Gd/Yb)_N = 0.89-2.85$; $0.54-3.06$], [$(Tb/Yb)_N = 0.96-2.01$; $0.76-1.96$] ve negatif Eu anomalisi ($Eu/Eu^* = 0.46-1.05$; $0.22-0.94$) göstermektedir (Çizelge 4.4). Volkanitlerde ve metamorfitlelerde altere örneklerin

toplam REE içerikleri ve ağır nadir toprak elementleri ana kayaçlarından düşüktür ve bozunma işlemleri boyunca LREE zenginleşmiştir. Volkanitlerde ve metamorfitleerde negatif Ce/Ce* değerleri sırasıyla 0.77-1.12 ve 0.62-1.09 arasındadır.



Şekil 4.29. Kondrite göre normalize edilmiş Karacayir kaolinit yatağındaki volkanitler ve metamorfitele ait REE dağılımlarının karşılaştırılması (Kondrit normalize değerleri Boynton, 1984'den alınmıştır).

4.8.1.2. Saflaştırılmış killerin kimyası

Karaçayır kaolinit yatağına ait saflaştırılmış kaolinit ve simektit örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.7 de verilmiştir. Karaçayır kaolinit yatağında silis ve demir oksit minerallerinden uzaklaştırılarak mineralojik tayinler (DTA-TG, IR) ve yapısal formül hesaplanması amaçlanmıştır. Fakat yeterince saflaştırma işlemi gerçekleştirilemediğinden kaolinitte simektit ve silis kalmıştır. Sonuçta yapısal formül de hesaplanamamıştır. Kaolinitin ideal formülü $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ olup, %46.54 SiO_2 , %39.5 Al_2O_3 ve %13.96 H_2O içermektedir (Weaver, 1989; Giese, 1988). Karaçayır kaolinitinde ise SiO_2 %57.9, Al_2O_3 %19.74 ve H_2O oranı 14.4% dır. Karaçayır kaolinitlerinde SiO_2/Al_2O_3 oranı 2.9 olup ideal kaolinit değerlerinden yüksektir (Weaver, 1976). İdeal kaolinitlerin Fe_2O_3 içerikleri % 1-2 arasındadır. Karaçayır kaolinitlerinde yüksek olması (% 3.78) Fe-oksit mineralleri ile ilişkilidir.

İdeal kaolinitte MgO içeriği %0.1 ile %1.0 arasındadır. MgO içeriğinin %1.46 olması simektitin varlığını göstermektedir. Diğer major oksitler (CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 ve MnO) düşük değerdedir. Bu oksitlerin düşük olması, hidrotermal alterasyon boyunca kaolenleşmeyle birlikte hareketliliklerine bağlı olarak değişimine bağlıdır (Meyer and Hemley, 1967; Meunier et al., 1983; Inoue, 1995; Dill et al., 1997, 2000).

Karaçayır kaolinitinde Ba (67 ppm), Sr (47 ppm), Zr (113 ppm), Ni (24 ppm), Y (11 ppm) ve Sc (75 ppm) değerleri göstermektedir. Ba K-feldispat gibi K-lu minerallerde oluşur, dolayısıyla kaolinit örneklerinde yüksek Ba içeriği alterasyonun K-feldispattan itibaren geliştiğini göstermektedir. Sr saflaştırılmış kaolinit örneklerinde taze, kısmen altere örneklerle göre düşüş göstermektedir. Zr hareketsiz element olduğu için Zr içeriği saflaştırılmış kaolinitlerde yüksektir. Ni in düşük olması saflaştırma sırasında demirin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Nb hareketli bir element olduğu için alterasyonla birlikte süzölmüştür.

Saflaştırılmış simektit örneğinde (KC1-31) SiO_2 içeriği %55.28, Al_2O_3 %21.15, 1.64% Fe_2O_3 , 4.34% MgO dir. Diğer major oksitler düşük değerdedir.

Çizelge 4.7. Saflaştırılmış Karaçayır kaolinit ve simektitine ait kimyasal analiz sonuçları

	Kaolinit	Simektit
%	KC1-28	KC1-31
SiO ₂	57.9	55.28
Al ₂ O ₃	19.74	21.15
Fe ₂ O ₃	3.78	1.64
MgO	1.46	4.34
CaO	0.85	0.46
Na ₂ O	0.04	0.05
K ₂ O	0.26	0.15
TiO ₂	1.35	0.15
P ₂ O ₅	0.01	<0.01
MnO	<0.01	<0.01
Cr ₂ O ₃	0.062	0.005
A.Z.	14.4	16.7
Top	99.87	99.90
Ppm		
Ba	67	18
Ni	24	106
Sr	47	39
Zr	113	56
Y	11	6
Nb	<5	<5
Sc	75	2

Nesbitt ve Markovics (1997) ikincil kil minerallerinden kaolen, jips ve kloritin kimyasal bozunma indeksi (CIA) değerlerinin 100, illit ve simektitin 70-85 arasında olduğunu belirtmişlerdir. CIA değerlerinin artması, birincil minerallerinin azaldığını gösterir ve kimyasal bozunma derecesi hakkında bilgi sağlar. Karaçayır kaolinit örneğinde (KC1-28) CIA değeri (94.5) kaoliniti yansıtmaktadır. Aynı şekilde simektit örneğinde (KC 1-31) CIA değerinin daha yüksek olması (96.97) kaolinit içermesinden kaynaklanmaktadır. Ateş kayıpları %14.4 ile 16.7 arasında değişmektedir.

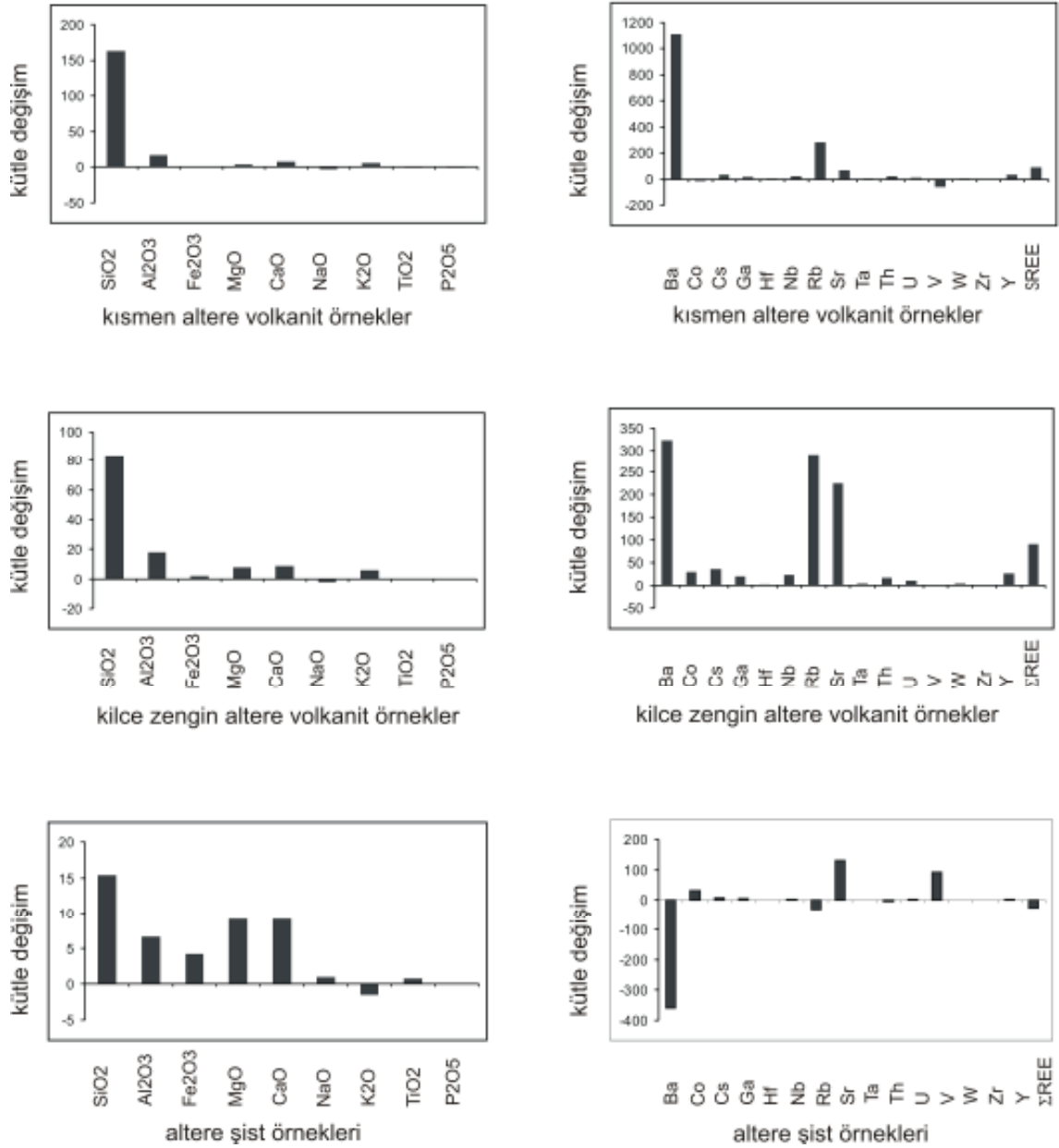
4.8.1.3. Kütle denge hesaplamaları

Hidrotermal alterasyon sırasında kayaçtaki bazı elementler hareketli davranırken bazı elementler hareketsiz davranarak kayaçta zenginleşme göstermektedirler. Alterasyona uğramış kayaçta kütle ve kimyasal değişimleri tespit etmek için hareketsiz elementler seçilmektedir (MacLean and Kranidiotis, 1987). Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarında hareketsiz element olarak Zr seçilmiştir. Karaçayır kaolinit yatağında major oksit ve iz element konsantrasyonları hidrotermal alterasyon sonucu değişmiştir (Çizelge 4.8 ve Şekil 4.30). Çizelgedeki negatif (-) değerler kayıpları, pozitif (+) değerler kazançları göstermektedir. Volkaniklerde alterasyon boyunca silisin serbest kalmasından dolayı özellikle SiO₂ kazanılmıştır (131.2 gr/100gr kayaç) ve silisleşme XRD analizinde kuvars bulunmasıyla desteklenmektedir. Bu silis yığılmasının çeşitli nedenleri vardır: 1) Geçirimsizlik, 2) Gözeneklilik, 3) Termal gradyan. Karaçayır kaolinit yatağı çok geçirimli riyolitik kayaçların alterasyonu ile oluşmuştur. Riyolit tamamen silisleştiğinden (kuvars), tane boyunun azalması ve çatlakların kapanmasıyla geçirimsizliği fark edilir bir şekilde azalır. Yukarıya doğru riyolit gözenekliliği ve geçirimsizliği azalır (Fontaine et al., 2003). Kırık zonlarında duraylı termal gradyan yukarıya doğru artmaktadır. Sıcaklık koşullarıyla birlikte termal gradyanın artması önemli miktarda kuvars yığılmasına olanak verir ve yatağın üst kısımlarında depolanır (Ondrak and Möller, 1999).

Alterasyon boyunca volkanitlerde Na₂O tüketilmiş (-2.16 gr) ve Al₂O₃ (17.55 gr), K₂O (5.7 gr), CaO (8.35 gr), Fe₂O₃ (1.86 gr) kazanılmıştır. Açık sistemde Na yıkılarak uzaklaşmıştır. Al kazanımı feldispatların alterasyonu ile, K kazanımı K-feldispatın±volkanik camın alterasyonu ile, Mg, Ca ve Fe kazanımı ferromagnezyen minerallerin (hornblend ve biyotit) ve volkan camının alterasyonu ile olmaktadır (Kadir, 2007). Mg, Ca ve Fe'in zenginleşmesi simektit, dolomit kalsit ve demiroksitli minerallerin varlığına işaret etmektedir. Altere örneklerde Cs, Ga, Sr, V ve ΣREE kısmen altere örneklere göre daha yüksektir. Ba ve Rb altere volkanitlerde artarken altere metamorfite de ise azalmıştır.

Çizelge 4.8. Karaçayır kaolinit yatağındaki örneklerin kütle kazanç ve kayıpları (gr ve ppm) (Ortalama taze kayaç bileşimi 100 gr ve Zr sabit olarak alınmıştır). n: örnek sayısı, RC: yeniden hesaplanan bileşimler, ΔC_i : net kütle değişimleri.

	Kısmen altere volkanik örnekler n=8		Altere volkanik örnekler n=5		Altere metamorfik örnekler n=11	
	RC	ΔC_i	RC	ΔC_i	RC	ΔC_i
SiO ₂	220.67	162.8	141.29	83.42	88.77	15.37
Al ₂ O ₃	32.05	16.52	33.08	17.55	19.79	6.63
ΣFe_2O_3	9.0	0.19	10.67	1.86	6.92	4.18
MgO	5.36	3.33	9.41	7.38	9.86	9.1
CaO	12.28	7.25	13.38	8.35	10.34	9.16
Na ₂ O	0.5	-2.13	0.47	-2.16	1.46	0.95
K ₂ O	9.47	5.81	9.36	5.7	1.38	-1.44
TiO ₂	0.72	-0.52	0.97	-0.27	1.45	0.72
P ₂ O ₅	0.06	-0.22	0.2	-0.08	0.13	0
Toplam	290.11	193.03	218.83	121.75	140.1	44.67
Ba	1667.01	1108.01	882.2	323.2	147.75	-359.85
Co	36.85	-12.6	78.07	28.61	36.91	31.75
Cs	34.77	29.04	40.79	35.06	10.04	7.81
Ga	34.45	15.32	39.23	20.1	21.94	5.98
Hf	8.71	0.91	8.99	1.19	7.97	-0.12
Nb	38.24	20.31	40.29	22.36	15.18	2.22
Rb	406.67	279.07	418.4	290.84	58.82	-30.73
Sr	422.06	62.83	583.2	223.97	186.58	131.48
Ta	3.63	2.3	3.76	2.43	1.13	0.13
Th	34.42	19.12	31.4	16.14	5.57	-4.12
U	20.71	10.48	19.84	9.61	5.62	2.62
V	99.07	-60.52	159.25	-0.34	187.35	91.05
W	7.01	4.48	5.27	2.74	2.63	1.33
Zr	262.56	0	262.56	0	287.3	0
Y	61.11	32.38	55.31	26.58	22.37	3.77
La	66.42	23.79	64.5	21.87	15.95	-7.07
Ce	132.18	40.62	129.71	38.15	34.31	-15.11
Pr	14.87	3.88	15.29	4.3	4.4	-1.41
Nd	53.59	9.79	57.17	13.37	18.57	-4.55
Sm	10.17	1.39	11.12	2.34	3.88	-0.2
Eu	2.02	-0.28	2.16	-0.14	0.9	0.1
Gd	9.25	0.43	10.04	1.22	4.08	0.38
Tb	1.7	0.38	1.75	0.43	0.7	0.11
Dy	9.91	2.7	9.79	2.58	4.18	0.91
Ho	1.98	0.65	1.9	0.57	0.85	0.16
Er	5.84	2.23	3.54	-0.06	2.51	0.47
Tm	0.91	0.39	0.87	0.35	0.38	0.04
Yb	6.03	2.62	5.72	2.31	2.55	0.29
Lu	0.88	0.4	0.82	0.34	0.4	0.05
Top. REE	316.03	89.23	316.7	89.9	93.75	-25.82



Şekil 4.30. Karacayır kaolinit yatağındaki altere volkanit ve metamorfitlelerdeki major element (gr) ve iz element (ppm) lerin kütile değişim diyagramları.

Zr hidrotermal alterasyon boyunca hareketsizdir, buna karşılık Nb, Y, Th, Hf ve Ti alterasyonla birlikte hareketlidir. K₂O hariç, metamorfitlelerde bütün major oksitler alterasyon boyunca kazanılmıştır.

Metamorfitleerde feldispatların bozunması sonucu iz elementlerden en fazla Ba (352 gr) tüketilmiştir. Hf, Rb, Th ve toplam REE tüketilmiştir. En fazla kazanım olan iz elementin Sr (205.76 gr) olması illit gibi K-taşıyan ve Ca-plajiyoklaz gibi Ca-lu minerallerle ilişkilidir (Abdioğlu and Arslan, 2009).

4.8.2. Hallaçlar kaolinit yatağı

Hallaçlar kaolinit yatağı ve çevresindeki Kozören kil yatağına ait taze, kısmen altere ve altere örneklere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.9 de verilmiştir. Tüm kayacın SiO₂ içerikleri %9.53-64.66, Al₂O₃ içerikleri %1.18 ile 38.32 arasındadır. Ateş zaiyatları (A.Z.) tazedden (ortalama %3.5) altereye (ortalama %24) doğru artmaktadır. Üst seviyelere doğru demir oksitli illitik-simektitik zon % 4.52 ΣFe₂O₃, %3.8 MgO ve %1.65 K₂O içermektedir. Yatağın en üst kesimindeki silisli zon yüksek SiO₂ (%92.9) içermektedir. Kozören çevresindeki simektitli ve demir oksitli alanda yüksek MgO (maksimum % 2.64), yüksek ΣFe₂O₃ (%4.04-22.32) olması simektit ve demir oksitli minerallerin (götüt, lepidokrosit, hematit, pirit ve markasit) oluşumunu göstermektedir. Jipsin yoğun olarak görüldüğü KZ-26 örneğinde ise CaO içeriği % 21.6'ya çıkmaktadır.

Karbonatça zengin birimlerde CaO (%32.45-52.59), MgO (%0.52-1.04) ve ateş zaiyatının %29.7-43.1 arasında olması kalsit bolluğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.9. Hallaçlar kaolinit yatağına ait örneklerin tüm kayaç kimyasal analiz sonuçları

% ağırlık	Taze volkanit örnekler					Kısmen altere volkanit örnekler						
	HC-15	HC-19	HC-52	HC-53	HC-55	ortalama (n=5)	HC-9	HC-23	HC-26	HC-37	HC-7	ortalama (n=5)
SiO ₂	61.26	57.69	64.16	63.38	58.66	61.03	64.66	61.32	63.55	61.57	45.98	59.41
Al ₂ O ₃	14.43	14.58	11.88	14.96	14.43	14.05	24.71	25.50	25.38	25.12	11.11	22.36
ΣFe ₂ O ₃	4.92	5.95	3.4	6.13	5.80	5.24	0.37	0.85	0.22	0.89	4.52	1.37
MgO	1.63	5.37	2.52	1.44	5.27	3.24	0.09	0.30	0.03	0.04	3.80	0.85
CaO	5.56	4.89	5.27	3.98	5.34	5.00	0.07	0.25	0.07	0.11	14.21	2.94
Na ₂ O	2.62	2.01	2.07	2.66	2.39	2.35	0.03	0.31	<0.01	0.01	0.20	0.11
K ₂ O	3.01	1.45	2.71	3.25	1.74	2.43	0.21	2.15	0.03	0.05	1.65	0.81
TiO ₂	0.61	0.65	0.43	0.6	0.61	0.58	0.14	0.85	0.61	0.36	0.61	0.51
P ₂ O ₅	0.14	0.14	0.1	0.16	0.15	0.13	0.075	0.049	0.193	0.32	0.135	0.77
MnO	0.06	0.08	0.05	0.11	0.09	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.14	0.18
Cr ₂ O ₃	0.030	0.034	0.011	0.028	0.035	0.02	0.008	0.043	0.048	0.068	0.024	0.03
TOT/S	<0.02	0.26	<0.02	<0.02	<0.02	0.07	0.05	0.03	0.09	0.17	0.02	0.07
A.Z.	5.40	6.80	7.20	3.00	5.10	5.50	9.50	8.40	9.70	11.00	17.7	11.26
Toplam	99.67	99.64	99.80	99.70	99.61	99.68	99.87	100.03	99.85	99.54	100.08	99.87
ppm												
Ba	879	647	604	906	798	766.8	86	371	128	83	453	224.2
Co	6.3	16.3	5.5	13.4	19.3	12.16	0.8	1.1	0.4	0.7	13.7	3.34
Cs	7.5	18.3	9.3	7.6	6.1	9.76	1.0	5.2	<0.1	<0.1	11.6	3.6
Ga	15.4	15.9	12.1	16.9	15.5	15.16	5.0	22.8	34.2	30.4	12.9	21.06
Hf	4.6	4.8	4	5	5	4.68	1.5	5.8	6.0	4.0	5.2	4.5
Nb	12.3	12.8	10.1	12.9	12.4	12.1	2.8	18.8	11.8	6.8	12.6	10.56
Rb	103.5	64.1	95.6	105.4	62.7	86.26	9.7	88.9	0.7	0.7	84.2	36.84
Sn	2	2	2	2	2	2	<1	3	1	<1	2	1.6
Sr	554.3	563.7	339.8	501.7	581.9	508.28	962.8	382	2220	3559	375.5	1499.86
Ta	1	0.9	0.9	1.2	1	1	0.2	1.3	0.8	0.5	0.9	0.74
Th	16.6	15.8	12	16.3	16.2	15.38	3.7	11.2	7.8	15.8	9.1	9.52
U	5.4	5.9	3.4	5.2	5.4	5.06	0.9	2.5	1.7	1.2	2.0	1.66
V	118	122	61	104	111	103.2	43	111	203	244	86	137.4
W	2.2	1.8	1.3	1.8	1.3	1.68	<0.5	12.8	1.3	1.1	1.2	3.38
Zr	161.9	162.1	136.3	172.3	165.3	159.5	50.6	192.7	227.3	125.4	174.1	154.02
Y	24	18.6	18.5	24.5	27.8	22.68	4.0	19.3	11.2	5.6	23.9	12.8
Pb	4.7	16.2	3.9	4.3	15.2	8.86	1.60	0.90	1.60	4.70	8.5	3.46
Zn	37	24	26	38	32	31.4	2	2	8	3	61	15.2
Ni	25.8	10.8	10.5	34.1	26.6	21.56	5.8	3.3	4.5	18.7	93.1	25.08
Mo	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	0.24	0.2	<0.1	<0.1	0.6	1.2	0.44
Cu	20	19	11.7	15.3	29.2	19.04	1.9	8.4	6.4	1.9	12.9	6.3
As	9.8	94.9	5.8	9.5	1.6	24.32	7.6	2.7	1.5	5.8	21.5	7.82
Sb	0.4	0.4	0.2	0.4	0.1	0.3	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.14
La	36.2	33.4	25.7	37.3	39.9	34.5	9.3	32.4	35	49.1	29.4	31.04
Ce	71.5	67.7	52.2	73.9	72.1	67.48	18.7	56.9	63.2	118.3	61.6	63.74
Pr	7.93	7.62	5.58	8.06	8.46	7.53	2.43	6.12	6.93	10.48	7.51	6.69
Nd	29.7	29.1	19.8	31.1	33.7	28.68	10.8	20.1	22.2	24.5	28.4	21.2
Sm	5.3	5.26	3.75	5.54	6.05	5.18	1.84	3.01	2.99	2.42	5.16	3.08
Eu	1.18	1.18	0.83	1.19	1.27	1.13	0.34	0.64	0.58	0.41	1.08	0.61
Gd	4.44	3.94	3.36	4.61	5.20	4.31	1.05	2.64	2.15	2.32	4.66	2.56
Tb	0.71	0.63	0.55	0.75	0.82	0.69	0.14	0.50	0.32	0.22	0.77	0.39
Dy	4.31	3.82	3.34	4.51	5.05	4.2	0.75	3.08	1.86	1.18	4.35	2.24
Ho	0.85	0.67	0.64	0.89	0.98	0.8	0.14	0.67	0.40	0.23	0.83	0.45
Er	2.43	1.94	1.94	2.59	2.85	2.35	0.43	2.13	1.23	0.70	2.38	1.37
Tm	0.37	0.3	0.31	0.4	0.41	0.35	0.07	0.35	0.19	0.11	0.35	0.21
Yb	2.36	1.86	1.91	2.49	2.64	2.25	0.43	2.35	1.32	0.75	2.31	1.43
Lu	0.35	0.28	0.29	0.37	0.39	0.33	0.07	0.36	0.20	0.11	0.33	0.21
Σ REE	167.63	157.7	120.2	173.7	179.82	159.81	46.49	131.25	138.57	210.83	149.13	135.25
(Eu/Eu) _N	0.74	0.79	0.71	0.72	0.69	0.73	0.74	0.69	0.69	0.52	0.67	0.66
(Ce/Ce) _N	0.93	0.95	0.97	0.93	0.85	0.93	0.89	0.87	0.89	1.22	0.96	0.97
(La/Sm) _N	4.29	3.99	4.31	4.23	4.14	4.19	3.18	6.77	7.36	12.76	3.58	6.73
(La/Yb) _N	10.34	12.11	9.07	10.10	10.19	10.36	14.63	9.29	17.89	44.24	8.58	18.93
(La/Lu) _N	10.75	12.39	9.21	10.47	10.62	10.69	13.82	9.34	18.18	46.44	9.26	19.41
(Eu/Sm) _N	0.59	0.83	0.58	0.56	0.55	0.62	0.48	0.90	0.51	0.44	0.55	0.58
(Gd/Yb) _N	1.51	1.71	1.42	1.49	1.58	1.54	1.97	0.90	1.31	2.5	1.62	1.66
(Tb/Yb) _N	1.32	1.49	1.27	1.32	1.36	1.35	1.43	0.93	1.06	1.29	1.46	1.23
(Tb/Lu) _N	1.37	1.52	1.28	1.37	1.42	1.39	1.35	0.94	1.08	1.36	1.58	1.26

Eu/Eu* = $\frac{Eu_N}{\sqrt{(Sm_N * Gd_N)}}$ and Ce/Ce* = $\frac{3Ce_N}{(2La_N + Nd_N)}$ (Mongelli, 1997), A.Z: 1050°C sıcaklıktaki kayıp.

Çizelge 4.9 devam...

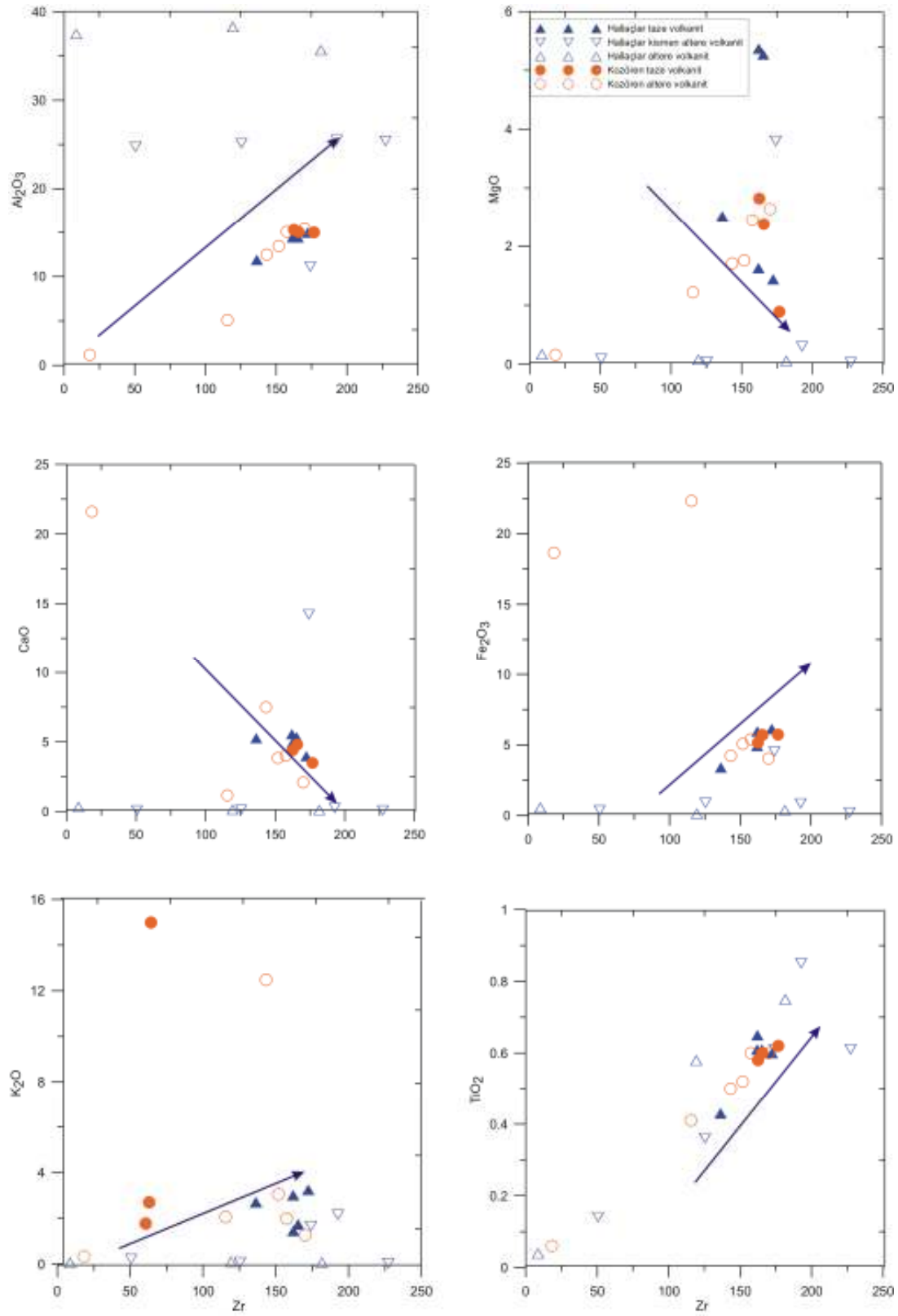
% ağırlık	Altere volkanit örnekler				Kozören taze volkanit örnekler				Kozören altere (simekitit + jips + jarosit+götüt+pirit)			
	HC-1	HC-4	HC-11	Ortalama (n=3)	KZ-32	KZ- 36	KZ- 37	Ortalama (n=3)	KZ- 23	KZ- 25	KZ-26	KZ- 28
SiO ₂	44.67	47.75	44.33	45.58	62.98	60.64	64.26	62.62	60.16	56.93	9.53	42.73
Al ₂ O ₃	38.32	35.70	37.53	37.18	15.04	15.28	14.99	15.10	15.08	12.48	1.18	5.10
ΣFe ₂ O ₃	0.15	0.39	0.57	0.37	5.71	5.16	5.73	5.53	5.40	4.23	18.65	22.32
MgO	0.08	0.06	0.17	2.74	2.38	2.82	0.89	2.03	2.45	1.71	0.16	1.22
CaO	0.14	0.12	0.34	0.2	4.81	4.41	3.49	4.23	4.01	7.49	21.6	1.16
Na ₂ O	<0.01	<0.01	0.01	0.01	2.73	2.52	2.66	2.63	2.24	1.28	0.13	0.71
K ₂ O	0.10	0.07	0.06	0.07	2.70	1.77	3.40	2.62	1.99	2.88	0.33	2.06
TiO ₂	0.58	0.75	0.04	0.45	0.60	0.58	0.62	0.60	0.60	0.50	0.06	0.41
P ₂ O ₅	0.320	0.469	0.374	0.38	0.14	0.14	0.16	0.14	0.211	0.139	0.052	0.079
MnO	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.07	0.05	0.05	0.05	0.14	0.07	0.03	<0.01
Cr ₂ O ₃	0.071	0.070	0.051	0.064	0.022	0.022	0.022	0.022	0.02	0.017	<0.002	0.017
TOT/S	0.18	0.16	0.16	0.17	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	10.92	4.44
A.Z.	15.20	14.3	15.8	15.10	2.6	6.4	3.5	4.17	7.6	12.1	21.4	24.0
Toplam	99.65	99.70	99.28	99.54	99.78	99.79	99.77	99.78	99.90	99.83	73.12	99.82
Ppm												
Ba	236	244	144	208	838	801	897	845.3	1011	722	107	552
Co	1.2	1.4	3.0	1.86	15.1	9.5	15.2	13.2	15.9	8.0	1.2	1.9
Cs	0.4	0.3	0.7	0.46	1.2	6.7	6.8	4.9	6.3	6.2	2.8	3.1
Ga	36.3	50.9	19.2	35.46	16.8	15.9	16.7	16.4	16.9	13.3	4.8	12.0
Hf	3.5	5.3	0.2	3	5.3	4.7	5	5	4.6	4.2	0.4	3.6
Nb	13.1	16.0	1.0	10.03	14.3	12.5	13.2	13.3	13.3	10.6	2.4	8.6
Rb	2.5	2.3	1.6	2.13	54.5	55.2	100.4	70.0	41.9	93.8	10.6	71.5
Sn	3	3	<1	2.33	2	2	2	2	2	2	<1	1
Sr	3563	5094	4569	4408.66	422.6	470.1	409.2	433.9	431.0	291.6	133.1	485.7
Ta	0.9	1.1	<0.1	0.66	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	0.9	0.2	0.7
Th	12.7	20.2	10.5	14.46	16.5	15.2	16.2	15.9	15.4	12.6	3.7	5.3
U	2.3	2.4	0.4	1.7	3.9	4.8	4.8	4.5	4.0	4.8	1.0	3.2
V	303	317	155	258.33	86	92	76	84.6	94	52	31	50
W	2.0	2.5	<0.5	1.66	1.5	1.5	1.7	1.5	1.7	1.7	0.5	1.4
Zr	119.3	181.6	8.6	103.16	165.7	162.5	176.7	168.3	157.5	143.3	18.2	115.5
Y	8.4	17.9	1.3	9.2	15.2	18.6	17.2	12.2	33.7	24.0	3.1	4.1
Pb	3.3	3.4	2.6	3.1	4.7	11.3	5.0	7	11.3	6.2	2.4	15.9
Zn	20	9	6	11.66	44	36	36	38.6	31	20	13	6
Ni	10.4	9.6	10.6	10.2	25.1	36.4	33.0	31.5	78.5	26.3	11.0	3.2
Mo	<0.1	<0.1	0.2	0.13	1.4	0.6	1.0	1	4.5	3.6	80.8	123.1
Cu	1.0	1.0	9.4	3.8	22	26.3	22.6	23.6	19.9	16.7	3.8	2.9
As	5.0	1.5	13.5	6.66	18.8	4.2	2.9	8.6	62.0	6.8	3611	2640
Sb	<0.1	<0.1	0.2	0.13	0.2	0.1	0.2	0.1	0.7	0.4	9.7	2.4
La	44.6	77.8	30.8	51.06	29.4	33.4	33.5	32.1	42.7	30.8	3.6	7.4
Ce	96.5	130.7	52.2	93.13	57	61.4	62.2	60.2	78.5	56.0	6.0	16.9
Pr	10.42	12.01	5.61	9.34	6.32	7.55	7.25	7.04	10.10	6.70	0.75	2.11
Nd	27.7	39.7	18.7	28.7	23.3	27.7	26.9	25.9	39.1	25.4	3.4	7.2
Sm	2.36	6.81	4.20	4.45	4.41	5.34	5.00	4.9	7.06	4.18	0.66	0.97
Eu	0.45	1.84	0.85	1.04	1	1.11	1.08	1.06	1.39	0.95	0.19	0.14
Gd	1.28	7.16	1.59	3.34	4.06	4.65	4.54	4.4	6.33	3.92	0.23	0.69
Tb	0.22	0.81	0.13	0.38	0.61	0.69	0.68	0.66	1.06	0.65	0.18	0.12
Dy	1.28	3.41	0.43	1.70	3.30	4.12	3.67	3.6	6.17	3.53	0.67	0.67
Ho	0.29	0.62	0.05	0.32	0.66	0.82	0.68	0.72	1.26	0.76	0.15	0.16
Er	0.88	1.95	0.15	0.99	1.90	2.32	2.00	9.2	3.86	2.20	0.28	0.48
Tm	0.17	0.31	0.02	0.16	0.30	0.34	0.32	0.32	0.55	0.34	0.10	0.08
Yb	1.14	2.04	0.16	1.11	1.82	2.35	2.06	2.07	3.72	2.16	0.23	0.58
Lu	0.18	0.31	0.03	0.17	0.27	0.35	0.32	0.31	0.54	0.33	0.09	0.10
Σ REE	187.47	285.47	114.92	195.95	134.35	152.14	150.2	145.5	202.34	137.92	16.53	37.6
(Eu/Eu) _N	0.79	0.80	1.00	0.86	0.72	0.68	0.69	0.69	0.63	0.71	1.5	0.52
(Ce/Ce) _N	1.07	0.85	0.84	0.92	0.92	0.87	0.88	0.89	0.85	0.86	0.77	1.05
(La/Sm) _N	11.89	7.18	4.61	7.89	4.19	3.93	4.21	4.11	3.80	4.63	3.43	4.80
(La/Yb) _N	26.39	25.71	130.72	60.94	10.9	9.58	10.97	14.1	7.74	9.61	10.55	8.61
(La/Lu) _N	187.47	26.08	106.82	106.79	11.31	9.92	10.88	10.7	8.21	9.70	0.57	7.7
(Eu/Sm) _N	0.50	0.71	0.53	0.58	0.15	0.54	0.57	0.42	0.52	0.60	0.76	0.38
(Gd/Yb) _N	0.90	2.83	8.06	3.93	1.80	1.59	1.77	1.72	1.37	1.46	0.80	0.96
(Tb/Yb) _N	0.85	1.75	3.60	2.07	1.47	1.29	1.45	1.40	1.25	1.32	3.44	0.91
(Tb/Lu) _N	0.83	1.77	2.94	1.85	1.53	1.33	1.44	1.43	1.33	1.33	1.35	0.81

Çizelge 4.9 devam...

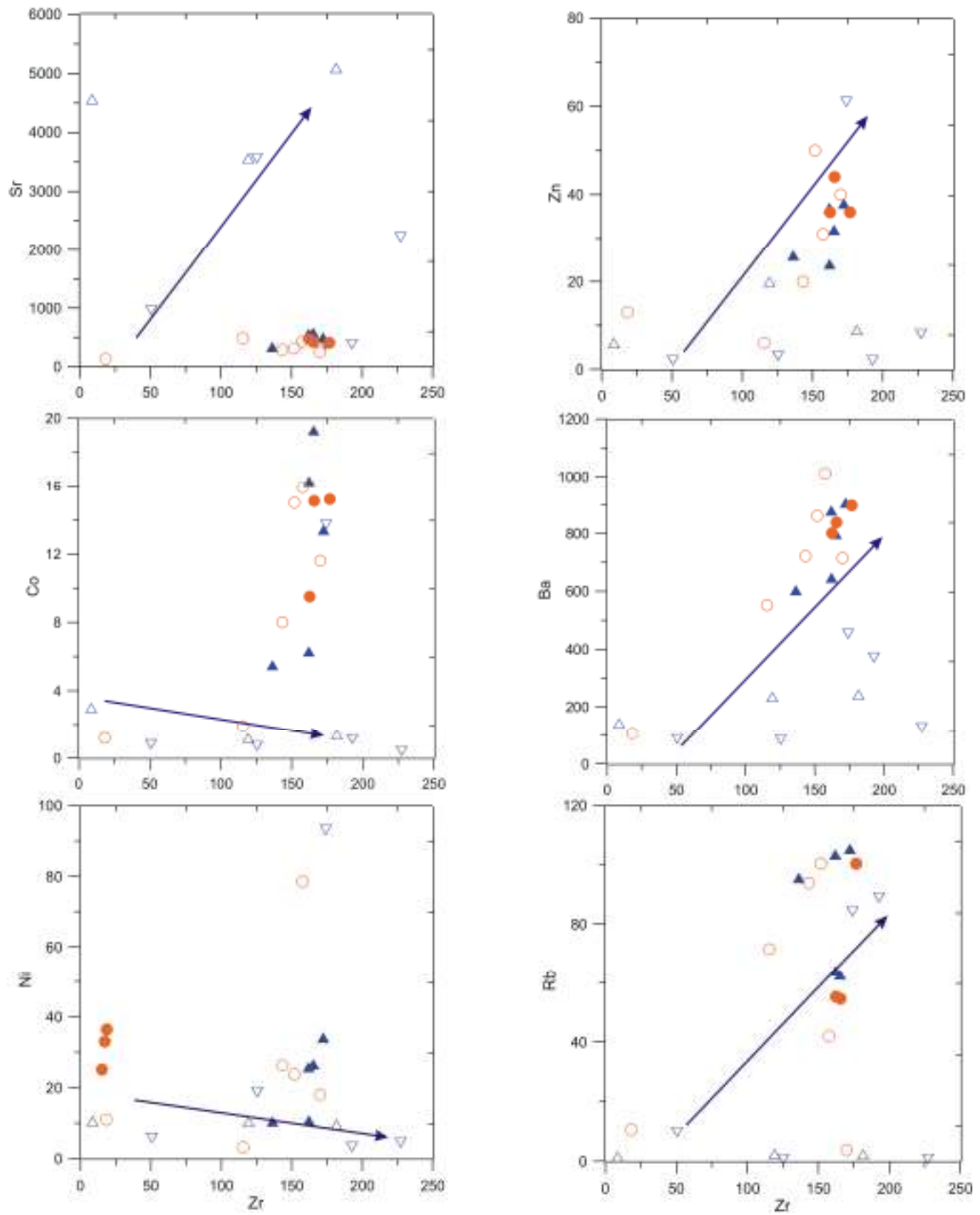
% ağırlık	Közören altere (simektit + jips + jarosit+götit+pirit)			Karbonatlı birimler				
	KZ- 29	KZ- 35	Ortalama (n=6)	HC-10	HC-28	HC-41	HC-45	HC-34
SiO ₂	61.06	58.77	48.19	23.92	8.46	1.90	3.14	4.21
Al ₂ O ₃	13.45	15.41	10.45	6.55	3.07	0.55	0.41	1.41
ΣFe ₂ O ₃	5.07	4.04	9.95	3.57	1.09	0.98	0.52	0.65
MgO	1.76	2.64	1.65	1.04	0.67	0.55	0.52	0.65
CaO	3.84	2.09	6.69	32.45	45.99	52.59	52.47	50.31
Na ₂ O	1.67	1.36	1.23	0.14	0.07	0.04	<0.01	0.04
K ₂ O	3.05	1.26	1.92	1.29	0.52	0.10	0.07	0.25
TiO ₂	0.52	0.60	0.44	0.25	0.11	0.03	0.03	0.06
P ₂ O ₅	0.129	0.10	0.11	0.076	0.032	0.02	<0.01	0.014
MnO	0.05	0.02	0.05	0.10	0.02	0.02	0.04	0.04
Cr ₂ O ₃	0.015	0.02	0.01	0.027	0.011	0.003	0.003	0.004
TOT/S	0.37	0.07	2.64	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
A.Z.	9.1	13.5	14.62	29.7	39.2	43.1	42.7	41.5
Toplam	99.71	99.81	95.37	99.11	99.24	99.88	99.92	99.14
ppm								
Ba	861	715	661.3	161	71	22	19	34
Co	15.0	11.6	8.9	20.7	5.4	7.4	2.5	4.4
Cs	5.7	1.6	4.2	19.2	5.5	0.9	0.8	2.6
Ga	14.3	16.9	13.0	8.0	3.8	0.8	0.7	1.8
Hf	4.6	5.4	3.8	1.2	0.6	0.2	0.3	0.3
Nb	12.1	12.5	9.9	5.9	2.7	0.7	0.7	1.5
Rb	100.4	23.7	56.9	84.1	28.7	4.6	5.0	14.1
Sn	2	3	1.8	1	<1	<1	<1	<1
Sr	315.8	250.9	318.0	215.7	293.4	578.4	425.4	323.2
Ta	1.1	1.0	0.8	0.4	0.2	0.1	<0.1	0.1
Th	13.7	16.5	11.2	4.8	2.3	0.8	0.6	1.4
U	4.2	3.1	3.3	1.6	1.5	17.6	6.7	1.2
V	59	86	62	58	24	9	<8	13
W	2.3	0.9	1.4	0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Zr	151.8	170.0	126.0	42.7	20.0	8.1	6.4	11.8
Y	19.4	13.1	16.2	13.2	5.0	2.0	3.2	3.4
Pb	6.3	10.5	8.7	7.4	3.0	2.1	3.1	2.1
Zn	50	40	26.6	28	7	13	4	7
Ni	23.8	18.0	26.8	249.4	50.3	64.3	13.6	37.4
Mo	4.8	0.6	36.2	0.4	0.1	0.6	0.3	0.1
Cu	16.7	24.2	14.0	10.1	5.4	2.9	2.3	3.6
As	161.2	11.3	1082	34.3	13.6	26.6	8.8	14.3
Sb	1.3	0.1	2.4	0.6	0.2	1.1	0.1	0.1
La	31.5	27.8	23.9	13.6	6.6	2.6	3.4	3.8
Ce	55.4	55.0	44.6	27.0	12.4	4.4	5.9	7.3
Pr	6.79	6.31	5.46	3.47	1.55	0.54	0.7	0.88
Nd	25.1	23.6	20.6	13.0	5.4	2.3	2.4	3.5
Sm	4.34	4.44	3.6	2.50	1.04	0.38	0.56	0.70
Eu	0.92	0.93	0.75	0.57	0.22	0.08	0.12	0.14
Gd	3.56	3.73	3.07	2.46	0.94	0.36	0.56	0.60
Tb	0.61	0.56	0.53	0.40	0.15	0.05	0.10	0.10
Dy	3.61	3.02	2.94	2.12	0.88	0.36	0.58	0.55
Ho	0.71	0.56	0.60	0.41	0.17	0.06	0.11	0.11
Er	2.06	1.63	1.75	1.14	0.46	0.17	0.34	0.33
Tm	0.34	0.24	0.27	0.18	0.06	0.03	0.05	0.05
Yb	2.02	1.57	1.71	1.03	0.47	0.17	0.29	0.30
Lu	0.31	0.23	0.26	0.17	0.07	0.03	0.04	0.04
Σ REE	137.27	129.62	110.21					
(Eu/Eu) _N	0.71	0.70	0.79					
(Ce/Ce) _N	0.83	0.93	0.88					
(La/Sm) _N	4.56	3.94	4.19					
(La/Yb) _N	10.51	11.94	9.82					
(La/Lu) _N	10.56	12.55	8.21					
(Eu/Sm) _N	0.56	0.55	0.56					
(Gd/Yb) _N	1.42	1.91	1.32					
(Tb/Yb) _N	1.33	1.57	1.63					
(Tb/Lu) _N	1.33	1.65	1.3					

Zr'a karşı major oksitlerin korelasyonu grafiğinde Zr ile Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O ve TiO_2 , pozitif, MgO ve CaO ile negatif korelasyon göstermektedir (Şekil 4.31). Hidrotermal alterasyonla birlikte Al_2O_3 artması kaolenleşmeyi yansıtmaktadır (Siddiqui and Ahmed, 2008). MgO 'un azalması klinopiroksen fraksiyonlanmasını yansıtmaktadır. CaO 'deki azalmalar, Ca-zengin plajiyoklazlardan itibaren fraksiyonlanmayı yansıtmaktadır. K_2O 'deki artışlar K-taşıyan mineraller (muskovit, illit vb.), Fe_2O_3 ve TiO_2 'deki artışlar Fe-Ti taşıyan piroksen, biyotit gibi minerallerin varlığı ile ilgilidir. Altere örneklerde Fe_2O_3 ve K_2O azalmıştır.

Zr'a karşı major oksitlerin korelasyonu grafiğinde Zr ile Sr, Zn, Rb ve Ba arasında pozitif; Co ve Ni arasında ise negatif bir ilişki gözlenmektedir (Şekil 4.32). Kaolenleşmeyle birlikte özellikle altere zonlarda Sr içeriği (ortalama 4408.66 ppm) artmaktadır. Rb ve Ba K-taşıyan K-feldispat, hornblend, biyotit gibi minerallerin bünyesine girdiğinden fraksiyonel kristalleşme sırasında daha geç evrede kristalleştiğinden Zr ile pozitif korelasyon göstermektedir. Altere örneklerde ise Rb ve Ba azalmıştır. Klinopiroksen ve mikaların yapısında bulunan Co, Mg, Fe ve Al'un yerini alarak bu minerallerin fraksiyonlanmasıyla artık eriyiklerde azalmaktadırlar (Temel, 2001). Ni ise Fe'e bağlı olarak altere örneklerde tüketilmektedir.

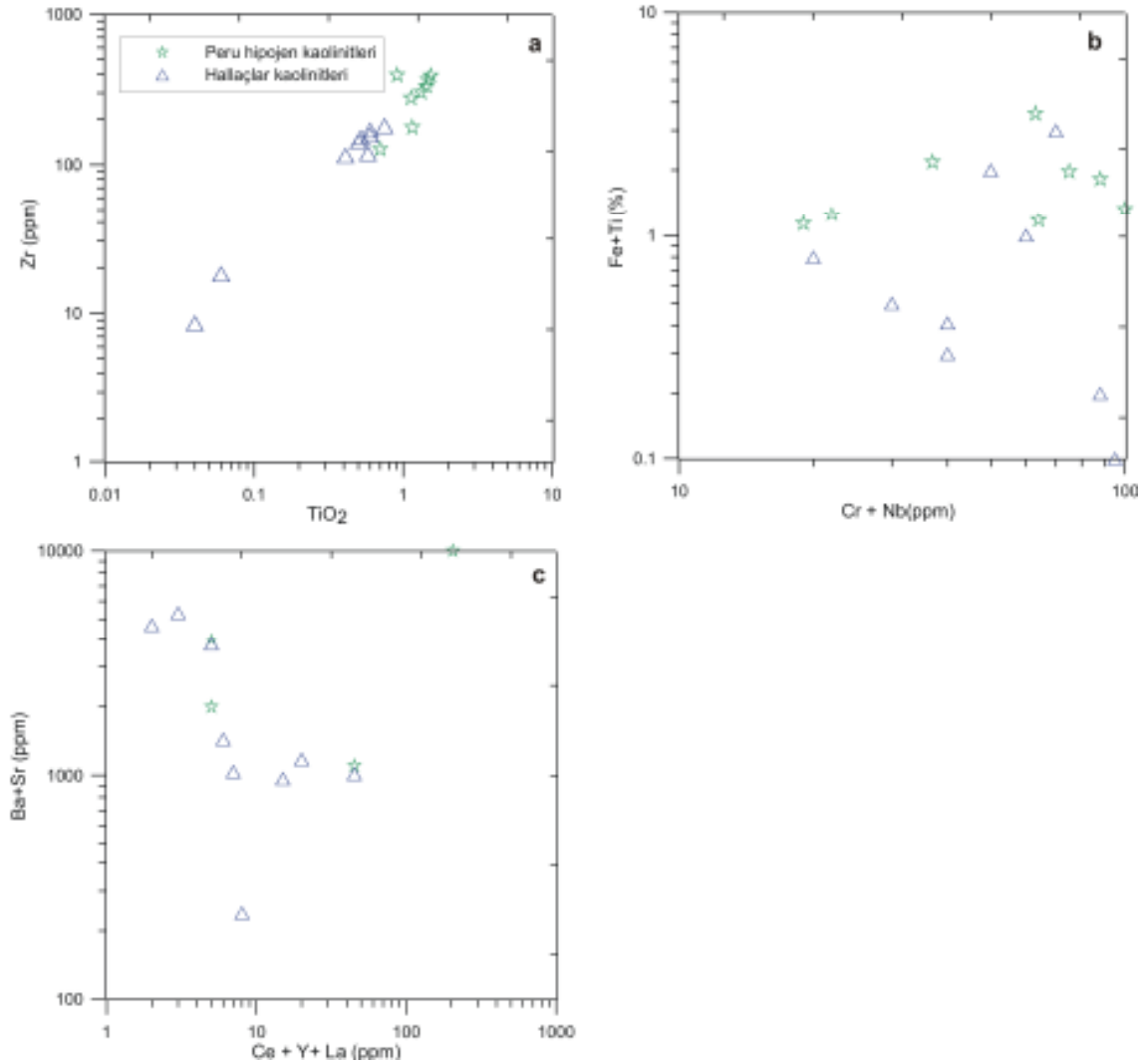


Şekil 4.31. Hallaçlar volkanitlerinin Zr'a karşı major oksit değişim diyagramları. Major oksitlerde %, Zr da ppm kullanılmıştır.



Şekil 4.32. Hallaçlar volkanitlerinin Zr'a karşı iz element (Sr, Zn, Co, Ba, Ni, Rb) ikili değişim diyagramları. . İz elementlerde ppm kullanılmıştır Semboller için bkz. şekil 4.31.

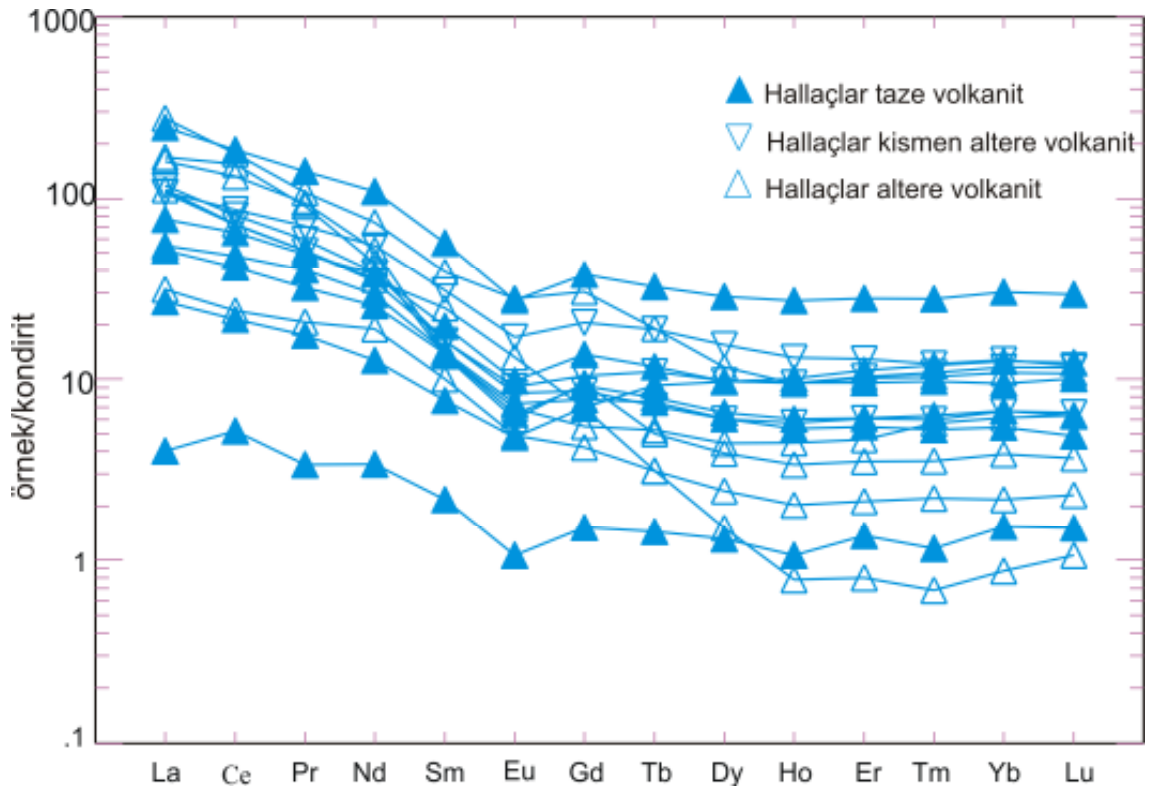
Hallaçlar kaolinit yatağında Zr ve TiO_2 değerleri Peru hipojen kaolinitlerinden daha düşük görülmekle birlikte hipojen kaolinit değerlerine uymaktadır (Şekil 4.33 a). Fe, Cr ve Nb değerleri de hipojen kaolinitlerdeki gibi düşük değerlerdedir (Şekil 4.33b). Ba+Sr değerleri, Ce+Y+La değerlerine göre düşük olup bazı örneklerin dışında Peru kaolinitini ile uyumludur (Şekil 4.33c).



Şekil 4.33. Hallaçlar kaolinit yatağı örneklerinin kimyasal bileşiminin Peru kaolinitleri ile karşılaştırılması. a- Zr'a karşılık TiO_2 , b- Cr+Nb'a karşılık Fe+Ti, c- Ce+Y+La'a karşılık Ba+Sr (Peru kaolinit verileri Dill et al., 1997'den alınmıştır). Grafiklerde yatay ve düşey eksen logaritmik olarak alınmıştır.

4.8.2.1. Nadir toprak elementleri

Hallaçlar kaolinit yatağı tüm kayaç örneklerinin Boynton, (1984) kondrit değerlerine göre normalize edilmiş REE diyagramı Şekil 4.34 de verilmiştir. Bazıları hariç örnekler benzer REE desenleri sunmakta, hafif nadir toprak elementlerince (LREE) zenginleşme (ortalama $La_N/Sm_N=4.11-7.89$) ve ağır toprak elementlerince (HREE) de tüketilme (ortalama $Gd_N/Yb_N=1.32-3.93$, $Tb/Yb_N=1.23-2.07$, $Tb/Lu_N=1.26-1.85$), negatif Eu anomalisi (ortalama $Eu/Eu^*=0.66-0.86$) göstermektedir (Çizelge 4.7). Ortalama Ce/Ce^* değerleri taze, kısmen altere ve altere örneklerde 0.89-0.93, 0.97 ve 0.88-0.92 olması negatif Ce anomalisini belirtmektedir.



Şekil 4.34. Kondrite göre normalize edilmiş Hallaçlar kaolinit yatağı volkanitlerine ait REE dağılımı (Kondrit normalize değerleri Boynton, 1984'den alınmıştır).

4.8.2.2. Saflaştırılmış killerin kimyası

Hallaçlar kaolinitin yapısal formülü, en yüksek kaolinit içeriğine sahip HC-1, HC-4, HC-11 ve HC-37 örneklerinden 14 oksijene göre dayanarak hesaplanmış ve ortalamaları alınarak $(\text{Si}_{3.98} \text{Al}_{0.02}) (\text{Al}_{3.83} \text{Fe}_{0.03} \text{Mg}_{0.01} \text{Ti}_{0.03} \text{Mn}_{0.0005}\text{Ti}_{0.03}) (\text{Ca}_{0.01} \text{Na}_{0.001} \text{K}_{0.009} \text{P}_{0.05})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ olarak bulunmuştur. (Çizelge 4.10). Tetrahedral tabaka, Si ile dolmuştur ve Al ile yer değiştirmektedir. Oktahedral tabakada baskın katyon olan Al'a Fe^{+3} , Ti, Mg ve Mn eşlik etmektedir ve Al'un bir kısmı ile Fe^{+3} yer değiştirmektedir (Kadir and Akbulut, 2009). Ca, Na, K ve P yapraklararası katyonlar olarak yer almaktadır.

Hallaçlar kaolinitini ideal kaolinit değerlerine sahip düşük SiO_2 (%39.53-49.7), yüksek Al_2O_3 (%34.24-37.75), Fe_2O_3 (%0.04-1.23), ateş zaiyatı (A.Z.) % (13.5-17.4) ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1.04 ile 1.45 arasındadır (Giese, 1988; Weaver, 1989). SiO_2 ve Al_2O_3 değerleri Afyonkarahisar kaolinitleri (Kadir and Akbulut, 2009), Peru kaolinitleri (Dill et al., 1997) ve Uganda-Buwambo kaolinitleri ile uyumludur (Nyakairu et al., 2001). Hallaçlar sahasında MgO içeriği %0.04-0.21 arasındadır. CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 ve MnO düşüktür. Hidrotermal kaolinit yataklarında kaolinitleşme işlemi boyunca bu oksitlerin ortamdan uzaklaşmaları, onların hareketli olmalarından dolayı açık sistemden yıkanarak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Meyer and Hemley, 1967; Meunier et al., 1983; Inoue, 1995; Dill et al., 1997, 2000).

Hallaçlar kaolinitinin kimyasal bozunma indeksinin (CIA) 98.6-100 arasında olması ideal kaolinit (Nesbitt and Markovics, 1997) değerlerine uymaktadır. Karaçayır kaolinitinin kimyasal bozunma indeksinden (94.5) de daha yüksektir.

Çizelge 4.10. Hallaçlar kaolinit yatağındaki saflaştırılmış kaolinit örneklerinin kimyasal bileşimi ve yapısal formülü. T.Y. : Tetrahedral yük, O.Y. : Oktahedral yük, Y.A.Y. : Yapraklararası yük, T.Y.Y. : Toplam yaprak yükü.

Örnek No	HC 1	HC 4	HC 11	HC 37	Ortalama
SiO ₂	45.19	49.7	44.02	39.53	44.61
Al ₂ O ₃	37.42	34.24	37.24	37.75	36.66
ΣFe ₂ O ₃ *	<0.04	0.24	1.23	0.34	0.46
MgO	0.05	0.04	0.21	0.04	0.085
CaO	0.06	0.07	0.27	0.22	0.15
Na ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.01
K ₂ O	0.07	0.03	0.08	0.20	0.09
TiO ₂	0.76	0.92	0.03	0.20	0.47
P ₂ O ₅	0.46	0.46	0.44	1.81	0.79
MnO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
LOI	15.1	13.5	15.8	17.4	15.45
Top	99.88	99.91	99.93	99.80	
Yapısal formülü 14 oksijene dayanmaktadır .					
Tetrahedral tabaka					
Si	3.98	4.28	4.12	3.68	3.98
Al	0.02			0.32	0.02
Top	4.00		4.12	4.00	4.00
Oktahedral tabaka					
Al	3.87	3.47	3.91	3.82	3.83
Fe ⁺³	0.002	0.01	0.08	0.02	0.03
Mg	0.006	0.004	0.02	0.005	0.01
Mn	0.0003	0.0007	0.0007	0.0007	0.0005
Ti	0.05	0.05	0.001	0.01	0.03
Toplam	3.92	3.53	4.01	3.85	3.90
Yapraklararası					
Ca	0.005	0.006	0.02	0.02	0.01
Na	0.001	0.0016	0.0005	0.004	0.001
K	0.007	0.007	0.008	0.02	0.009
P	0.03	0.05	0.03	0.14	0.05
Toplam					
T.Y.	0.02	1.12	0.48	0.32	0.02
O.Y.	0.17	1.35	0.01	0.42	0.27
T.Y.Y.	0.19	2.47	0.49	0.74	0.29
Y.A.Y.	0.168	0.27	0.19	0.76	0.28

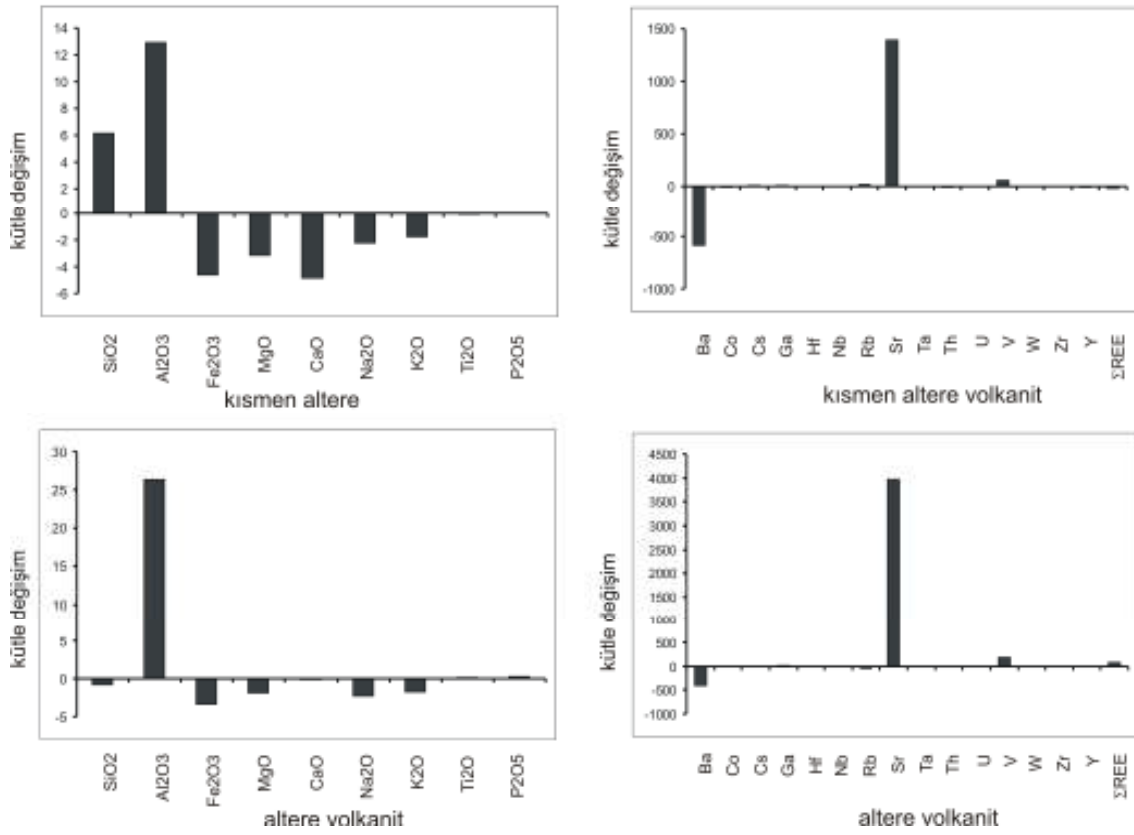
4.8.2.3. Kütle denge hesaplamaları

Hidrotermal alterasyonla Al zenginleşmiş, buna karşın Si, Mg, Fe, Ca, Na ve K ise tüketilmiştir (Çizelge 4.9 ve 4.11, Şekil 4.35). Al zenginleşip, Si tüketilmesi kaolinitleşmeyi yansıtmaktadır. Biotit ve hornblendin yapısındaki Fe ve Mg bu minerallerin bozunmasıyla çözünüp, süzülmüştür. K_2O hareketlidir ve feldispatlardan bozularak bütün alterasyon zonlarından süzülmüştür.

İz elementlerden Ba, Co, Cs ve Rb tüketilmiştir, ancak Ga, Sr ve V zenginleşmiştir. Ba ve Rb K-feldispatın alterasyonu ile K tüketilmiş, buna bağlı olarak Ba ve Rb da tüketilmiştir (Meyer and Hemley, 1967; Inoue, 1995). Buna karşın Ca-plajiyoklastaki Sr ve Ca'un yer değiştirmesinden dolayı Sr kazanımı (3977.3 ppm) olmuştur. Vanadyum zenginleşmesi amfibol ve biyotitin fraksiyonlaşması sonucudur. Hafif nadir toprak elementlerinde kazanım olurken ağır toprak elementlerinde ise tüketilme gözlenmektedir. Feldispatların alterasyonu ile birlikte hafif nadir toprak elementlerinde kazanım gerçekleşmektedir (Temel, 2001). Hidrotermal alterasyon boyunca Zr hareketsizdir, buna karşılık Nb, Y, Th ve Ti ise süzülmüştür.

Çizelge 4.11. Hallaçlar kaolinit yatağındaki örneklerin kütle kazanç ve kayıpları (gr. ppm) (Ortalama taze kayaç bileşimi 100 gr ve Zr sabit olarak alınmıştır). n: örnek sayısı, RC: yeniden hesaplanan bileşimler, ΔC_i : net kütle değişimleri.

	Kısmen Altere Örnekler n= 3		Altere Örnekler n= 5	
	RC	ΔC_i	RC	ΔC_i
SiO ₂	67.19	6.16	60.26	-0.76
Al ₂ O ₃	26.94	12.89	40.44	26.39
ΣFe_2O_3	0.62	-4.61	1.84	-3.39
MgO	0.11	-3.12	1.34	-1.89
CaO	0.12	-4.87	4.88	-0.11
Na ₂ O	0.09	-2.25	0.06	-2.28
K ₂ O	0.65	-1.78	0.62	-1.80
TiO ₂	0.52	-0.05	0.64	0.06
P ₂ O ₅	0.16	0.03	0.42	0.29
Toplam		2.40		16.51
Ba	178.76	-588.00	355.21	-411.58
Co	0.80	-11.35	6.35	-5.80
Cs	1.71	8.04	4.28	-5.47
Ga	24.72	9.56	39.34	24.18
Hf	4.62	-0.05	4.68	0.00
Nb	10.75	-1.34	14.07	1.97
Rb	107.04	20.78	29.88	-56.37
Sr	1906.45	1398.17	4486.01	3977.73
Ta	0.74	-0.25	0.98	-0.01
Th	10.29	-5.08	17.30	1.92
U	1.68	-3.37	2.33	0.07
V	160.83	57.63	283.97	180.77
W	4.19	2.51	2.04	0.36
Zr	159.5	0.00	159.5	0.00
Y	10.72	-11.95	16.97	-5.70
La	33.66	-0.83	60.22	25.72
Ce	68.79	1.31	112.46	44.98
Pr	6.94	-0.58	11.71	4.18
Nd	20.76	-7.92	37.75	9.07
Sm	2.74	-2.43	6.10	0.92
Eu	0.52	-0.60	1.38	0.25
Gd	2.18	-2.12	4.84	0.53
Tb	0.31	-0.37	0.63	-0.05
Dy	1.83	-2.36	3.11	-1.08
Ho	0.38	-0.41	0.58	-0.21
Er	1.19	-1.15	1.76	-0.58
Tm	0.19	-0.15	0.27	-0.07
Yb	1.29	-0.95	1.86	-0.38
Lu	0.19	-0.13	0.27	-0.05
Top. REE		-18.69		83.23



şekil 4.35. Hallaçlar kaolinit yatağı volkanitlerindeki major element (gr) ve iz element (ppm) lerin kütüle değişim diyagramları.

4.9. Duraylı İzotoplar

4.9.1. Kil minerallerinin oksijen ve döteryum izotop bileşimleri

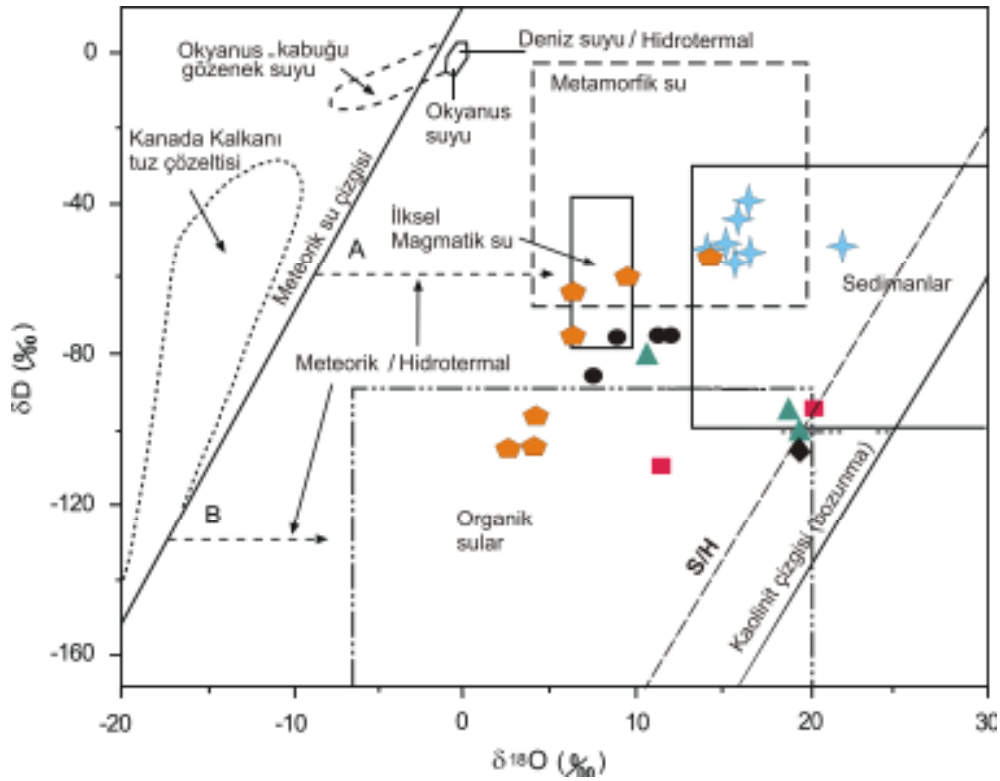
Karaçayır ve Hallaçlar saflaştırılmış kaolinit ve simektit örneklerinin $\delta^{18}\text{O}$ ve δD bileşimleri izelge 4.12 ve şekil 4.36'de verilmiştir. Karaçayır kaolinitlerinin $\delta^{18}\text{O}$ değerleri ‰11.6 ile 19.4, δD değerleri ‰-79 ile -103 arasında, simektitlerin $\delta^{18}\text{O}$ değerleri ‰11.8 ile 20.4, δD değerleri ‰-93 ile -112 arasındadır. Hallaçlar kaolinitin $\delta^{18}\text{O}$ değerleri ‰ 8.0 - 11.4, δD değerleri ‰ -77 ve -84, simektit için $\delta^{18}\text{O}$ değeri

δD değeri ise ‰-106 dir. Kaolinitin düşük δD değerleri, magmatik sıvılarla yeterli miktarda meteorik suyun karışımı boyunca artık sıvılardan döteryum tüketimini yansıtmaktadır (Taylor, 1992; Hedenquist et al., 1998). Fillosilikatlar için düşük değerler çoğunlukla oksijen izotopik değişimi olmadan meteorik suyla etkileşim sonucu negatif hidrojen değişimini yansıtmaktadır (O'Neil and Kharaka, 1976). Düşük $\delta^{18}O$ değerleri, etkileşimde bulunduğu sularla dengede olmak yerine K- feldispat ve plajiyoklaz gibi köken mineralin bir kısım izotopik bileşiminin kaldığını göstermektedir (Santos Júnior et al., 2007). Aynı zamanda çok sayıda magmatik ve metamorfik kayaçlar üzerinde yapılan çalışmalarda da hidrotermal kaolinitte $\delta^{18}O$ değerlerinin genellikle (Silverman, 1951; Taylor and Epstein, 1962; Garlick and Epstein, 1967; Savin and Epstein, 1970) 100-150°C sıcaklık aralığında, düşük $\delta^{18}O$ değerleri elde edildiğini ortaya koymuştur (Boulvais et al, 2000). $\delta^{18}O$ değerlerinin δD değerlerine göre yerel olarak değişkenliği hidrotermal sıcaklıkta sıvı ve buhar arasındaki büyük derecedeki farklılaşmadan kaynaklanmaktadır (Faure, 1986). Hallaçlar kaolinit yatağı kaolinit örneklerinin benzer $\delta^{18}O$ ve δD izotopik değerleri (çok az miktarda değişiklik) yüksek miktarda hidrotermal su etkileşimiyle ilgilidir. Yatağın kenarlarına doğru simektit daha düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır.

Kaolinitin ve simektit örneklerinin izotop değerleri bazı örnekler hariç (KC1-28, KC1-31 ve KZ-21) süperjen-hipojen çizgisinin soluna yani hipojen alanına düşmektedir (Şekil 4.36). Bu da Karaçayır kaolinit yatağının hidrotermal koşullarla oluştuğunu göstermektedir. Süperjen-hipojen çizgisi üzerindeki kaolinit ve simektit örnekleri Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarının kenar zonlarına doğru $\delta^{18}O$ bakımından zenginleştiğini ve oluşum sıcaklığının da düştüğünü göstermektedir (Gilg et al., 2003). Kaolinit örneklerinin birincil magmatik su alanının yakınına düşmesi, Hallaçlar kaolinitinin hidrotermal alterasyon koşullarında oluştuğunu göstermektedir (Taylor, 1974, 1979; Sheppard & Gilg, 1996; Gilg et al., 2003).

Çizelge 4.12. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatağından alınan kil minerallerinin oksijen ve döteryum izotop bileşimi. * Oluşum sıcaklıkları $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}} = \text{‰}1.5$ alınarak hesaplanmıştır (Campbell et al., 1988). Örneklerin kayaç türleri için bkz. Çizelge 4.1 ve 4.2.

Örnek	Mineral	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	H ₂ O (% ağırlık)	δD (‰)	Oluşum sıcaklığı* (°C)
Karaçayır					
EG1-9	Kaolinit	18.8	9.0	-95	65.7
KC1-4	Kaolinit	11.6	4.3	-79	131.7
KC1-28	Kaolinit	19.4	11.3	-103	61.6
KC1-31	Simektit	20.4	12.6	-93	61.2
KC1-33	Simektit	11.8	11.9	-112	148.9
Hallaçlar					
HC-1	Kaolinit	11.0	14.1	-77	139.1
HC-4	Kaolinit	11.4	15.0	-77	134.1
HC-11	Kaolinit	8.0	14.4	-84	183.4
HC-37	Kaolinit	9.7	15.5	-78	156.6
KZ-21	Simektit	19.8	11.3	-106	65.6



Şekil 4.36. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit ve simektit örneklerinin izotopik bileşimleri δD 'e karşılık $\delta^{18}\text{O}$ diyagramında gösterilmektedir (Sheppard, 1986). Kaolinit çizgisi Sheppard and Gilg (1996), süperjen/hipojen çizgisi (S/H) Sheppard et al., (1969) dan alınmıştır.

- ▲ : Karaçayır kaolinit, ■ : Karaçayır simektit, ◆ : Japonya hipojen kaolinit
● : Hallaçlar kaolinit, ◆ : Hallaçlar simektit, ★ : Kuzey İrlanda hipojen kaolinit

Kuzey İrlanda'daki (Parnell et al., 2000) ve Japonya'daki hipojen kaolinitler (Hayba et al., 1985) Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatakları gibi hipojen (hidrotermal) koşullarda oluşmuşlardır (Şekil 4.36.)

Karaçayır kaolinit yatağının 9 km güneybatısındaki Emirfakı ve Hallaçlar kaolinit yatağının 7.5 km güneydoğusundaki Hamamboğazı termal suyundan alınan suyun $\delta^{18}\text{O}$ (‰-8.6 ile -10.2 arası) ve δD (‰-62.4 ile -79.5 arası) değerleri, Emirfakı ve Haamamboğazı termal sularından alınan kuvars jeotermometresi sonuçlarına göre termal suyun rezervuar sıcaklığı sonuçları (50-130°C) hidrotermal+meteorik sıvıların etkisi olduğunu göstermiştir (Davraz, 2008). Kil minerallerinin oluşum sıcaklığı $\delta^{18}\text{O}$ değerleri alınarak hesaplanmıştır ve kaynak sıvıların $\delta^{18}\text{O}$ değerleri hidrotermal sıvıların $\delta^{18}\text{O}$ değeri olan ‰1.5 alınmıştır (Campbell et al., 1988). Kaolinit için oluşum sıcaklığı kaolinit-su izotop farklılaşma faktörü (α), Sheppard and Gilg (1996)'in $1000 \ln \alpha = 2.76 * 10^6/T^2 - 6.75$ eşitliğinde $\delta^{18}\text{O}_{\text{kaolinit}}$ değerinden $\delta^{18}\text{O}_{\text{hidrotermal sıvı}}$ değeri çıkarılarak hesaplanmış ve Karaçayır kaolinit için 65.7°C ve 131.7°C, ve Hallaçlar kaolinit için 134.1°C 183.4°C arasında bulunmuştur.

Bu sıcaklıklar epitermal zonu göstermektedir. Simektit için oluşum sıcaklığı simektit-su izotop farklılaşma faktörü (α), Savin and Lee (1988); Yeh (1974); Yeh and Savin (1977)'in $1000 \ln \alpha = 2.58 * 10^6/T^2 - 4.19$ eşitliği kullanılarak Karaçayır simektiti için 68.7°C ve 148.9°C ve Hallaçlar simektiti için 65.6°C olarak hesaplanmıştır.

4.9.2. Kükürt izotop analiz sonuçları

Karaçayır kaolinit yatağında piritin $\delta^{34}\text{S}$ değeri (‰-3.4) kalkopiritin değerinden (‰-0.2) düşüktür (Çizelge 4.13). Hallaçlar kaolinit yatağında KZ-26 jips/anhidrit örneğinin negatif $\delta^{34}\text{S}$ değeri (‰-20.7), magmadan gelen sülfürün ilerleyen düşük kısmi oksijen basıncında (f_{O_2}) SO_2 kaybından kaynaklanmaktadır. Genelde, kısmi oksijen basıncı düşük olduğunda sülfat/sülfid oranı azalır, çözeltideki $\delta^{34}\text{S}$ zenginleşir, SO_2

gazları dışarı kaçar ve sonuç olarak $\delta^{34}\text{S}$ tüketilir (Sakai et al., 1982; Lueth et al., 2005; Szykiewicz et al., 2010).

Düşük $\delta^{34}\text{S}$ değerleri ya direkt magmatik sıvılardan ya da oluşum öncesi sülfür taşıyan magmatik kaynakların çözülmesi ve süzülmesiyle oluşmaktadır (Ohmoto and Rye, 1979). Başka bir deyişle, düşük negatif S izotop verileri sülfür ve sülfat örneklerinin oluşum kaynağına yakın olduğunu göstermektedir (Campbell and Lueth, 2008) ve magmatizma sonrası sülfid değerleri aralığına (± 3) düşmektedir (Ohmoto and Rye, 1979). Piritin düşük $\delta^{34}\text{S}$ değeri, bölgesel meteorik suyun hidrotermal aktivitenin mikrobakteriyel faaliyetleri boyunca kısmen jeotermal sularla karıştığını göstermektedir (Ece et al., 2008). Jeotermal sularla hidrotermal sıvıların etkileşiminin, Karaçayır jipsinde negatif $\delta^{34}\text{S}$ değerine neden olduğu düşünülmektedir (Szykiewicz et al., 2009). Karaçayır kaolinit yatağının üst kısımlarına yakın jipsin düşük izotop değeri jipsin en genç olduğu ve ana kayacın hızlı erozyonuyla ortaya çıkan az miktarda piritin yakın zamandaki oksidasyonu ile oluşmuştur (Cunningham et al., 2005). Karaçayır kaolinit yatağındaki hipojen mineralizasyon, sülfürler (pirit, kalkopirit) ve sülfat (jips) ile karakterize edilmektedir. Pirit-kalkopirit çiftinin izotop denge sıcaklığı Ohmoto and Rye (1979)'un

$$T = (0.67 \pm 0.04) * 10^3 / (\delta^{34}\text{S}_{\text{pirit}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{kalkopirit}})^{1/2}$$

eşitliği kullanılarak ± 35 hata payı dikkate alınarak 80-125°C olarak saptanmıştır (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Pirit, kalkopirit ve jipsin sülfür izotop bileşimi, Ohmoto and Rye (1979)'un $\Delta_{\text{py-cpy}} = 0.67 \pm 0.04 * 10^3 / T^{0.5}$ eşitliğinde pirit-kalkopirit çiftini kullanarak dengedeki sıcaklıkları.

Örnek	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	T (°C)
KC1-37	Pirit	-3.4	
KC1-37	Kalkopirit	-0.2	
KC1-40	Jips	-0.8	
KZ-26	Jips	-20.7	
KC1-37	Pirit- Kalkopirit		80-125 (± 35)

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

5.1. Giriş

Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatakları, Neojen yaşlı Dikendere ve Karaboldere volkanitlerinin hidrotermal alterasyonu sonucunda oluşmuşlardır. Karaçayır kaolinit yatağı; Miyosen yaşlı riyolit ve Paleozoyik yaşlı mika şist, glokofan şist, talk şist, kalk şist ve klorit şist, Hallaçlar kaolinit yatağı; dasit, andesit içinde, normal faylar, kırıklar ve jeotermal aktivitelerle (Emirfakı termal suyu Karaçayır kaolinit yatağının 9 km GBsında ve Hamamboğazı termal suyu Hallaçlar kaolinit yatağının 18 km GB sında) ilişkili olarak hidrotermal koşullarla oluşmuştur. Karaçayır kaolinit yatağında riyolit, klorit şist, talk şist ve muskovit şistlerdeki feldispat ve muskovitin, Hallaçlar kaolinit yatağında feldispat, hornblend ve volkanik camın hidrotermal alterasyonu ile oluşmuştur (Murray, 1999a,b). Kaolenitleşme, nötr ile kısmen asidik koşullarda (pH 2-4) (Huertas et al., 1999; Miyawaki et al., 1991) (alkali)/ (H⁺) oranı düşükse oluşmaktadır (Eberl and Hower, 1975).

5.2. Tektonizmanın Etkisi

Türkiye'nin batısında Geç Oligosen-Erken Miyosen'de kuzey-güney genişleme tektoniği başlamıştır (Seyitoğlu et al., 1992; Seyitoğlu and Scott, 1996b), genişleme rejimine bağlı olarak doğu-batı ve kuzeydoğu-güneybatı doğrultulu grabenler ve normal faylar gelişmiştir (Şengör et al., 1985; Şengör, 1987; Seyitoğlu and Scott, 1994, 1996a; Koçyiğit et al., 1999; Bozkurt, 2000, 2001). Genişleme tektoniğine bağlı olarak oluşan Miyosen yaşlı kalk-alkalin ve alkalin volkanizma ile ilişkili termal sular grabenlere bağlı fay sistemleri boyunca oluşmaktadır (Sayın, 2007). Fay ve çatlak zonlarından çıkan asidik hidrotermal suların ana kayayı alterasyona uğratması sonucu feldispat mineralleri ve volkanik camın bozunmasıyla kil mineralleri oluşmaktadır. Ayrıca silikat

minerallerinin hidrolizi esnasında açığa çıkan silisin, artan sıcaklıkla solüsyon içerisindeki konsantrasyonu artmış ve sıcaklığın düşmesiyle fay zonları boyunca veya yeryüzüne çıkarak kil oluşumlarını takiben silisli şapkalı oluşturmuştur (Ekinci, 2009; Kadir et al., 2011).

5.3. Hidrotermal Alterasyonun Mineralojik ve Dokusal Özellikleri

Hidrotermal kaolinit yataklarını (hipojen) bozunmayla oluşmuş (süperjen) kaolinit yataklarından ayırmanın bir yolu da dikey ve yanal olarak mineralojik zonlanmadır. Hidrotermal kaolinit yataklarında genelde merkezde kaolinit±alunit, dışa doğru da simektit±illit bakımından zenginleşme göstermektedirler (Reyes, 1991; Hedenquist et al., 1996; Sayın, 1984; 2001, 2004). Karaçayır kaolinit yatağında kil mineralleri bolluk bakımından heterojen bir dağılım göstermektedir. Kaolinit yatağın merkezindeki riyolitin alterasyonu ile ilişkilidir (Şekil 5.1). Yatağın KD ve GB sında ise metamorfiteğin alterasyonuna bağlı olarak kaolinit, simektit, illit ve klorit artmaktadır. Kaolinitleşme ve silisleşmeyi KD GB yönlü faylar kontrol etmektedir. Kaolinitleşme yatağın düşey ve yanal yönünde azalmaktadır. Karaçayır kaolinit yatağında tektonik kontrollü olarak düşey ve yanal yönde dağılımlı merkezde kaolinit±simektit, üste doğru simektit±illit+klorit, kuvars+simektit+illit+dolomit+opal-CT ve yanal olarak simektit+jips/anhidrit/±pirit±kalkopirit zonlanması gösterir (Nagasawa, 1978; Gibson et al., 1983; Lavery, 1985; Inoue, 1995; Hedenquist et al., 1996; Kadir and Akbulut, 2009).

Hallaçlar kaolinit yatağının merkezinde kaolinitçe zengin altere volkanitler üste ve yanlara doğru gidildikçe illit ve simektitçe zengin altere volkanitler gelmektedir. İllitik ve simektitik seviyenin içinde kama şeklinde karbonatça zengin seviye bulunur. En üstte silisli şapka yer almaktadır. Silisin ve götit +lepidokrosit+hematit+pirit+markasit+jarosit+alunit gibi Fe-oksit/hidroksit- ve S-fazlarının kaolinit yataklarını kesen mikroçatlaklarda ve damarlarda ve çevrelerindeki simektitçe zengin alanlarda yoğunlaşması (Kozören çevresi) hidrotermal alterasyonu göstermektedir (Schwertmann, 1993; Kämpf et al., 2000; Meunier, 2005).

İnce kesit incelemelerinde dasit, andezit ve riyolitteki plajiyoklaz ve sanidinlerin kaolenleştigi, muskovit şist ve klorit şistte muskovit ve kloritlerin killeştigi, volkanitlerde hornblend ve biyotitlerin opasitleştigi ve volkan hamurunda veya şistlerde yer yer demir-oksit/-hidroksit ve kırık ve çatlaklarda silis polimorflarının (kuvars ve kristobalit) oluştuğu gözlenmiştir. Feldispatların bozunarak iskelet şeklinde kalması, volkanik camın devitrifiye olması, vermiform kaolinitin oluşması feldispatın çözülme-yığışma mekanizması sonucu kaolinite dönüştüğünü göstermektedir (Chen et al., 2001).

Karaçayır kaolinitini volkanitlerde metamorfitlere göre dar, küçük XRD pikleri, ince, özşekilli, SEM ve TEM ile tespit edilen hegzagonal kitabımsı plakaları, kimyasal bozunma indekslerinin 66.3 ile 95.3 arasında olması, küçük 3696 ve 3623 cm^{-1} IR bandları zayıf kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir. Volkanitlerdeki kaolinitlerin $d=7.1-7.2 \text{ \AA}$ daki 001 yansımalarının yoğunluğu, kaolinitin tane boyutuna bağlı olarak metamorfitlere göre daha düşüktür (Madejová et al., 2002). Volkanitlerdeki kaolinitin simektit içeriği, 3623 cm^{-1} bandının 3696 cm^{-1} bandından daha yüksek olması kanıtlamaktadır (Madejová et al., 2002). Hallaçlar kaolinitinde keskin bazal ve bazal olmayan kaolinit yansımaları, SEM ve TEM ile tespit edilen pseudohegzagonal ile hegzagonal kitabımsı, blokumsu plakaları, ideal endotermik ve ekzotermik pikleri, kimyasal bozunma indeksinin 98.6-100, keskin 3687, 3651 ve 3620 cm^{-1} IR bandları ideal yüksek kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir (Sousa et al., 2007b). İtalya-Locchera'da Tersiyer yaşlı riyolitik ignimbiritlerin ve andezitik-bazaltik lavların hidrotermal alterasyonuyla oluşan iyi kristalleşmiş, iyi dizilimli kaolinit mineralleri bulunmaktadır (Murray, 1988).

5.4. Hidrotermal Alterasyon Sistemlerinde Silisleşme ve Demiroksitleşme

Silis zonları, hidrotermal kaolinit yataklarının tipik özelliğidir ve örnek olarak Meksika (Keller and Hanson, 1968, 1969), Japonya (Iwao, 1968), Peru (Dill et al., 1997), Kütahya-Hisarçık (Sayın, 2007) ve Afyonkarahisar-Taşoluk'taki (Kadir and Akbulut, 2009) kaolinit yatakları örnek verilebilir. Karaçayır kaolinit yatağındaki

silisleşme yatağın üst seviyelerinde kırık ve çatlaklarda hem volkanitlerde hem de metamorfitleerde görülmektedir. Kırık zonu yukarıya doğru yükselen ve soğuyarak yığılan silisle sürekli olarak çimentolanmıştır. Akış hatları boyunca termal gradyanın azalması silisin zamanla yığılmasını azaltır (Ondrak and Möller, 1999). Yatağın yukarısına doğru gözenekliliğin, geçirimsizliğin ve sıvı akış hızının azalmasıyla silis hızla yığılarak silis şapkayı oluşturmaktadır (Ondrak and Möller, 1999). Silika şapkası içindeki kırmızımsı-kahverengimsi demir oksitleşme, hidrotermal sıvılarda Fe^{+3} (hematit) olarak zenginleştiği cevher mikroskopisi ve Mössbauer spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Çözülebilir hematit yeraltısuyu sisteminde yığılmaktadır. Bakteriyal Fe çözülür ve oksijen yayılır, demir hidroksitlerden hematit olarak gelişir (Ece and Schroeder, 2007).

5.5. Hidrotermal Alterasyonun Kimyası

Karaçayır ocağının genelinde yoğun silisleşme düşük Al_2O_3 içeriği görülmektedir. Aynı şekilde Söğüt ve Kapadokya kaoleniti de yüksek SiO_2 (%62-91) ve düşük Al_2O_3 değeri (ort. %14.2-20) ile Karaçayır kaolinitine benzerdir (Ertek, 2008; Kadir and Kart, 2009). Hallaçlar kaolinit yatağında merkezdeki silisifiye kaolinit zonunda SiO_2 oranı ortalama %45.58 (HC-9 hariç %64.66) ve Al_2O_3 değeri ortalama %34'dür. Yüksek Al_2O_3 içeriği daha yoğun kaolinitin olduğunu göstermektedir. Karaçayır kaolinitinde yüksek Si:Al oranları hem saf kaolinitlerde hem de metamorfiklerde zayıf kristaliniteyi göstermektedir.

1.04 ve 1.45 arasında SiO_2/Al_2O_3 oranları ve ortalama yapısal formülünün $(Si_{3.98}Al_{0.02})(Al_{3.83}Fe_{0.03}Mg_{0.01}Mn_{0.0005}Ti_{0.03})(Ca_{0.01}Na_{0.001}K_{0.009}P_{0.05})O_{10}(OH)_8$ olması Hallaçlar kaolinitinin ideal kristaliniteye sahip olduğunu desteklemektedir.

MgO ve K_2O 'teki artışlar, simektit ve illitin varlığına işaret etmektedir. Kısmen altere ve altere kayalarda TiO_2 içeriği %0.01-0.9 arasında değişmektedir bu da %1'den küçük olması hipojen kökeni göstermektedir (Maiza et al., 2003). Karaçayır kaolinit yatağında yüksek ΣFe_2O_3 içeriği (%7.36-9.07) demir oksitli

zonda gözlenmektedir. MgO içeriği mineralojik zonlanmaya bağlı olarak illitik-simektitik zonda %0.26-5.42, dolomitli seviyede %4.68-19.91 ve metamorfitlerde ise %22.28'e kadar çıkmaktadır. Bu da simektit, dolomit ve talkşiste karşılık gelmektedir. Yüksek MgO içeriği ile orantılı olarak yüksek CaO içeriği dolomiti göstermektedir. Karbonatlı seviyede %45.99'a varan CaO oranı kalsitin bulunuşunu XRD verileriyle de desteklemektedir.

Karaçayır kaolinit yatağında Na₂O ve K₂O hariç diğer major oksitlerde kazanım gerçekleşirken, Hallaçlar kaolinit yatağında MgO, MnO, CaO, K₂O ve Na₂O'deki kütle kaybı bu oksitlerin kaolinitleşme işlemi boyunca yüksek hareketliliğinden dolayı yıkanması hidrotermal kaolinit yataklarında yaygındır (Meyer and Hemley, 1967; Meunier et al., 1983; Inoue, 1995; Dill et al., 2000).

Şistlerde muskovit → illit → kaolinit dönüşümü K'un tüketilerek çözülme ve yığışmasıyla oluşmaktadır (Bobos and Gomes, 1998). Buna ilaveten, muskovit şistlerin mikromorfolojik incelemelerinde K içeriğinin azalması (%0.99) ve Al içeriğinin artması (%26.19) SEM'e bağlı EDX analizi ile de tespit edilmiştir. İllitleşme, K'daki kayıpla metamorfitlerde volkanitlere göre daha yaygındır ve K-taşıyan fazlarla (K-feldispat, muskovit, biyotit) ilişkili olarak LREE azalmaktadır, sonuç olarak toplam REE azalmaktadır. Rb, Sr ve Ba'daki kütle kaybı K-taşıyan fazlarla (K-feldispat, muskovit, biyotit) ve sonuç olarak illitleşmeyle ilgilidir.

Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatağında yüksek Ba+Sr, düşük Zr/TiO₂, Cr+Nb, Fe+Ti ve Ce+Y+La değerleri hipojen kökenli Peru kaolinitleri, ve Biga yarımadasındaki halloysit yatakları ile uyumludur (Dill et al., 1997, Ece et al., 2008).

Karaçayır kaolinit yatağında hem volkanitlerde hem metamorfitlerde LREE HREE'e göre zenginleşme ve negatif Eu anomalisi gözlenmektedir. Negatif Eu ve Ce anomalisi feldispatların alterasyonu sonucu Eu⁺² nin hidrotermal alterasyonla serbest kalması ve Eu un zenginleşmesi sonucudur (Lackschewitz et al., 2000). Benzer negatif anomaliler, Lohreim'deki hipojen kaolinit yatağında (Dill et al.,

1995a) ve Pasifik Okyanusu'nun kuzeydoğusundaki Escanaba Trough'daki hidrotermal kil minerallerinde görülmektedir (Lackschewitz et al., 2000). La/Lu oranının >1 olması kaolinitleşmenin düşük pH lı, konsantrasyonu düşük hidroksil veya karbonatlı, halojenli sularda oluştuğunu göstermektedir (Bau, 1991; Bau and Möller, 1992).

5.6. Hidrotermal Akışkanların Bileşimi

Karaçayır ve Hallaçlar kaolinitlerinin düşük $\delta^{18}\text{O}$ değerleri, karışım sularıyla dengede olmak yerine K-feldispat ve plajiyoklaz gibi kaynak minerallerin izotopik bileşiminin bir kısmının kaolinitte kaldığını belirtmektedir (Santos Jr et al., 2007). Şili'deki El Salvador porfiri bakır yatağında, (Sheppard and Gustafson, 1976), Neuquén'deki Andacollo Pb-Zn yatağında, (Domínguez, 1990) hipojen kaolinitlerde düşük $\delta^{18}\text{O}$ değerleri görülmektedir. Kaolinit için düşük δD değerleri magmatik sıvılarla meteorik suyun karışması boyunca döteryum tüketimini yansıtmaktadır. (Taylor, 1992; Hedenquist et al., 1998). Her iki sahada da değişken $\delta^{18}\text{O}$ ve sabit δD değerleri, hidrotermal kökeni yansıtmakta ve kil minerallerinin izotopik olarak duraylı olduğunu göstermektedir (Santos Jr. et al., 2007). Karaçayır kaolinit yatağından alınan kaolinitlerin $\delta^{18}\text{O}$ değerlerinin Hallaçlar kaolinit yatağından alınan kaolinitlere göre yüksek olması bir kısım izotopik farklılaşmanın tamamlanmadığını göstermektedir (Sheppard and Gilg, 1996).

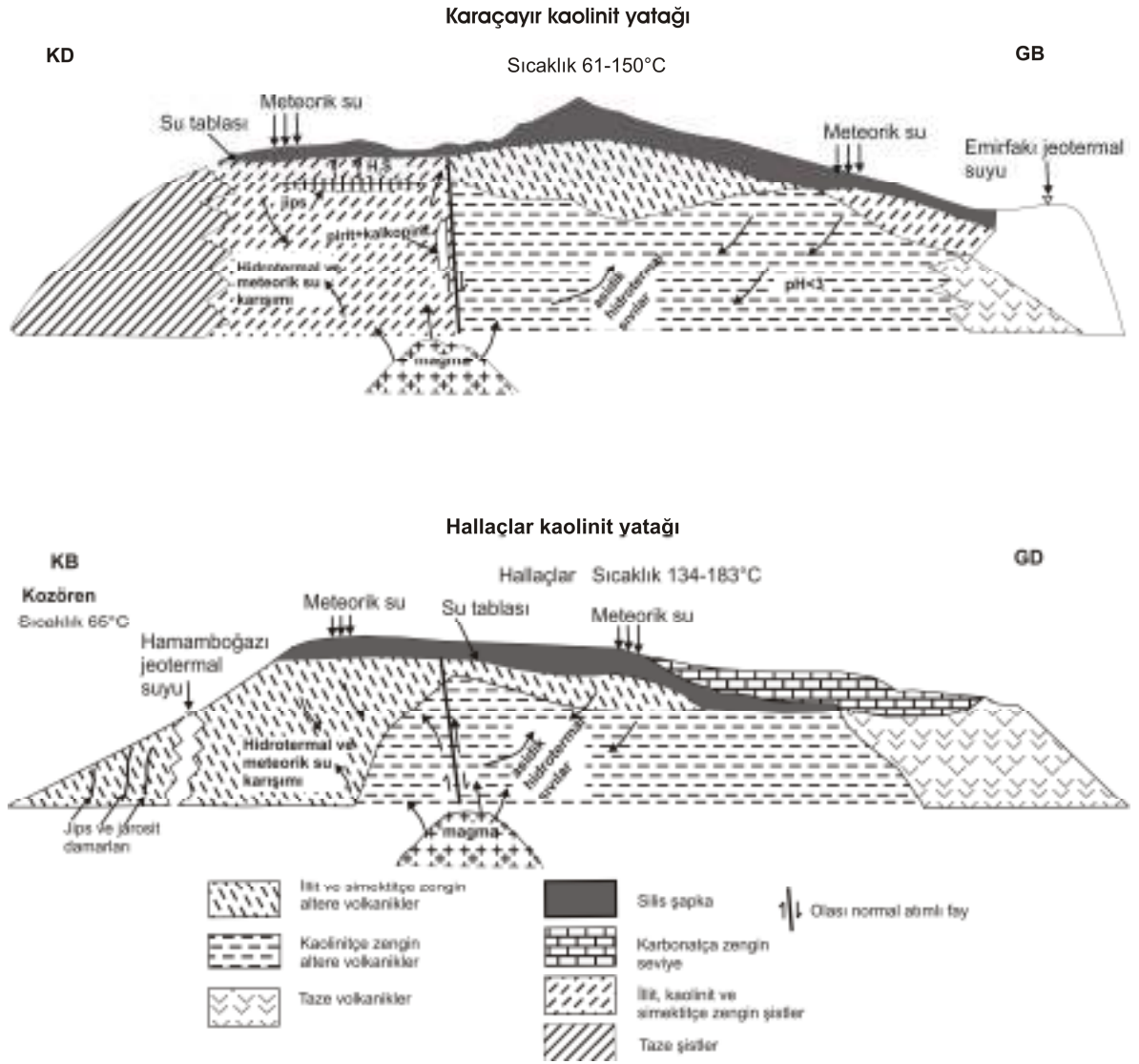
Şistlerde jips, pirit ve az miktarda kalkopiritin olması hidrotermal alterasyonu yansıtmaktadır. Talkşistler içindeki piritin varlığı, alterasyonun indirgenme koşullarında oluştuğunu ve kaolinit yatağının hidrotermal kökenli olduğunu göstermektedir (Njoya et al., 2006). Jips piritin oksidasyonu ile, pirit ve kalkopirit ise indirgenme koşullarında oluşmaktadır (Cunningham et al., 2005; Schwertmann, 1993; Kämpf et al., 2000). Karaçayır kaolinit yatağının KD'sunda fay zonu boyunca metamorfiklerde hidrotermal aktivitenin son evresinde, pirit-kalkopirit oluşmuştur ve izotopik denge sıcaklıkları bunu desteklemektedir (80-125°

C). Piritin küçük $\delta^{34}\text{S}$ değeri, hidrotermal aktivite boyunca bölgesel olarak meteorik suyun jeotermal sıvılarla kısmen karıştığını belirtmektedir (Ece et al., 2008). Dolaşan yer altı suyunun hidrotermal sıvılarla etkileşimi veya H_2S 'in hidrotermal kaynaklı olması hem Karaçayır hem Hallaçlar jipslerinde negatif $\delta^{34}\text{S}$ değerine neden olmaktadır (Szynkiewicz et al., 2009). Benzer durum Rio Grande Sırtı'ndaki Tersiyer jipslerde (Lueth et al., 2005) ve Olympia Undae kumlarındaki jipslerde görülmektedir (Szynkiewicz et al., 2010).

5.7. Karaçayır ve Hallaçlar Kaolinit Sahalarındaki Kil Minerallerinin Oluşumu

Arazi gözlemlerinde normal faylar ve buna bağlı çatlaklar boyunca yükselen asidik hidrotermal sıvıların temelde Paleozoyik yaşlı metamorfite ve Miyosen yaşlı riyolit, andezit ve dasitleri altere etmesi, killerin hidrotermal koşullarda (hipojen) tektonik kontrollü olarak oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.1). Kükürtçe zengin jeotermal suların fay boyunca etkili olması sonucu sülfür minerallerinin (pirit+kalkopirit) hidrotermal alterasyon koşullarında oluştuklarını desteklemektedir (Nagasawa, 1978; Gibson et al., 1983; Lavery, 1985; Inoue, 1995; Hedenquist et al., 1996; Kadir and Akbulut, 2009). Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarındaki pirit, kalkopirit ve jipsin negatif $\delta^{34}\text{S}$ değerleri jeotermal sıvılardan gelen sülfür taşıyan sıvıların hidrotermal aktivitenin son evresinde oluştuğunu göstermektedir (Ohmoto, 1972; Ece et al., 2008; Szynkiewicz et al., 2009). Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarında su tablasının yakınındaki kaynama ve H_2S içeren jeotermal suların ürettiği buhar vadoz zonunda yoğunlaşarak meteorik suyla karışır, oksitlenir, yanal ve düşey olarak hareket ederek kaolinit+kuvars±aluniti oluşumunu sağlamıştır. Benzer şekilde izotopik verilerden hesaplanan sıcaklıklar kil minerallerinin oluşumunda hem buharla ısınmış koşulların hem de meteorik-hidrotermal sıvıların karışımı ve soğumasının etkili olduğunu göstermektedir (Simeone et al., 2005). Volkanitlerin ve metamorfite alterasyonu boyunca serbest kalan silis kırıklar boyunca yükselen hidrotermal sıvılarda konsantre olur, hidrotermal sıvılarla meteorik suyun karışımı boyunca oluşan ısı kaybı

sonucu çalışma alanındaki kaolinit yataklarının üst zonlarında silis şapka olarak yer alır (Inoue, 1995).



Şekil 5.1. Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarının oluşumunu gösteren jenetik model.

Hem mineralojik (XRD), petrografik hem de mikromorfolojik (SEM-TEM) ve kimyasal analizler Karaçayır kaolinit yatağında volkanit ve metamorfitlelerdeki feldispat

ve muskovitlerin Hallaçlar kaolinit yatağında da feldispat, hornblend ve volkanik camın altere olması sonucu geçirimli volkanitlerdeki açık hidrolojik sistemden Na, K ve Ca'nun yıkanarak uzaklaşması ve Al'un kazanılması asidik koşullarda psödoheksagonal bloksu, kitabımsı yığılımlar ve vermiform şeklindeki kaolenitlerin yerinde çözülme-yığışmayla oluştuğunu sağlamıştır (Nagasawa, 1978; Meunier, 1995; Inoue, 1995; Kadir and Karakaş, 2002; Kadir et al., 2008).

São Vicente de Pereira kaolinit yatağı, migmatitik kayalardaki muskovitin hidrotermal alterasyonu ile kaolinite dönüşümü sırasında H₂O veya (H⁺) protonu kazanımı sonucu çözülme ve yığışım mekanizmasıyla oluşmuştur (Bobos and Gomes, 1998). Benzer şekilde Afyonkarahisar-Taşoluk kaolinit yatağında da kaolinitler hem volkanitlerdeki feldispat ve volkanik camın hem de metamorfik kayalardaki klorit, mika ve feldispatın hidrotermal alterasyonu ile oluşmuştur (Kadir and Akbulut, 2009).

Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarının düşey ve yanal olarak kenar zonlarına doğru alkali elementlerin, Fe ve Al'un çözülüp konsantre olması, gözenekliliğinin ve geçirimliliğinin azalmasından dolayı daha az hidrotermal sıvıların etki etmesiyle, düşük sıcaklık ve bazik koşullar altında simektit oluşmuştur (Millot, 1970; Furnes, 1975; Chamley, 1989; Tucker, 1992; Christidis et al., 1995; Kadir and Karakaş, 2002; Gilg et al., 2003). Düşey ve yanal olarak kenar zonlara doğru Al ve K'un konsantre olmasıyla simektit yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında (Yao et al., 1987; Pollastro, 1993; Kimura et al., 1994; Hillier et al., 1995; Leikine et al., 1996; Lynch et al., 1997; Lanson et al., 1998; Uysal and Golding, 2003) veya alkali ortamlarda feldispat ve mikaların bozunmasıyla serbest kalan potasyum illitin oluşumunu sağlamıştır (Curtis, 1983, Ehrenberg, 1991; Berner and Berner, 1996, Kadir et al., 2008; Meunier and Velde, 2004; Ziegler, 2006).

5.8. Karaçayır ve Hallaçlar Kaolinit Yataklarının Diğer Kaolinit Yatakları İle Karşılaştırılması

Hidrotermal kaolinit yatakları, jeolojik yerleşim, arazi karakteristikleri, mineral parajenezleri, jeokimyasal ve izotopik özellikleri ile süperjen kökenli killerden ayrılmaktadır (Meunier et al., 1983, Dill et al., 1997, 2000; Simeone et al., 2005). Arazide yaygın bir şekilde silisleşme (kuvars, opal-CT, üst zonlarda silis şapka) ve demir oksitleşmenin olması, fay zonu boyunca pirit gözlenmesi hidrotermal alterasyonla oluşmuş Sardinia-İtalya (Simeone et al., 2005), Balıkesir-Sındırgı (Çakır, 2007), Afyonkarahisar-Taşoluk (Kadir and Akbulut, 2009), Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yataklarında ortaktır.

Çalışma alanında mineralojik zonlanma olarak merkezde kaolinit±kuvars±alunit, üste doğru simektit+illit±klorit zonlanması ve silis zonlarının bulunması benzer olarak hidrotermal olarak oluşmuş Meksika (Keller and Hanson, 1968;1969), Kohdachi-Japonya (Kitagawa and Köster, 1991), Kütahya-Hisarcık (Sayın, 2007) ve Afyonkarahisar-Taşoluk (Kadir and Akbulut, 2009) kaolinit yatakları ile benzerdir.

İz elementlerden Ce+Y+La'a göre yüksek Ba+Sr değerleri, düşük Cr, Nb, Fe ve Ti değerleri de hipojen kökeni desteklemektedir (Dill et al., 1997; Ece et al., 2008; Gilg et al., 1999; Siddiqui and Ahmed, 2008). Jeokimyasal olarak çalışma alanındaki hidrotermal kaolinitler Biga yarımadasındaki halloysitlerle (Ece et al., 2008), Peru kaolinitleri ile (Dill et al., 1997) uyumludur.

İzotopik bileşim açısından Şili'deki El Salvador porfiri bakır yatağında, (Sheppard and Gustafson, 1976), Neuquén'deki Andacollo Pb-Zn yatağında, (Domínguez, 1990) Kuzey İrlanda'daki (Parnell et al., 2000) ve Japonya'daki hipojen kaolinitler (Hayba et al., 1985) Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatakları gibi hipojen (hidrotermal) koşullarda oluşmuşlardır.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 1- Karaçayır kaolinit yatağı, riyolit, klorit şist, talk şist ve muskovit şistlerin, Hallaçlar kaolinit yatağında ise dasit, andezit içinde feldispat, hornblend ve volkanik camın asidik hidrotermal sıvılar, tektonizma ve jeotermal aktivitelerlerin etkisiyle hidrotermal alterasyonu ile oluşmuştur.
- 2- Hidrotermal alterasyonun sonucu olarak yanal ve düşey olarak Karaçayır kaolinit yatağının merkezinde, kaolinite kuvars, kristobalit ve feldispat, Hallaçlar kaolinit yatağında da kaolinit ve kuvarsa dışı doğru her iki yatakta da simektit, illit, klorit, demir-oksit/-hidroksit ve kükürt-fazları (götit, lepidokrosit, hematit, pirit, kalkopirit, jarosit) ve sülfatlar (jips) eşlik etmektedir.
- 3- Kaolinitleşme, simektitleşme ve illitleşme Karaçayır'da hem volkanit hem de metamorfik kökenli örneklerde belirlenmiştir. Hallaçlar kaolinit yatağında kaolinitleşme hakim iken, Kozören çevresinde simektitleşme yaygındır.
- 4- Hem Karaçayır hem Hallaçlar kaolinit yatağının üst kesimlerinde görülen silisleşme ve demiroksitleşme ortak ve hidrotermal alterasyonu göstermektedir. Demiroksitleşme, mikro kırık çatlakları doldurur şekildedir ve Fe^{+3} ve Fe^{+2} olarak cevher mikroskobisi ve Mössbauer spektroskopisiyle tespit edilmiştir.
- 5- Dokusal olarak volkanitlerde kısmen veya tamamen bozunmuş sanidin ve plajiyoklaz mineralleri, metamorfiklerde muskovit, klorit ve feldispatın bozunarak kaolenleşmesi, mikromorfolojik olarak feldispat, muskovit ve kloritin kenarlarında psödohekzagonal ve vermiform yapıda kaolinitlerin bulunması

kaolinitleşmenin feldispat, muskovit ve kloritin hidrotermal alterasyon boyunca çeşitli evrelerde oluştuğunu göstermektedir.

- 6- Karaçayır kaolinitinde metamorfitleerin volkanitlere göre keskin, geniş XRD pikleri, hegzagonal kitabımsı ince kristalleri, kimyasal bozunma indekslerinin 66.3 ile 95.3 arasında olması, küçük 3696 and 3623 cm^{-1} IR bandları, yüksek Si/Al oranları zayıf kristalliniteye sahip olduğunu göstermektedir. Buna karşın Hallaçlar kaolinitinde keskin bazal ve bazal olmayan kaolinit yansımaları, pseudohegzagonal blokumsu ve vermiform plakaları, ideal endotermik ve ekzotermik pikleri, kimyasal bozunma indeksinin ideal kaolinit değerlerinde (98.6-100), keskin 3687, 3651 ve 3620 cm^{-1} IR bandları, ideal kaolinit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları (1.04-1.45), olması Hallaçlar kaolinitinin yüksek kristaliteye sahip olduğunu göstermektedir.
- 7- Alterasyon boyunca Karaçayır kaolinit yatağında volkanitlerde Na_2O , TiO_2 ve P_2O_5 'te kayıp, diğer major oksitlerde kazanım gerçekleşirken, metamorfitleerde yalnızca K_2O 'de yıkanma görülmektedir. İz elementlerden volkanitlerde V ve HREE'de azalım gözlenirken, metamorfitleerde Ba, Hf, Rb, Th ve HREE tüketilmiştir. Hallaçlar kaolinit yatağında SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO, CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 ve P_2O_5 tüketilirken, Al_2O_3 artmıştır. İz elementlerden Ba, Rb, Y ve HREE tüketilirken, Sr artmıştır. Bütün bu kazanç ve kayıplar, plajiyoklaz, K-feldispat, hornblend, klorit, muskovit ve volkanik camın hidrotermal alterasyonu sonucu kaolinitleşmenin ana kaynaklarıdır.
- 8- Hem Karaçayır hem Hallaçlar kaolinit yatağında yüksek Ba ve Sr düşük Cr, Nb, Ti, Ce, Y ve La değerleri hidrotermal (hipojen) koşullarda oluşmuş kaolinit yataklarının değerleri ile uyumludur.
- 9- Ağır nadir toprak elementlerinin hafif nadir toprak elementlerinin göre tüketilmesi ve negatif Eu anomalisi hem Karaçayır hem de Hallaçlar kaolinit yatağında ortaktır ve feldispatlardan itibaren fraksiyonlaşmasını yansıtır. Negatif Ce anomalisi de asidik koşullarda zirkonun fraksiyonlaşmasını gösterir.

10- Karaçayır ve Hallaçlar kaolinit yatağında değişken $\delta^{18}\text{O}$ ve sabit δD değerleri, hidrotermal kökeni yansıtmakta, kaolinit ve simektitin oluşum sıcaklıkları (61.6-183.4°C, 61.2-148.9°C) epitermal evreyle uyumludur. Pirit, kalkopirit ve jipslerdeki düşük $\delta^{34}\text{S}$ değeri, hidrotermal alterasyon boyunca bölgesel olarak meteorik suyun jeotermal sıvılarla kısmen karıştığını ve pirit-kalkopirit çiftinden oluşum sıcaklığının 80-125°C ($\pm\%35$) olması epitermal evreyi desteklemektedir.

Konu ile ilgili bu çalışma kapsamında hidrotermal alterasyon sırasında kil minerallerinin oluşumunu ve hidrotermal alterasyon yaşını daha ayrıntılı tespit edebilmek için kil minerallerinden radyometrik yaş tayininin yapılması planlanmıştır. Aynı zamanda kil minerallerinin oluşum sıcaklıklarını ve kil minerallerini oluşturan sıvıların bileşimini desteklemek için sıvı kapanım çalışmalarının yapılması da düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdioğlu, E. and Arslan, M., 2009, Alteration mineralogy and geochemistry of the hydrothermally altered rocks of the Kutlular (Sürmene) massive sulfide deposit, NE Turkey, Turkish Journal of Earth Sciences, 18, 139-162.
- Aldanmaz, E., Pearce, J.A., Thirlwall, M.F. and Mitchell, J.G., 2000, Petrogenetic evolution of late Cenozoic, post-collision volcanism in the western Anatolia, Turkey, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 102, 67-95.
- Angelier, J., Dumont, J.F., Karamenderesi, H., Poisson, A., Şimşek, S. and Uysal, S., 1981, Analyse of fault mechanisms and expansion of south-western Anatolia since the Late Miocene, Tectonophysics, 75, T1-T9.
- Arslan, M., Kadir, S., Abdioğlu, E. and Kolaylı, H., 2006, Origin and formation of kaolin minerals in saprolite of Tertiary alkaline volcanic rocks, Eastern Pontides, NE Turkey, Clay Minerals, 41, 599-619.
- Aydoğan, M.S., 2006, Balkan graniti (Murat dağı, Banaz/Uşak) civarındaki baz metal cevherleşmesinin mineral parajenezi, metal zonlanması ve kökenlerinin izotop jeokimyası ile saptanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 238 s.
- Bailey, S.W., 1980, "Structures of layer silicates.", In : Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identifications, G.W.Brindley and G.Brown (eds.), Mineralogical Society, London, 2-123.
- Başaran, C., 2009, Hallaçlar (Banaz-Uşak) kaolen yataklarının jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin araştırılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 122 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Başarı, N., 1982, Uşak, Banaz, Kızılcaören Köyü Demir – Manganez Cevreleşmesi Jeoloji Raporu. MTA Report No. 7182.
- Başpınar, E.,2006, Karaçayır-Eğlence (Uşak) kaolen yataklarının jeolojik-jeokimyasal özellikleri ve oluşum koşullarının araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 60 s.
- Bau, M., 1991, Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid–rock interaction and the significance of the oxidation state of europium, Chem. Geol. 93, 219–230.
- Bau, M. and Möller,P., 1992, Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite, Mineral. Petrol., 45, 231–246.
- Baykal, P., 1954, Alaşehir, Uşak Mıntıkasının jeolosi hakkında Rapor MTA rapor No: 2296 Ankara.
- Berner, E.K. and Berner, R.A., 1996, Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 376 p.
- Bingöl, E., 1977, Muratdağı jeolojisi ve ana kayaç birimlerinin petrolojisi. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 20, 13-66.
- Bobos, I. and Gomes, C., 1998, Greisen and post-greisen alteration in the São Vicente de Pereira kaolinite deposit, Portugal, The Canadian Mineralogist, 36, 1615-1624.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bobos, I., Duplay, J., Rocha, J. and Gomes, C., 2001, Kaolinite to halloysite-7Å transformation in the kaolin deposit of São vicente de Pereira, Portugal, *Clays and Clay Minerals*, 49, 596-607.
- Borsi, S., Ferrara, G., Innocenti, F. and Mazzuoli, R., 1972, Geochronology and petrology of recent volcanics in the Eastern Aegean sea: *Bull. Volcan.*, 36/3, 473-496.
- Bowen, L.H. and De Grave, E., 1995, Mössbauer spectra in external field of highly substituted aluminous hematites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139, 6-10.
- Boulvais, P., Valet, J.-M., Choux, J. E., Fourcade, S. and Martineau, F., 2000, Origin of kaolinitization in Brittany (NW France) with emphasis on deposits over granite: stable isotopes (O, H) constraints, *Chem. Geol.*, 168, 211–223.
- Boynton, W.V., 1984, Geochemistry of the REE: meteoric studies. In: P. Henderson (ed.), *REE geochemistry*, Elsevier, 63-114.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., Başbüyük, Z. and Bozkaya, G., 2007, Metamorphic – hosted pyrophyllite and dickite occurrences from the hydrous Al-silicate deposits of the Malatya-Pütürge region, Central Eastern Anatolia, Turkey, *Clays and Clay Minerals*, vol. 55, No. 4, 423-442.
- Bozkurt, E., 2000, Timing of extension on the Büyük Menderes graben, western Turkey and its tectonic implications, In: Bozkurt, E., Winchester, J.A. and Piper, J.D.A.

(eds), Tectonics and Magmatism in Turkey and the surrounding area, Geological Society, London, Special Publications 173, 385-403.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bozkurt, E., 2001, Neotectonics of Turkey- a synthesis, *Geodinamica Acta* 14, 3-30.

Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Edmond, J.M., Lawrence, J.R., Casey, J.F., Thompson, G., Humphris, S., Rona, P. and Karson, J.A., 1988, Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic ridge, *Nature*, 335, 514-519.

Campbell, A.R. and Lueth, V.W., 2008, Isotopic and textural discrimination between hypogene, ancient supergene, and modern sulfates at the Questa mine, New Mexico, *Applied Geochemistry*, 23, 308-319.

Caran, S., 1999, Banaz-Sivaslı (Uşak) arasında kalan bölgenin jeolojisi, mineralojisi ve petrografisi. Doktora Tezi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, s.

Castelein, O., Aldon, I., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J.C., Bonnet, J.P. and Blanchart, P., 2002, ⁵⁷Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1767-1773.

Chamley, H., 1989, *Clay Sedimentology*, Springer, 623 p.

Chen, Y.C., Wang, M.K. and Yang, D.S., 2001, Mineralogy of dickite and nacrite from northern Taiwan, *Clays and Clay Minerals*, 49, 586-595.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Christidis G., Scott P.W. and Marcopoulas T., 1995, Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos and Kimalos, Greece: geological, mineralogical and geochemical evidence, *Clays and Clay Minerals*, 43, 63-77.

Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., 1963, The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 43-52.

Colin, H., 1955, Jeolojik Harita _zahnamesi (Afyon 72/2 ve 72/4 Paftaları). MTA Derleme no. 2244.

Cunningham, C.G., Rye, R.O., Rockwell, B.W., Kunk, M.J. and Councell, T.B., 2005, Supergene destruction of a hydrothermal replacement alunite deposit at Big Rock Candy Mountain, Utah; mineralogy spectroscopic remote sensing, stable isotope, and argon age evidences, *Chem. Geol.*, 215, 317-337.

Curtis, C.D., 1983, Link between aluminium mobility and destruction of secondary porosity, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 67, 380-384.

Çakır, A., 2007, Danaçayır (Sındırgı, Balıkesir) bölgesindeki kaolen yatağının jeolojisi ve mineralojik incelemesi, Balıkesir Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 79 s.

Çiftçi, N.B. and Bozkurt, E., 2009, Evolution of the Miocene sedimentary fill of the Gediz Graben, SW Turkey, *Sedimentary Geology*, 216, 49-79.

Davraz, A., 2008, Hydrogeochemical and hydrogeological investigations of thermal

waters in the Uşak Area (Turkey), *Environmental Geology*, 54, 615-628.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dill, H.G., Fricke, A. and Henning, K.H., 1995a, The origin of Ba- and REE-bearing aluminophosphate minerals from Lohrheim kaolinitic clay deposit (Rheinisches Schiefergebirge, Germany), *Appl. Clay Sci.*, 10, 231–245.
- Dill, H.G., Bosse, H.R., Henning, K.H. and Fricke, A., 1997, Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of Northwestern Peru, *Miner. Depos.*, 32, 149-163.
- Dill, H.G., Bosse, H.R. and Kassbohm, J., 2000. Mineralogical and chemical studies of volcanic –related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Western Salvador), *Econ. Geol.*, 95, (3), 517-538.
- Dill, H. G., 2001, The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group: a review, *Earth-Science Reviews*, 53, 35–93.
- Dixon, J.B., 1989, Kaolin, serpentine group minerals, In: Dixon, J.B. (Ed.), *Minerals in the environment*, 2nd Edition, SSSA Book Series 1, 467-523.
- Domínguez, E., 1990, $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$, $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$, $\delta\text{D}\text{‰}$ en pirita y caolinita como indicadores de procesos hidrotermales magmáticos en Andacollo, Neuquén (nota breve), *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 45, 403-406.
- Dora, Ö., 1975, Menderes masifinde alkali feldispatların yapısal durumları ve bunların petrojenetik yorumlarda kullanılması, *T.J.K. Bült.*, C: XVLLL S: 2.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dora, O.Ö., Kun, N. ve Candan, O.,1992, Menderes Masifi'nin Metamorfik Tarihçesi ve Jeotektonik Konumu, TJK Bülteni, 35, 1-14.
- Eberl, D.D. and Hower, J., 1975. Kaolinite synthesis: the role of the Si/Al and (alkali)/(H⁺) ratio in hydrothermal synthesis, Clays and Clay Minerals, 23, 301-309.
- Ece, O.I. and Schroeder, P.A., 2007, Clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the Turflu area, Balıkesir, Turkey, Clays and Clay Minerals, 55, 18-35.
- Ece, Ö.I., Schroeder, P.A., Smilley, M. and Wampler, M., 2008, Acid-sulfate alteration of volcanic rocks and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, NW Turkey, Clay Minerals, 43, 281-315.
- Ehrenberg, S.N.,1991, Kaolinized, potassium-leached zones at the contact of the Garn Formation, Haltenbanken, mid-Norwegian continental shelf, Mar. Petrol. Geol., 8, 250-269.
- Ekinci, B., 2009, Düvertepe-Şapçı (Sındırgı, Balıkesir) bölgeleri kaolen (+/- alunite) oluşumlarının jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 124 s.
- Ekosse, G.,1994, Clays: a gateway into the future, Bostwana Notes and Records, 26, 139-149.
- Ercan, T., Dinçel, A., Günay, E. ve Türkecan A., 1977, Uşak yöresinin jeolojisi ve volkanitlerin petrolojisi, MTA Rapor No. 6354.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ercan, E., Dinçel, A., Metin, S., Türkecan, A. ve Günay A., 1978, Uşak yöresindeki Neojen havzalarının jeolojisi, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 21, 97-106.
- Ercan, T., Dinçel, A. ve Günay, E., 1979, Uşak volkanitlerinin petrolojisi ve plaka tektoniği açısından ege bölgesindeki yeri, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 22, 185-198.
- Ersoy, Y., Helvacı, C., Sözbilir, H., Erkül, F. and Bozkurt, E., 2007, Superimposed Selendi Havzası'nın stratigrafik revizyonu, Batı Anadolu, 60. Türkiye Jeoloji Kurultayı, MTA, Ankara, 232-235.
- Ersoy, Y., Helvacı, C., Sözbilir, H., Erkül, F. and Bozkurt, E., 2008, A geochemical approach to Neogene-Quaternary volcanic activity of Western Anatolia: an example of episodic bimodal volcanism within the Selendi Basin, Turkey, Chemical Geology, 255, 265-282.
- Ertek, N., 2008, Kapodokya (Nevşehir-Kayseri) bölgesi kaolinitik tüflerin oluşumu ve hammadde potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 126 s.
- Eyidoğan, H. and Jackson, J.A., 1985, A seismological study of normal faulting in the Demirci, Alaşehir and Gediz earthquake of 1960-1970 in western Turkey: implications for the nature and geometry of deformation in the continental crust, Geophysical Journal of Royal Astronomical Society, 81, 569-607.
- Farmer, V.C., 1974, Layer silicates. Pp. 331-363 in: Infrared Spectra of Minerals (V.C. Farmer, editor), Mineralogical Society, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Farmer, V.C., 2000, Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite, *Spectrochim Acta Part A*, 56, 927–930.
- Faure, G., 1986, *Principles of Isotope Geology*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 589 p.
- Felhi, M., Tlili, A., Gaied, M.E. and Montacer, M., 2008, Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far North of Tunisia. *Applied Clay Science*, 39, 208-217.
- Fialips, G.C., 1999, *Etude expérimentale de la cristallinité et des conditions de formation de la kaolinite*, Thèse Doct., Univ. Poitiers, France.
- Fontaine, F.Jh., Rabinowicz, M. and Boulégué, J., 2003, Hydrothermal processes at Milos Island (Grek Cyclades) and the mechanisms of compaction-i-induced phreatic eruptions, *Earth and Planetary Science Letters*, 210, 17-33.
- Fujii, N., Kayabalı, İ. and Saka, A.H., 1995, *Data Book of Ceramic Raw Materials of Selected Areas in Turkey*, Monography Series No.1, General Directorate of Mineral Research and Exploration. 144 p.
- Fulignati, P., Gioncada, A. and Sbrana, A., 1999, Rare earth element (REE) behaviour in alteration facies of the active magmatic–hydrothermal system of Volcano (Aeolin Island, Italy), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88, 325–342.
- Furnes, H., 1975, Experimental palagonization of basaltic glasses of varied composition. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 50, 105-113.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fysh, S.A. and Clark, P.E., 1982, Aluminous hematite, a Mössbauer study, *Phys. Chem. Minerals*, 8, 257-267.
- Garlick, G.D., and Epstein, S., 1967, Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks, *Geochim. Cosmo-chim. Acta* 31, 181-214.
- Gibson, H.L., Watkinson, D.H. and Comba, C.D.A., 1983, Silicification: Hydrothermal alteration in an Archean geothermal system within the Amulet Rhyolite Formation, Noranda, Quebec. *Economic Geology*, 78, 954-971.
- Giese, Jr. R.F., 1988, Kaolin minerals: Structures and stabilities. Pp. 29–66 in: *Reviews in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates*, (S.W. Bailey, editor). Mineralogical Society of America 19.
- Gilg H.A., Hülmeier S., Miller H. and Sheppard S.M.F., 1999, Supergene origin of the Lastarria kaolin deposit, South-Central Chile, and paleoclimatic implications. *Clays and Clay Minerals*, 47, 201-212.
- Gilg, H.A., Weber, B., Kasbohm, J. and Frei, R., 2003, Isotope geochemistry and origin of illite-smectite and kaolinite from the Seilitz and Kemmlitz kaolin deposits, Saxony, Germany, *Clay Minerals*, 38, 95-112.
- Goodman, B.A., 1978, An investigation by Mössbauer and EPR spectroscopy of possible presence of iron-rich impurity phases in some montmorillonites: *Clay Miner.*, 13, 351-356.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Güleç, N., 1991, Crust-mantle interaction in western Turkey: implications from Sr and Nd isotope geochemistry of Tertiary and Quaternary volcanics, *Geol. Mag.*, 23, 417-435.
- Harvey, C.C. and Murray, H.H., 1997, Industrial clays in the 21st century: a perspective of exploration, technology and utilization, *Applied Clay Science*, 11 (5-6), 285-310.
- Hayba, D.O., Bethke, P.M., Heald, P. and Faley, N.K., 1985, Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious-metal deposits, *Reviews in Economic Geology*, 2, 129-167.
- Hedenquist, J.W., Izawa, E., Arribas, A. and White, N.C. 1996, Experimental gold deposits: styles, characteristics and exploration, *Journal of the Society of Resource Geology*, Special Publication 1, 1-16.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A. and Reynolds, T.J., 1998, Evolution of an intrusion-centered hydrothermal systems: Far southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposit, Philippines, *Econ. Geol.*, Vol. 93, 373-404.
- Helvacı, C., Ersoy, Y., Sözbilir, H., Erkül, F., Sümer, Ö. and Uzel, B., 2009, Geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of Miocene volcanic rocks from the Karaburun Peninsula: implications for amphibole-bearing lithospheric mantle source, western Anatolia, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 185, 181-202.
- Hillier, S., Mátyás, J., Matter, A. and Vasseur, G., 1995, Illite/smectite diagenesis and its variable correlation with vitrinite reflectance in the Pannonian Basin, *Clays and Clay Minerals*, 43, 174-183.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Holzer, H., 1953, 88/3, 88/4, 89/3, 105/1 ve 89/1 paftalarının jeolojik haritası hakkında rapor, M.T.A. Rapor No: 2365 (yayınlanmamış).
- Holzer, H., 1954, Beyce 54/4 ve Simav 71/2 paftalarının jeolojik löveleri raporu M.T.A.Rap., No. 2366, Ankara (yayınlanmamış).
- Huertas, F.J., Fiore, S., Huertas, F. and Linares, J., 1999. Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite, Chem.Geol., 156, 171-190.
- Innocenti, F., Agostini, S., Di Vincenzo, G., Doglioni, C., Manetti, P., Savaşçın, M.Y. and Tonarini, S., 2005, Neogene and Quaternary volcanism in western Anatolia: magma sources and geodynamic evolution, Marine Geology, 221, 397-421.
- Inoue, A., 1995, Formation of clay minerals in hydrothermal environment. In: Velde, B. (Ed.), Origin and mineralogy of clays: Clays and the environment, Springer, Berlin, 268-329.
- Irvine, T.N. and Baragar, W.R.A., 1971, A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks, Journal Earth Science Canada, 8, 523-548.
- Işık, A. ve Dilemre, A., 1995, Türkiye termal ve mineralli sular envanteri Uşak, MTA Der. Rap. No: 10091, Ankara.
- Iwao, S., 1968, Zonal structure in some kaolin and associated deposits of hydrothermal origin in Japan, Proceedings of 23th International Geological Congress 14, 107-113.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kadir, S., 2007, Mineralogy, geochemistry and genesis of smectite in Pliocene volcanoclastic rocks of the Doğanbey formation, Beyşehir basin, Konya, Turkey, *Clays and Clay Minerals*, v. 55, no. 4, 402-422.
- Kadir, S. and Akbulut, A., 2009, Mineralogy, geochemistry and genesis of the Taşoluk kaolinite deposits in pre-early Cambrian metamorphites and Neogene volcanites of Afyonkarahisar, Turkey, *Clay Minerals*, 44, 89-112.
- Kadir, S. and Karakaş, Z., 2002, Mineralogy, chemistry and origin of hallosite, kaolinite and smectite From miocene ignimbrites, Konya, Turkey, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 177, 113-132.
- Kadir, S. and Kart, F., 2009, The occurrence and origin of the Söğüt kaolinite deposits in the Paleozoic Sarıcakaya granite-granodiorite complexes and overlying Neogene sediments (Bilecik, Northwestern Turkey), *Clays and Clay Minerals*, Vol. 57, No: 3, 311-329.
- Kadir, S., Önen-Hall, P., Aydın, S. N., Yakicier, C., Akarsu, N. and Tuncer, M., 2008, Environmental effect and genetic influence: a regional cancer predisposition survey in the Zonguldak region of Northwest Turkey, *Environmental Geology*, 54, 391-409.
- Kadir, S., Erman, H. And erkoyun, H., 2011, Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of hydrothermal kaolinite deposits within Neogene volcanites, Kütahya (western Anatolia), Turkey, *Clays and Clay Minerals* 59(3), 250-276.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kämpf, N., Scheinost, A.C. and Schulze, D.G., 2000, Oxide Minerals. Pp. 125-168
in: Handbook of Soil Science (M.E. Sumner, editor), Boca Raton, Florida.

Karaağaç, Ç., 1975, Uşak-Eşme-Gediz-Muratdağı-Dumlupınar-Banaz-Sivaslı-
Ulubey dolaylarının seramik hammaddeleri ön incelemesi, MTA Rapor No:
5506 (yayınlanmamış).

Karaağaç, Ç, Akaya, Z., Türk, Y. ve Gültekin, A., 1975, Uşak-Eşme-Gediz-Murat
dağı-Dumlupınar-Banaz-Sivaslı-Ulubey dolaylarının seramik hammaddeleri ön
incelemesi, MTA Rapor No. 5506.

Karaoğlu, Ö., Helvacı, C. and Ersoy, Y., 2010, Petrogenesis and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
geochronology of the volcanic rocks of the Uşak-Güre basin, western Türkiye,
Lithos, 119, 193-210.

Keller, W.D. and Hanson, R.S., 1968, Hydrothermal alteration of a rhyolite flow breccia
near San Luis Potasi, Mexico, Clays and Clay Minerals 16, 223-229.

Keller, W.D. and Hanson, R.S., 1969, Hydrothermal argillation of volcanic pipes in
limestone in Mexico, Clays and Clay Minerals 17, 9-12.

Keller, W.D., 1976a, Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse
environments of origin-I. Clays and Clay minerals, 24, 107-113.

Kimura, T., Kawashima, H. and Saito, I., 1994, Smectite and illite/smectite mixed-,
layer clay minerals in the Ashibetsu coals, International Journal of Coal
Geology, 16, 215-231.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kitagawa, R. and Kakitani, S., 1978, The white clay vein the granitic rock at the Hachihonmatsu district, Hiroshima Prefecture, j.Clay Sci. Soc. Japan, 18, 31-39 (in Japanese with English abstract).

Kitagawa, R. and Kameoka, H., 1986, The mode of occurrence and mineralogy of Komaki halloysite and alteration of its surrounding granitic rock, J. Clay Sci. Soc. Japan, 26, 78-89 (in Japanese with English abstract).

Kitagawa, R. and Köster, H.M., 1991, Genesis of the Tirschenreuth kaolin deposit in Germany compared with the Kohdachi kaolin deposit in Japan, Clay Minerals, 26, 61-79.

Koçyiğit, A., Yusufoglu, H. and Bozkurt, E., 1999, Evidence from the Gediz graben for episodic two-stage extension in western Turkey, Journal of the Geological Society, London 156, 605-616.

Konak, N., 2007, 1/500,000 scale geological map of Turkey – İzmir, General Directorate of Mineral Research and Exploration of Turkey.

Köktuna, O., 1972, Türkiye'deki bazı impuriteli kil cevherlerinin ince seramik endüstrisinde değerlendirilmelerini, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 78-84s. Ankara.

Kühnel, K.A., 1990, The modern days of clays. Applied Clay Sci., 5,135-143.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lackschewitz, K.S., Singer, A., Botz, R., Garbe-Schönberg, D. and Stoffers, P., 2000, Mineralogy and geochemistry of clay minerals near a hydrothermal site in the Escanaba trough, Gorda Ridge, Northeast Pacific Ocean. In: R.A. Zierenberg, Y. Fouquet, D.J. Miller and W.R. Normark, Editors, Proc. Ocean Drilling Program, Scientific Results 169, 1–24.
- Lanson, B., Velde, B. and Meunier, A., 1998, Late-stage diagenesis of illitic clay minerals as seen by decomposition of X-ray diffraction patterns: Contrasted behaviors of sedimentary basins with different burial histories, *Clays and Clay Minerals*, 46, 69-78.
- Lavery, N.G., 1985, Quantifying chemical changes in hydrothermally altered volcanic sequences – silica enrichment as a guide to the Crandon massive sulfide deposit, Wisconsin, USA, *Journal of Geochemical Exploration*, 24, 1-27.
- Leikine, M., Medina, F., Ahmamou, M., 1996, Lack of low-grade metamorphism in the Triassic formations of the Argana basin, Morocco: an illite crystallinity re-evaluations, *J. African Earth Sci.*, 22, 565-573.
- Lombardi, K.C., Guimares, J.L., Mangrich, A.S., Mattoso, N., Abbate, M., Schreiner, W.H. and Wypych, F., 2002, Structural and morphological characterization of the PP-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon Region, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13, 270-275.
- Lueth, V.W., Rye, R.O. and Peters, L., 2005, Sour gas hydrothermal jarosite: ancient to modern acid-sulphate mineralization in the southern Rio Grande Rift, *Chemical Geology*, 215, 339-360.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lynch, F.L., Mack, L.E. and Land, L.S., 1997, Chemical and mineralogical burial-diagenesis of illite/smectite in shales and the origins of authigenic quartz and secondary porosity in sandstones, *Geochim Acta*, 61, 1995-2006.
- MacKenzie, R.C., 1957, The differential thermal investigation of clays, Mineralogical Society, London, 456 p.
- MacLean, W.H. and Kranidiotis P., 1987, Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposits, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 2, 951-962.
- Madejová, J., Kečkéš, K. Pálková, H. and Komadel, P., 2002, Identification of components in smectite/kaolinite mixtures, *Clay Minerals*, 37, 377-388.
- Maiza, P.J., Pieroni, D. and Marfil, S.A., 2003, Geochemistry of hydrothermal kaolins in the SE area of Los Menucos, Province of Rio Negro, Argentina. In: Dominguez, E.A., Mas, G.R., Cravero, F. (Eds.), 2001, *A Clay Odyssey*. Elsevier, Amsterdam, pp. 123-130.
- Malden, P.J. and Meads, R.E., 1967, Substitution by iron in kaolinite, *Nature*, 215, 844-846.
- Martin, F., 1994, Etude cristallographique et cristallochimique de l'incorporation du germanium et du galium dans les phyllosilicates, Approche par synthèse minérale, Thèse Doct. Univ. Aix-Marseille, France.
- Martin, F., 2005, Le talc fait la résistance, *J. CNRS*, 181, 11.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Meunier, A., 1995, Hydrothermal alteration by veins, pp.247-267 in: Origin and mineralogy of clays, clays and the environment (B. Velde, editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 472 pp.
- Meunier, A., 2005, Clays. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 472 p.
- Meyer, C. and Hemley, J.J., 1967, Wall rock alteration. In: Barnes, H.L. (Ed.), Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 167-235.
- Meunier, A., Velde, B., Dudoignon, P. and Beaufort, D., 1983, Identification of weathering and hydrothermal alteration in acidic rocks: Petrography and mineralogy of clay minerals, Sci. Géol., Mém., 72, 93-99 (Strasbourg).
- Meunier, A. and Velde, B., 2004, Illite: Origin, Evolution and Metamorphism. Springer, New York.
- Millot, G., 1970, Geology of clays, Berlin: Springer, 429 p.
- Miyawaki, R., Tomura, S., Samejima, S., Okazaki, M., Mizuta, H., Maruyama, S. and Shibasaki, Y. 1991, Effects of solution chemistry on the hydrothermal synthesis of kaolinite, Clay Minerals, 39, 498-508.
- Mongelli, G., 1997, Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). Chemical Geology, 140, 69-79.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Murad, E. and Wagner, U., 1998, Clay and clay minerals: the firing process, *Hyperfine Interactions*, 117, 337-356.
- Murad, E., 2006, Mössbauer spectroscopy of clays and clay minerals, *Handbook of Clay Science*, edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Elsevier Ltd., 755-764.
- Murray, H.H., 1988, Kaolin minerals: Their genesis and occurrences, Ch. 4 in *Reviews in Mineralogy, Volume 19 – Hydrous Phyllosilicates*, edited by S.W.Bailey. Mineralogical Society of America Publication.
- Murray, H.H. and Keller, W.D., 1993, Kaolins, kaolins and kaolins. In kaolin genesis and utilization, H.H. Murray, W. Bundy, and C. Harvey, eds., *The Clay Mineral Society*, Boulder, Colorado, 1-24.
- Murray, H.H., 1999a, Clays for our future, In: Kodama, H., Mernut, A.R., Torrence, J.K. (Eds.), *Clays for our future. Proc. Of the 11th Int. Clay Conference, Canada, 1997*, ICC97 Organizing Committee, Ottawa, Canada, 3-11.
- Murray, H.H., 1999b, New world class industrial clay deposits, *SME Preprint*, 99-135.
- Murray, H.H., 1999c, Applied clay mineralogy today and tomorrow, *Clay Minerals*, 34(1), 39-49.
- Murray, H.H., 2000, Clays: Chapter in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 30 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nagasawa, K., 1978, Kaolin minerals. Pp. 189-219 in: *Clays and Clay Minerals of Japan* (T. Sudo and S. Shimoda, editors), *Developments of Sedimentology* 26, Elsevier, Tokyo.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M., 1982, Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites, *Nature*, 279, 715–717.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M., 1984, Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1523–1534.
- Nesbitt, H.W. and Markovics, G., 1997, Weathering of grandioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1653–1670.
- Njopwouo, D. 1984, *Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel*, Thèse Doct. Etat. Fac. Sci., Univ. de Yaoundé, 300 p.
- Njoya, A., Nkoumbou, C., Grosbois, C., Njopwouo, D., Njoya, D., Courtin-Nomade, A., Yvon, J. and Martin, F., 2006, Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon), *Applied Clay Science*, 32, 125-140.
- Nyakairu, G.W.A., Koeberl, C. and Kurzweil, H., 2001, the Buwambo kaolin deposit in central Uganda: mineralogical and chemical composition, *Geochemical Journal* 35, 245-256.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ohmoto, H., 1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits, *Economic Geology*, 67, 551-579.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O., 1979, Isotopes of sulfur and carbon, in Barnes, H.L.; ed, *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York, Wiley-Intersci., 509-567.
- Ondrak, R. and Moller, P. 1999, Modeling coupled heat and mass transport applied to the hydrothermal system of the upper Harz Mountains (Germany), *Chemical Geology*, 155, 171-185.
- O'Neil, J.R. and Kharaka, Y., 1976, Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 241-246.
- Özaydın, E.T., 2008, Kaolinit kilinin Mössbauer spektroskopisiyle incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Yüksek lisans tezi, 45 s.
- Özgür, N., 2003, Active and fossil geothermal systems in the continental rift zones of the Menderes Massif, Western Anatolia, Turkey. In: Eliopoulos D.G. et al. (Eds.), *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Millpress Science Publishers, pp. 515-518.
- Parnell, J., Baron, M. And Boyce, A., 2000, Controls on kaolinite and dickite distribution, Highland boundary fault zone, Scotland and Northern Ireland, *Journal of Geological Society*, 157, 635-640.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Paterson, E. and Swaffield, R., 1987, Thermal analysis. Pp. 99-132 in: A Handbook of Determination Methods in Clay Mineralogy (M.J. Wilson, editor), Blackie and Sons Limited, Chapman and Hall, New York, 308 p.
- Petit, S. and Decarreau, A., 1990, Hydrothermal synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites, *Clay Miner.*, 25, 181-196.
- Pollastro, R.M., 1993, Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian age, *Clays and Clay Minerals*, 41, 119-133.
- Reyes, A.G., 1991, Mineralogy, distribution and origin of acid alteration in Philippine geothermal systems, Geological survey of Japan, Special report Chishitsu Chosasho Tokubetsu Hokoku 277, 59-66.
- Sakai, H., Casadevall, T.J. and Moore, J.G., 1982, Chemistry and isotope ratios of sulfur in basalts and volcanic gases at Kilauea Volcano, Hawaii, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 729-738.
- Santos Jr, A.E.A., Rosetti, D.F. and Murray, H.H., 2007, Origins of the Rio Capim kaolinites (northern Brazil) revealed by $\delta^{18}\text{O}$ and δD analyses, *Applied Clay Science*, 37, 281-294.
- Savin, S. and Epstein, S., 1970, The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 25-42.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Savin, S.M. and Lee, M., 1988, Isotopic studies of phyllosilicates. Pp. 189–223 in: *Hydrous Phyllosilicates* (S.W. Bailey, editor), *Reviews in Mineralogy* 19, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Sayın, Ş.A., 1984, The geology, mineralogy, geochemistry and origin of the Yenicağa kaolinite deposits and other similar deposits in western Turkey, Ph.D thesis, University of London (unpublished).
- Sayın, Ş.A., 2001, Hydrothermal kaolin occurrences of Sorkun Yaylası (Ankara-Gödöl), Turkey, Abstracts of 10th International Clay Symposium, University of Selçuk, Konya, Turkey.
- Sayın, Ş.A., 2004, The role of hydrogen-metasomatism in the hydrothermal kaolin occurrences, Gönen, western Turkey, *Key Engineering Materials* 264-268, 1379-1382.
- Sayın, Ş.A., 2007, Origin of kaolin deposits: evidence from the Hisarcık (Emet-Kütahya) deposits, western Turkey, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 16, 77-96.
- Schieber, J., 2007, Oxidation of detrital pyrite as a cause for Marcasite Formation in marine lag deposits from the Devonian of the eastern US, *Deep-Sea Research II*, 54, 1312–1326
- Schwertmann, U., 1993, Relation between iron oxides, soil color, and soil formation. Pp. 51-69 in: *Soil color* (J.M. Bigham and E.J. Ciolkosz, editors). Soil Science Society of America, Madison, WI.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Seyhan, İ., 1972, Kaolin, Bentonit, Kil ve tufla-kiremit toprakları jeolojisi, M.T.A, Yayınları eğitim serisi No. 18 Ankara.
- Seyhan, İ., 1978, Türkiye kaolen yatakları ve hidrotermal cevherler arasında görülen ilişkiler, Jeoloji Mühendisi Dergisi, 4, 27-31.
- Seyitoğlu, G., Scott, B.C. and Rundle, C.C., 1992, Timing of Cenozoic extensional tectonics in west Turkey, Journal of the Geological Society, London 149, 533-538.
- Seyitoğlu, G. and Scott, B.C., 1994, Late Cenozoic basin development in west Turkey, Gördes basin: tectonics and sedimentation, Geological Magazine, 131, 631-637.
- Seyitoğlu, G. and Scott, B.C., 1996a, The age of Alaşehir graben (west Turkey) and its tectonic implications, Geological Journal 31, 1-11.
- Seyitoğlu, G. and Scott, B.C., 1996b, The cause of N-S extensional tectonics in western Turkey: Tectonic escape vs back-arc spreading vs orogenic collapse, Journal of Geodynamics, 22, 145-153.
- Seyitoğlu, G., 1997, Late Cenozoic tectono-sedimentary development of Selendi and Uşak-Güre basins: a contribution to the discussion on the development of east-west and north- trending basins in western Turkey, Geological Magazine, 134, 163-175.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Seyitoğlu, G. and Benda, L., 1998, Neogene palynological and isotopic age data from Selendi and Uşak-Güre basins, western Turkey: a contribution to the upper limit of Eskihisar sporomorph association, *Newsletters on Stratigraphy*, 36, 105-115.
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L. and Taylor, H.P., 1969, Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits, *Economic Geology*, 64, 755-777.
- Sheppard, S.M.F. and Gustafson, L.B., 1976, Oxygen and hydrogen isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile, *Economic Geology*, 71, 1549-1559.
- Sheppard, S.M.F., 1986, Characterization and Isotopic Variations in Natural Waters, in *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (J.W. Valley, H.P. Taylor, and J.R. O'Neil, editors), *Reviews in Mineralogy*, 16, 141-162.
- Sheppard, S.M.F. and Gilg, H.A., 1996, Stable isotope geochemistry of clay minerals, *Clay Minerals*, 31, 1-24.
- Shikazono, N., Ogawa, Y., Utada, M., Ishiyama, D., Mizuta, T., Ishikawa, N., and Kubota, Y., 2008, Geochemical behavior of rare elements in hydrothermally altered rocks of the Kuroko mining area, Japan, *Journal of Geochemical Exploration*, 98, 65-79.
- Shimizu, H., 1972, On kaolin minerals in Pliocene clay deposits around Nagoya city, *J. Clay Sci. Soc. Japan*, 12, 11-22 (in Japanese with English abstract).
- Siddiqui, M. A. and Ahmed, Z., 2008, Geochemistry of the kaolin deposits of Swat (Pakistan), *Chemie der Erde Geochemistry*, 68, 207-219.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Silver, J., Sweeney, M. and Morrison, I.E.G., 1980, A Mössbauer spectroscopy study of some clay minerals of the eastern Caribbean west Indies, Part I: spectra from 80 to 300 K, *Thermochimica Acta*, 35, 153-167.
- Silverman, S. R., 1951, The isotope geology of oxygen, *Geochim. Cosmochim Acta*, 2, 26-42.
- Simeone, R., Dilles J.H., Padalino G. and Palomba M., 2005, Mineralogical and stable isotope studies of kaolin deposits: Shallow epithermal systems of western Sardinia, Italy, *Economic Geology*, 100, 115-130.
- Sousa, D.J.L., Varajão, A.F.D.C., Yvon, J., and Da Costa, G.M., 2007b, Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the kaolin facies deposit from the Capim region (Northern Brazil), *Clays Minerals*, 42 , pp. 69–87.
- Syssa-Magalé, J-L., Boubekour, K., Palvadeau, P., Meerschaut, A. and Schöllhorn, B., 2004, Self-assembly via (N...I) non-covalent bonds between 1,4-diiodo-tetrafluoro-benzene and a tetra-imino ferrocenophane, *Journal of Molecular Structure* 691 (1-3), 79-84.
- Szykiewicz, A., Moore, C. H., Glamoclija, M. and Pratt, L. M., 2009, Sulfur isotope signatures in gypsiferous sediments of the Estancia and Tularosa Basins as indicators of sulfate sources, hydrological processes, and microbial activity, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(20), 6162–6186.
- Szykiewicz, A., Ewing, R.C., Moore, C.H. and Glamoclija, M., 2010, Origin of terrestrial gypsum dunes—Implications for Martian gypsum-rich dunes of Olympia Undae, *Geomorphology*, 121, 69-83.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Şener, M. and Gevrek, A.İ., 2000, Distribution and significance of hydrothermal alteration minerals in the Tuzla hydrothermal system, Çanakkale, Turkey, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 96, 215-228.
- Şengör, A.M.C., Görür, N. and Şaroğlu, F., 1985, Strike slip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study, in: Biddle, K., Christie-Blick, N. (Eds.), *strike slip deformation, basin deformation and sedimentation*, SEPM Special Publication, vol. 37, 227-264.
- Şengör, A.M.C., 1987, Cross-faults and differential stretching og hanging walls in regions of low angle normal faulting: Examples from western Turkey, In *Continental Extensional Tectonics* (eds M.P. Coward, J.F. Dewey and P.L. Hancock), pp. 575-589, Geological Society Special Publication no. 28.
- Taylor, H.P., Jr and Epstein, S., 1962, The relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting minerals of igneos and metamorphic rocks, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73, 461-480.
- Taylor, H.P., 1974, The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition, *Economic Geology*, 69, 843-883.
- Taylor H.P., 1979, Oxygen and hydrogen relationships in hydrothermal mineral deposits. Pp. 236-277 in: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H.L. Barnes, editor). 2nd edition. Willey, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Taylor, B.E.,1992, Degassing of H₂O from rhyolite magma during eruption and shallow intrusion, and the isotopic composition of magmatic water in hydrothermal systems, in: Extended Abstracts, Japan-US Symposium on Magmatic Contributions to Hydrothermal Systems (ed. Hedenquist JW), Geological Survey of Japan Reports, 279, 190-4.
- Temel, A., 2001, Volkanik kayaçların jeokimyasal özellikleri, Magmatik petrojenez. Tübitak Lisans üstü yaz okulu, 7-12 Haziran 2001, Akçakoca-Düzce, 196-219.
- Tokay, M. ve Bayramgil, O., 1947, Uşak kuzeyinde bir kristalen şist kütlesi hakkında,Türkiye Jeol. K. Bül., I, 134.
- Tokay, M. ve Erentöz, C., 1959, Türkiye'de muhtemel uranyum ve toryum bölgeleri : M.T.A. Dergisi, 52, 76-93.
- Topluoğlu, S., 1974, Eşme (Uşak) çimento hammaddeleri ön etüdü, MTA Der. Rap. No: 5157, Ankara, (yayınlanmamış).
- Topluoğlu, S.,1976, Eşme Uşak Ulucak ve Güre dolaylarının çimento hammaddesi yönünden araştırılması, MTA Der. Rap. No: 5662, Ankara.
- Tucker, M.E., 1992, Sedimentary Petrology. Blackwell, Oxford,260p.
- Türk Y., 1976, Uşakta karofayans hammaddesi araştırmaları ön etüd raporu. MTA Rapor No. 3177.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Türkiye Devlet Planlama Teşkilatı, 2001, 8. beş yıllık kalkınma planı, Madencilik özel araştırma komisyonu raporu, Bölüm 1, Endüstriyel hammaddeler aly komisyonu, seramik killeri-Kaolinit-Profillit-Wollastonit-Talk Grubu, Ankara, 224 s. (<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayi-ha/oik618.pdf>).
- Ueda, A. and Krouse, H.R., 1986, Direct conversion of sulphide and sulphate minerals to SO₂ for isotope analysis, *Geochemical Journal*, 20, 209-212.
- Uysal, T.I. and Golding, D.S., 2003, Rare earth element fractionation in authigenic illite-smectite from Late Permian clastic rocks, Bowen Basin, Australia: implications for physico-chemical environments of fluids during illitization, *Chemical Geology*, 193, 167–179.
- Van der Marel H.W. and Beutelspacher, H., 1976, *Atlas of IR Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*, Elsevier, Amsterdam. 396 p.
- Weaver, C.E., 1976, The nature of TiO₂ in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 24, 215–218.
- Weaver, C.E., 1989, *Clays, muds, and shales. Developments in Sedimentology* 44, Elsevier, Amsterdam, 819 p.
- Westaway, R., Pringle, M., Yurtmen, S., Demir, T., Bridgland, D., Rowbotham, G. and Maddy, D. 2004, Pliocene and Quaternary regional uplift in western Turkey: the Gediz river terrace staircase and the volcanism at Kula. *Tectonophysics*, 391, 121–169.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Winchester, J.A. and Floyd, P.A., 1977, Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements, *Geochemical Geology*, 20, 325-343.
- Yao, Y. C., Peacor, D. R. and McDowell, S. D., 1987, Smectite-to-illite reactions in Salton Sea shales: a transmission and analytical electron microscopy study, *our. Sed. Petrology*, 57(2), 335.
- Yeh, H.W., 1974, Oxygen isotope studies of ocean sediments during sedimentation and diagenesis: Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 136 p.
- Yeh, H.W. and Savin, S.M., 1977, Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence, *Geological Society of America Bulletin*, 88, 1321-1330.
- Yılmaz, Y., 1984, Türkiye'nin jeolojik tarihinde magmatik etkinlik ve tektonik evrimle ilişkisi: TJK Ketin Sempozyumu bildirileri, 63-81.
- Yılmaz, Y, 1990, Comparison of young volcanic associations of western and eastern Anatolia formed under a compressional regime: a re-view, *Journal of volcanology and Geothermal Research*, 44, 69-77.
- Yiğit, O., 2006, Gold in Turkey — a missing link in Tethyan metallogeny, *Ore Geology Reviews*, 28, 147-179.
- Zanchi, A., and Angelier, J., 1993, Seismotectonics of western Anatolia: regional stress orientation from geophysical and geological data, *Tectonophysics*, 222, 259-274.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ziegler, K., 2006, Clay minerals of the Permian Rotliegend Group in the North Sea and adjacent areas, *Clay Minerals*, 41 (1), 355-393.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise ve üniversite eğitimini Ankara'da tamamlayıp 1993 yılında Hacettepe Üniversitesi Jeoloji mühendisliği bölümünden mezun oldu. Yedi yıl özel sektörde çalıştı. 2002 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Mineraloji-Petrografi ana bilim dalında araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Şubat 2005'te aynı üniversitede yüksek lisansını tamamladı. Halen aynı üniversitede çalışmakta olup evli ve iki çocuk annesidir.