

Danaçayır (Sındırgı-Balıkesir) Kaolin Yatağının Mineralojik- Jeokimyasal Özellikleri: Kaolinleşme Sırasındaki Majör; Eser ve Nadir Toprak Elementlerinin Mobilizasyonu

Fazlı ÇOBAN*¹

¹Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Jeoloji Bölümü, Balıkesir

Geliş tarihi: 12.11.2015

Kabul tarihi: 31.12.2015

Özet

Danaçayır bölgesindeki kaolin oluşumları Batı Anadolu'da Miyosen volkanizması içerisinde gerilme tektoniği ile gelişen graben sistemi içerisinde yer almaktadır. Kaolin oluşumları Alt Miyosen yaşlı dasitik-riyodastik tüflerin hidrotermal alterasyonu sonucunda meydana gelmiştir. Sondaj verilerine göre bölgedeki kaolinin ortalama kalınlığı 10-15 metredir. Kaolin içerisinde değişik seviyelerde opal mercekleri bulunur. XRD ve SEM incelemelerine göre kaolinlerin esas minerali kaolinittir. Kaolinitlere eşlik eden diğer mineraller ise kuvars, α -kristobalit, opal-CT, feldspat, illit, montmorillonit, alünit, halloysit ve hematittir. Tüm kayaç kimyasal analizleri, ana kayaç ile karşılaştırıldığında kaolinleşme sırasında kaolinde Al_2O_3 , CaO, Na_2O , P_2O_5 ve H_2O kazançları, buna karşılık Fe_2O_3 , MgO, K_2O , TiO_2 ve SiO_2 kayıpları olmuştur. Benzer olarak kaolinleşme sırasında Rb, Cs, U, Y, Th, Zr ve Nb kayıpları ve Ba, Sr, S kazançları belirlenmiştir. Diğer taraftan; kaolinleşme ile Hafif Nadir Toprak Elementleri (LREE) fakirleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dasitik-riyodastik tuf, Hidrotermal alterasyon, Kaolin, Danaçayır (Sındırgı)

The Mineralogy and Geochemistry of Danaçayır (Sındırgı-Balıkesir) Kaolin Deposit: The Mobility of Major, Trace and Rare Earth Elements During Kaolinization

Abstract

Kaolin occurrences around Danaçayır region are in the graben system occurred by extensional tectonic activity in Miocene volcanites in Western Anatolia. Kaolins in the studied area were formed by hydrothermal alteration of Lower Miocene aged dacitic- rhyodacitic tuffs and according to the drilling works the thickness of kaolin is about 10-15 meter. Opal lenses are also found in different kaolin zones. The XRD and SEM investigation has shown that kaolin's main mineral is kaolinite. The other minerals accompanied kaolinite are quartz, α -cristobalite, opal-CT, feldspar, montmorillonite, illite, alünite, halloysite and hematite. Whole-rock chemical analyses of samples of kaolins; represent a net gain Al_2O_3 , CaO, Na_2O , P_2O_5 and H_2O and a net loss of Fe_2O_3 , MgO, K_2O , TiO_2 and SiO_2 during kaolinization. Similarly, lossing of Rb, Cs, U, Y, Th, Zr, Nb and gaining of Ba, Sr, S have been determined. On the other hand; light rare earth elements (LREE) are depleted during kaolinization.

Key Words: Dacitic-rhyodacitic tuff, Hydrothermal alteration, Kaolin, Danaçayır (Sındırgı)

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Fazlı ÇOBAN, Balıkesir Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, fcoban@balikesir.edu.tr

1. GİRİŞ

Bu çalışmada; 1:25.000 ölçekli Balıkesir J20-c₁ topografik paftasında Danaçayır Köyü (Sındırgı-Balıkesir) güneydoğusunda bulunan ve Alt Miyosen yaşlı dasitik-riyodasitik tüflerin hidrotermal alterasyonu sonucunda oluşan kaolin oluşumlarının mineralojik-jeokimyasal özellikleri belirlenerek, kaolinleşme sırasındaki element hareketliliği incelenmiştir.

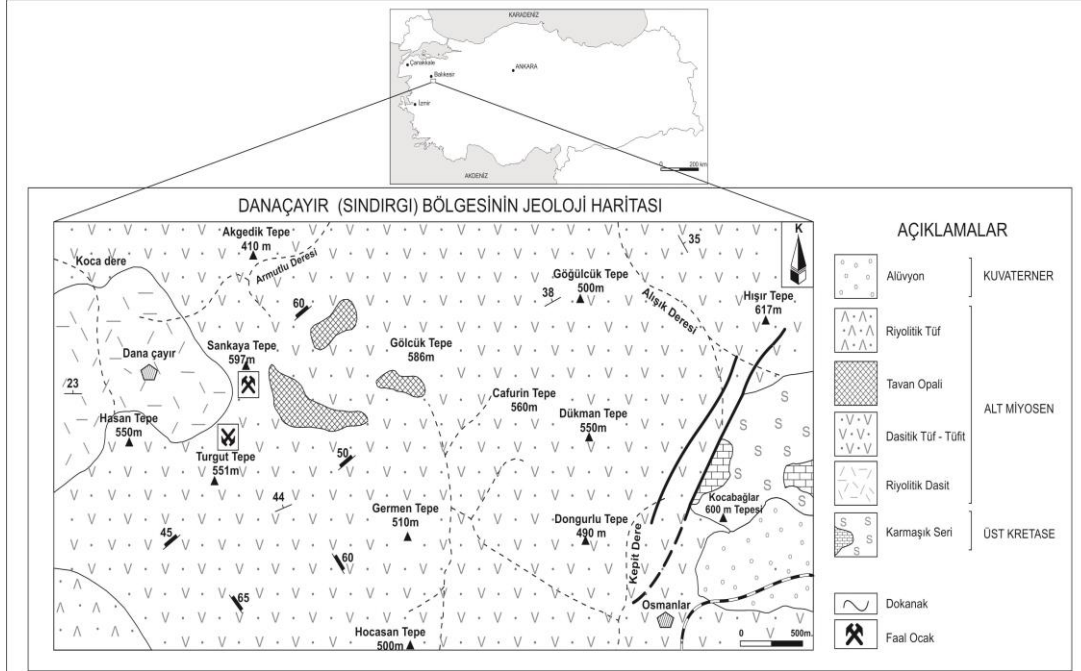
2. MATERYAL VE YÖNTEM

İnceleme bölgesinde 1:25.000 ölçekli Balıkesir J20-c₁ topoğrafik paftasında Danaçayır Köyü güneydoğusunda 43566/08950 koordinatında bulunan kaolin oluşumlarından 25 adet kaolin örneği alınmıştır. Kaolin örnekleri üzerinde XRD (x-ışınları difraksiyonu), DTA(diferansiyel termik analiz) – TGA (termogravimetrik analiz), taramalı elektron mikroskop (SEM), tüm kayaç ana, eser ve nadir toprak element analizleri yapılmıştır. Kil boyutu XRD incelemeleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Araştırma Merkezinde (TUAM) Shimadzu XRD-6000 model X-ışını difraktometre cihazı (Ni-filtreli, Cu-K α radyasyonlu) kullanılarak yapılmıştır. Kil mineralojisinin tespiti için <2 μ m taneler saf suda dağıtılarak santrifüj ile ayrılmış ve kil fraksiyonu cam slaytlar üzerine serilerek atmosfer koşullarında kurumaya bırakılmıştır [1]. Kil fraksiyonu'ndan yönlendirilmiş örnekler üzerinde normal, etilen glikollü ve 400°C'de fırınlanmış XRD çekimleri gerçekleştirilmiştir. Kaolinleri oluşturan minerallerin morfolojik özelliklerini, kristal yapılarını ve birbiri ile olan ilişkilerini belirlemek için 7 adet kaolin örneğinin SEM incelemeleri; Afyon Kocatepe Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Merkezindeki (AKÜ-TUAM) LEOVP-1431 model elektron mikroskopunda yapılmış ve bazı örneklerden Enerji Dağılım Spektrumları (EDS) elde edilmiştir. DTA-TG analizleri, Netzsch STA409 PC model cihaz ile 10°C dak⁻¹ ısıtma hızı ve 4mm dak⁻¹ kağıt hızı ile Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında ve ısıtma hızı 10°C/dakika, kâğıt hızı: 10 mm/dakika şartlarında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,

Malzeme Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer Diamond marka Termogravimetrik Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 9 adet kaolin ve 1 adet ana kayaç örneğinin (tüm kaya) ana, eser ve nadir toprak element analizleri ICP-MS ile ACME Analytical Laboratories Ltd. (Kanada) laboratuvarlarında yapılmıştır. Ana oksit içerikleri; 200 gr örneğin 1.5 gr LiBO₂ ile eritilerek, %5'lik 100 MLS HNO₃ içinde çözülmesi ile elde edilen çözeltiden ICP spektroskopisi ile tayin edilmiş ve tayinlerde S0-15/CSA standardı kullanılmıştır [2]. Eser elementlerin bir kısmı ve nadir toprak element (REE) tayinleri S0-15 standardı kullanılarak ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Sıvı kapanım incelemeleri, İTÜ Maden Fakültesi, Jeokimya Araştırmaları laboratuvarında programlanabilir ısıtma-soğutma sistemi bağlı alttan aydınlatmalı mikroskop ile yapılmıştır. İnceleme için 0.2-1.2cm büyüklüğündeki şeffaf kuvars kristallerinden iki yüzü parlatılmış kristaller hazırlanmış ve önce kapanımların büyüklük, dağılım ve morfolojik görünüşleri belirlenmiştir. Daha sonra (-193°C) ile (+600°C) aralığında sıcaklık uygulanarak termometrik inceleme gerçekleştirilmiştir.

3. JEOLJİ

İnceleme alanı; 1:25.000 ölçekli Balıkesir J20-c₁ topoğrafik paftasında Danaçayır köyü yöresinde yaklaşık 20 km² lik bir alanı kapsar (Şekil1). Bölgede Üst Kretase yaşlı mafik volkanit-serpantin mercikleri içeren, başlıca metakiltası, metakumtaşı ve kireçtaşından oluşan Bornova Fliş Zonu'na ait kayaçlar (Karmaşık Seri) temeli oluşturmaktadır [3]. Bornova Fliş Zonu'na ait kayaçlar üzerinde uyumsuz olarak Alt Miyosen yaşlı volkanik kayaç topluluğu yer alır. Volkanik kayaç topluluğu kalkalkalen-toleyitik karakterli olup, bileşimleri riyolit ile trakiandezit arasında değişen lavlar ve bunların piroklastiklerinden meydana gelir [4, 5]. Volkanik kayaç topluluğu Erkül ve diğ. [6]'nin Bigadiç-Sındırgı bölgesinde tanımladığı Erken Miyosen yaşlı Sındırgı volkanik birimi (dasitik ve riyolitik sokulumlar, lavlar ve piroklastik kayaçlar) ile benzer özelliklidir. Bütün birimleri uyumsuz olarak üsteleleyen alüvyon Kuvaterner yaşlıdır. Danaçayır köyü ve yakın



Şekil 1. Çalışma alanının jeoloji haritası ([7]'den değiştirilmiştir)

çevresinde tipik mostra veren lavlar dasitik-riyolitik ve yer yer de andezitik bileşimlidir. El örneklerinde gözle görülebilir ayrılmış feldspat ve biyotit içeren grimsi renkli lavlar tipik porfirik dokulu olup, yer yer akma özelliği gösterir ve değişik bileşimli volkanik anklavlar (3-5 cm) içerir. Lavlar ayrışma nedeniyle yer yer açık kahverengimsi, kırmızımsı bordo renk kazanmıştır [4].

İnceleme bölgesinde geniş alanlarda lavlar üzerine uyumsuz olarak gelen ve kaolin oluşumları içeren dasitik riyodasitik tüf-tüftler, açık sarımsı beyaz, grimsi pembe renkli olup, yoğun olarak ayrılmıştır. Hipokristalin porfirik dokulu dasitik tüflerde plajiyoklas, kuvars ve biyotit fenokristalleri camsal matriks içinde bulunur. Turgut tepe yöresinde (Şekil 1) altta grimsi yeşilimsi-pembe renkli bol biyotitli sert olan dasitik tüfler, üst kesimlere doğru grimsi beyaz ve yer yer pomza içeren az biyotitli tüf özelliği gösterir. En üst kesimlerinde daha küçük tane boyutlu ve camsal tüf özelliği kazanan dasitik-

riyodasitik tüflerin renkleri beyazlaşır ve tedricen kaoline geçiş gösterirler [7].

Riyodasitik-dasitik karakterli vitrik-kristal tüflerin orta üst seviyelerinde bulunan kaolin oluşumları Turgut tepe ve Sarıkaya tepe de bulunur (Şekil 1). Sondaj çalışmalarına göre kaolinin ortalama kalınlığı 10-15 metre olup, değişik seviyelerinde opal mercikleri kapsar. Kaolinleşme yaygın olarak düzensiz cepler, mercекler şeklinde ve çatlaklar boyunca gelişmiştir. Sarıkaya tepe ocağında; fiziksel özellikler açısından sarımsı beyaz renkli sert kaolin, demirli kaolin, kumlu (serbest silis) kaolin ve montmorillonitli kaolin ayırt edilmiştir. Kaolin kapsayan tüflerin üzerinde ortalama kalınlığı 5-6 metre olan yer yer tabakalanmalı, küçük sarı-siyahımsı renkli pirit kristalleri içeren gri, grimsi-beyaz, kırmızımsı, morumsu renkli tavan opali bulunur [4, 7]. Sondaj verilerine göre; kaolin içinde çok küçük saçılmış pirit kristalleri içeren küçük mercекsel silis yuvalanmaları, yer yer de kaolin-ince silis aralanmaları tespit edilmiştir [4, 7]. Bölgenin güneybatısında dar bir alanda görülen riyolitik

tüfler, açık gri, beyazımsı-krem renklidir. Seyrek feldspat, kuvars ve biyotit birincil minerallerdir. Küçük pumis parçaları da yer yer bileşime katılmıştır. Üst kesimlerde gözlenen silisleşme-opalleşme derine doğru azalır. Riyolitik tüflerde, körfez yapılı kuvars, elek dokulu plajiyoklas ve kloritleşmiş biyotit kristalleri ayrılmış camsal matriks içinde bulunur. Diğer taraftan; dasitik-riyolitik lavlar ve piroklastiklerin çatlaklarında demir-manganoksit sıvımaları ile kuvars ve karbonat mineralizasyonları gelişmiştir. Başlıca kuzeybatı doğrultulu ince kuvars damarları içeren volkanik birimde yer yer pirit alterasyonu izlenir.

4. MİNERALOJİ

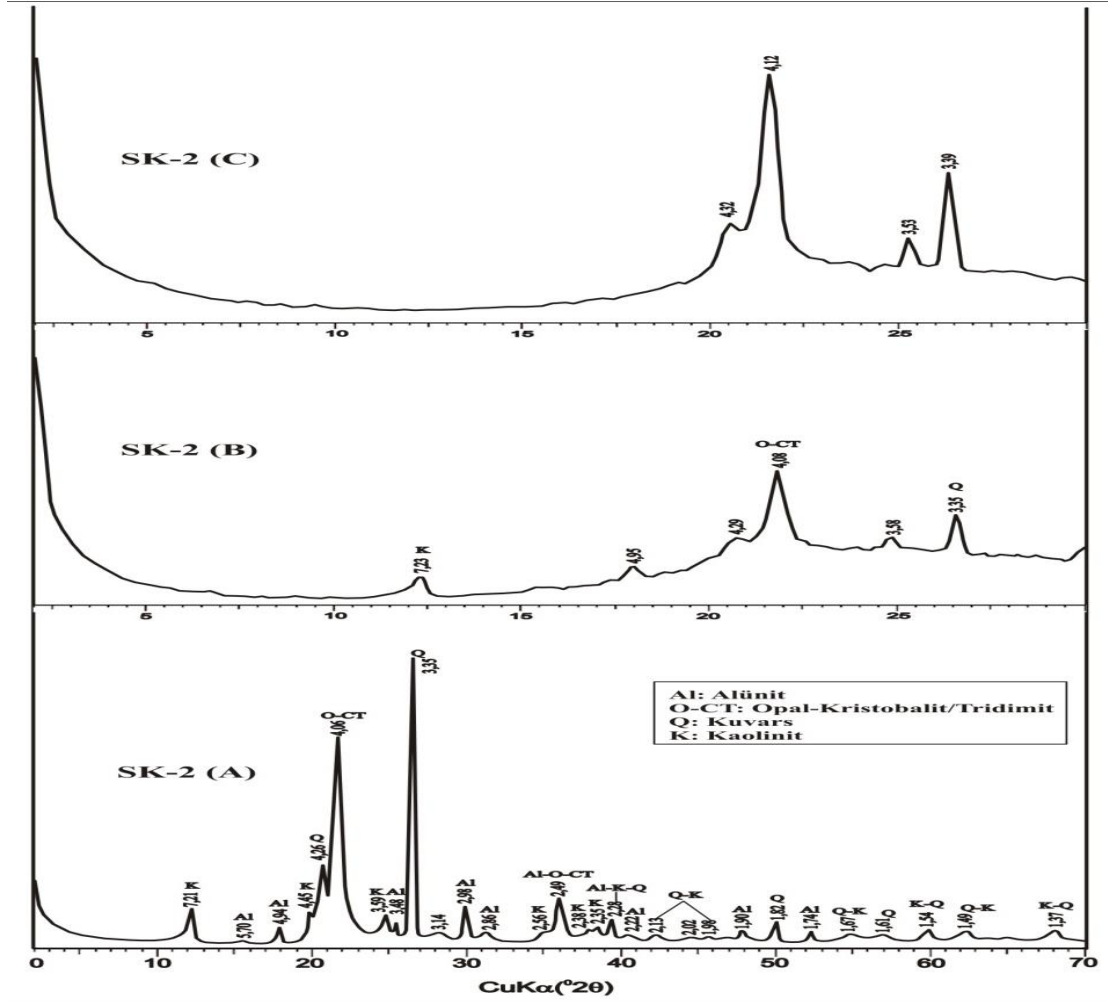
4.1. XRD İncelemeleri

Danaçayır kaolinlerinin tüm kayaç ve kil boyutu mineralojik bileşimleri XRD incelemeleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, kaolinitlerin Hinckley İndeksi (HI) değerleri [8] hesaplanarak kaolinitin kristalleşme derecesi araştırılmıştır. XRD incelemelerine göre; belirlenen esas kil mineralleri; kaolinit, montmorillonit ve illit'tir. Kuvars, opal-CT, alünit, feldspat ve hematit bileşime giren diğer minerallerdir. XRD incelemelerinde kaolinitin (001) ve (002) yüzeylerine ait yansıma değerleri sırasıyla 7,14-7,21Å ve 3,57-3,59 Å arasında değişim gösterir. Kil boyutu örneklerin etilen glikol ile doyurulmuş kayıtlarında $d_{(001)}$ yansımasının 7,20Å'a geldiği, 400°C ısıtılmış çekimlerde ise kaolinit yapısının giderek bozulmaya başladığı gözlenmiştir (Şekil 2). Silis minerallerinden kuvars, çoğu örnekte bileşime girmiş olup, düşük kuvars (alfa kuvars) özelliği gösterir [9]. Opal-CT; 4.06 ile 4.09 Å arasında değişen tipik, keskin yansımaları ile tespit edilmiştir. Asit sülfat alterasyonunun yoğun olduğu ortamlarda özellikle kaolinit ile birlikte oluşan alünit [10, 11, 12, 13]; inceleme konusu örneklerde 5.70, 4.94, 3.48 ve 2.98, 2.46, 2.28Å ve 1.89Å'deki karakteristik pikleri ile belirlenmiştir (Şekil 2). XRD verilerine göre kaolinitin kristalleşme derecesi hakkında bilgiler edinilebilir. "Hinckley İndeksi (HI)" [8] olarak bilinen yöntemle kaolinit kristalleşme derecesi belirlenir. İncelenen örneklerde Hinckley

İndeksi değerleri 0.64-1.00 arasında değişmekte olup, kaolinit örneklerinin orta-iyi kristalli ve düzensiz yapılı [14] olduklarına işaret eder. Sarıkaya kaolin ocağında yapılan mineralojik incelemeler sonucunda üst kesimlerde (kaolinit+alünit+kuvars±feldspat) şeklinde bir mineral topluluğu izlenirken, kaolin yatağının orta kesimlerine doğru çatlakların fazla olduğu yerlerde ise alünit+kaolinit+kuvars+opal-CT± pirit±hematit şeklinde bir mineral topluluğu görülür. Daha alt kesimlerde ise kaolinit+montmorillonit+kuvars+feldspat±illit parajenezi belirlenmiştir. Alünit daha derin kesimlerde izlenirken, kaolin yatağının taban kesimlerinde tüflere geçiş bölgelerinde ve küçük kırık hatlarının bulunduğu kesimlerde belirlenen montmorillonit Ca-montmorillonit tiptedir. İllit, kaolin yatağının alt seviyelerinde çoğunlukla montmorillonit ile birlikte bulunur. Demir-mangan oksit yönünden zengin ince küçük damarlarda kuvars ve kalsit belirlenmiştir. Kuvarslar şeffaf, yarı şeffaf; 0,5-1,5 cm. büyüklüğünde heksagonal kuvars kristalleri şeklindedir.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri

İnceleme konusu kaolin örneklerinin SEM incelemelerinde; kaolinit, kuvars, alünit ve halloysit tespit edilmiştir. Heksagonal morfolojiye sahip kaolinitler, kitap şekilli (book-shaped) yığılımlar, kitap şekilli yığılımların bükülmesi ile oluşan (kısmen) vermiform şekilli (Şekil 3a-b) ve bu tiplere göre daha az kalınlığa sahip kaolinitler şeklindedir. Kaolinit kristallerinin kalınlıkları ortalama 7-10 µm olup, yığılımlar ise 25-30 µm'a varan kalınlık gösterir. Kaolinitler büyük oranda gevşek doku (poroz doku) oluşturur. Kaolinit+kuvars parajenezi, kaolinitler üzerinde mikro kristalli kuvars oluşumları ve heksagonal piramidal kuvars kristalleri (Şekil3b) birçok örnekte gözlenmiştir. Kaolinitlerde yaygın olarak bulunan halloysit; tipik tüp [15] ve küresel şekilli olarak oluşur [16]. Açık veya kapalı uçlu tüpler genellikle 2 µm uzunluk, 0,1 µm çapta olup, nadiren uzunluğu 2 µm'den büyüktür. Tüplerin uçları dikkate alındığında, yuvarlak uçlu tüpler, yuvarlak uçlu olmayan tüpler ve çok fazla ince

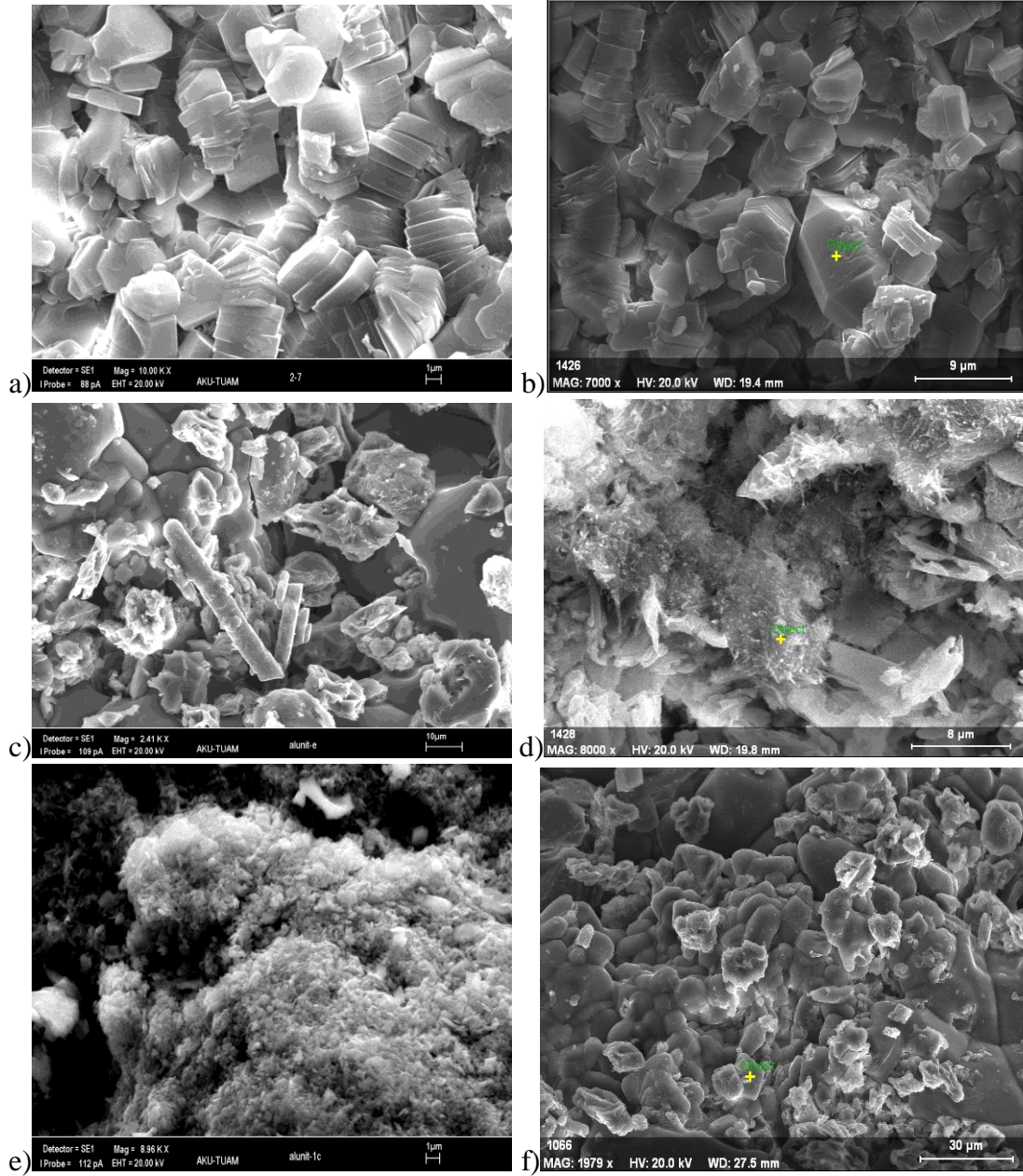


Şekil 2. Kaolin kil boyutu x-ışınları difraktogramları (A: Havada kurutulmuş, B: Etilen glikol ile doyurulmuş, C: 400°C fırınlanmış).

uçlu tüpümsü tipler şeklinde ayırım yapılabilmektedir [15]. Diğer taraftan; küresel morfoloji gösteren Al-silikat jel benzeri malzeme özelliğindeki mikro yumrular (micro nodes) [17] değişik ortam koşullarında halloysite kristalize olabilir. Bu kristalizasyon sadece halloysit ile sonuçlanabildiği gibi; sadece kaolinit veya kaolinit-halloysit birlikteliği şeklinde de gerçekleşebilir. Bu şekilde oluşan halloysitler ince tel benzeri düzensiz ışınal topluluklar halindedir

[15]. İncelenen örneklerdeki halloysit morfolojisi iki tiptir [4]. Birinci tip halloysitler; küresel morfolojiye sahip Al-silikat jel benzeri malzeme özellikli mikro yumrular (Şekil 3f) gelişen ve ince tel benzeri düzensiz görünümlü (tüpümsü) ışınal halloysitler (Şekil 3d) şeklindedir. İkinci tip halloysitler tüp şeklindedir. Tüp şekilli halloysitlerin bir kısmı kısa açık yuvarlak uçlu tüpler, bir kısmı daha uzun ve bir ucu kapalı silindirik yuvarlak uçlu tüpler (Şekil 3c) şeklindedir.

Danaçayır (Sındırgı-Balıkesir) Kaolin Yatağının Mineralojik-Jeokimyasal Özellikleri: Kaolinleşme Sırasındaki Majör; Eser ve Nadir Toprak Elementlerinin Mobilizasyonu



Şekil 3. Kaolinlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri: a) heksagonal kitap şekilli (book-shaped kaolinitler, b) kaolinit+öz şekilli kuvars, c) 2µm'den fazla uzunluğa sahip (bir ucu kapalı) yuvarlak uçlu halloysit, d) ışınal ince tüp şekilli halloysitler, e) toprağımsı alunitler, f) küresel morfolojiye sahip Al-silikat jel benzeri malzeme özelliğindeki mikro yumrular (micro nodes).

Yuvarlak uçlu haloysitler 2 µm'den fazla uzunluğa sahiptir. Alünit; SEM incelemelerinde rombohedral, psödoheksagonal formlarda ve beyaz toprağımsı agregatlar halinde görülür [15]. Alünit kapsayan örneklerde yapılan SEM incelemelerinde gözlenen alünitler; beyazımsı renkli, toprağımsı agregatlar halinde düzensiz dağılımlı olarak izlenir (Şekil 3e). Bazı örneklerde ise bükülmüş levhamsı, yarı öz şekilli küçük alünit kristallerinin üstü-etrafi iğnemsî çok küçük haloysit kristalleri ile örtülmüş, sarılmış durumdadır [4]. Diğer taraftan; örneklerde Al-silikat jel benzeri malzeme özelliğindeki küresel mikro yumruların (Şekil 3 f) EDS incelemesine göre bileşimi, Al₂O₃: % 26,17; SiO₂: % 3,30; Na₂O: % 2,49; K₂O: % 18,04, MgO: % 5,34; SO₃: % 44,67 şeklinde olup, K₂O ve SO₃ içerikleri yüksektir.

5. TERMAL İNCELEMELER

İnceleme bölgesinden derlenen karakteristik 5 adet kaolin örneğinin Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termo-Gravimetri (TG) incelemeleri yapılmıştır. Kaolin grubu minerallerin DTA incelemelerinde çeşitli değişiklikler izlenir. Kristalleşme derecesi, tane boyu gibi özellikler bu değişimin başlıca nedenleridir. DTA eğrilerinde iyi kristalli kaolinit için adsorbe suyun (H₂O) çıkışını yansıtan ilk endotermik pikler 100-200°C aralığında, kötü kristalli kaolinit için ise 150°C civarındadır ve geniş pikler iri tane; dar pikler ise ince tane ile ilişkilidir. İyi kristalli kaolinit için yapının bozulmasını (OH kaybı) yansıtan endotermik pikler 500-660°C arasında, kötü kristalli kaolinit için ise 625°C'de ortaya çıkar ve buna bağlı olarak ağırlık kaybı gerçekleşir [18-20]. Ayrıca, düzensiz kaolinit için tipik endotermik pikler 580°C'den daha düşük değerlerdedir ve 530 ile 555°C arasındaki endotermik pikler kaolinitlerin güçlü düzensiz olduklarını gösterir. Fazla belirgin olmayan endotermik pik gösteren kötü kristalli kaolinitlerdeki ağırlık kaybı, iyi kristalli kaolinitlere göre daha fazladır [21, 22]. Yeni kristal faz oluşumunu yansıtan orta kuvvetli ekzotermik pikler 900-1000°C ile 940-1000°C ve 980-1005°C arasında meydana gelir [22, 23]. 900-1000°C aralığı aynı zamanda iyi kristalli kaolinit için geçerlidir [18, 19]. Diğer taraftan

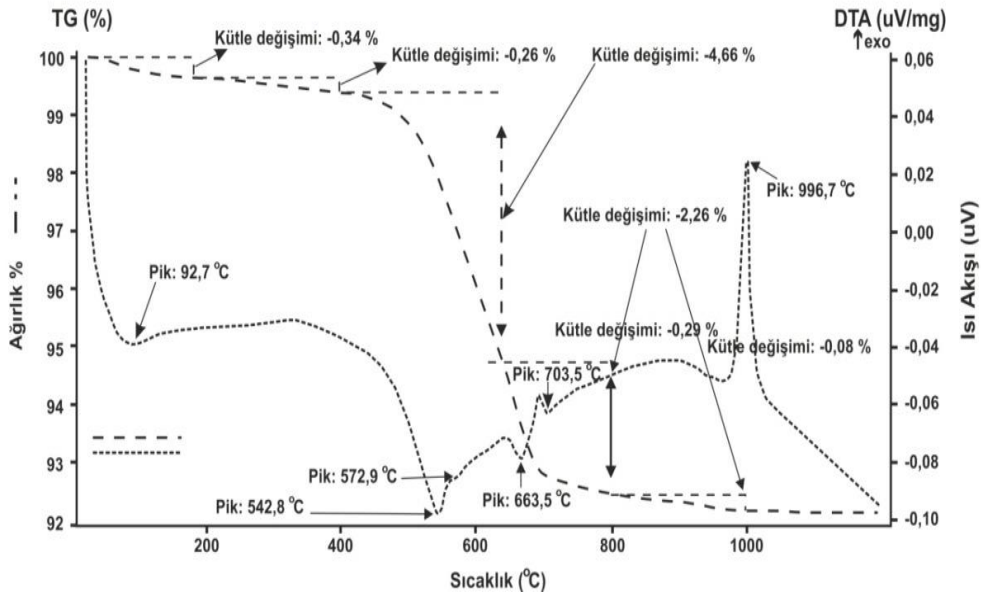
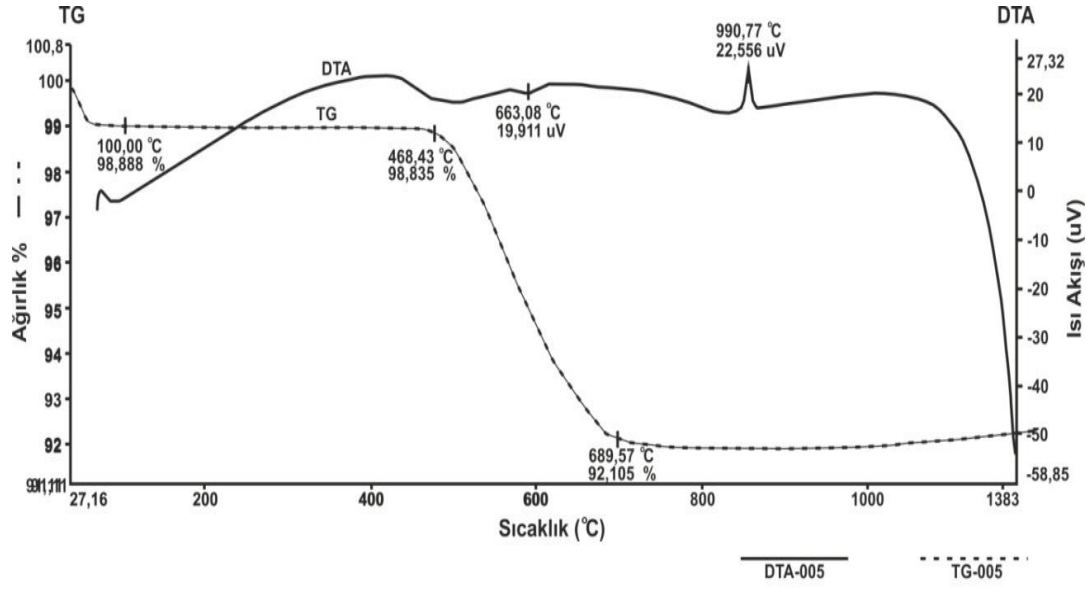
1008-1010°C'deki ekzotermik piklerin de kaolinit için faz değişimini gösterdiği belirtilir [19, 24]. İncelenen kaolin örneklerine ait DTA-TG eğrileri Şekil 4'te verilmiştir. Buna göre; adsorbe su (H₂O) kayıpları 49°C ve 92,7°C'lerde gerçekleşmekte; OH çıkışını yansıtan ana endotermik pikler 542,8°C, 578°C, 663,5, 667 ve 703,5°C'lerde bulunmaktadır. Kaolinit kristal kafes yapısının çökerek yeni faz oluşumunu belirten ekzotermik pikler ise; 992°C ve 996,7°C'lerde görülmektedir (Şekil 4). Diğer taraftan; 542,8°C'deki endotermik pik kaolinitlerin güçlü düzensiz yapıyı olduğunu ifade eder. TG incelemelerinde; kaolinitin adsorbe edilmiş su ve kristal su kayıplarından ileri gelen ağırlık kayıpları gerçekleşmekte olup, kötü kristalli kaolinitlerde daha fazla ağırlık kaybı olur. İyi kristalli kaolinit ile kötü kristalli kaolinit için adsorbe su ve kristal su yüzdeleri farklı olup, iyi kristalli kaolinit adsorbe edilmiş suyunu kaybettiğinde %0,26 ağırlık kaybına uğrarken, kötü kristalli kaolinit için ağırlık kaybı % 0,74 olarak gerçekleşir. Diğer taraftan; kristal suyun yapıdan uzaklaşması ile iyi kristalli kaolinit için ağırlık kaybı %13,11 iken; kötü kristalli kaolinit için bu kayıp %13,14 kadardır. 500-600°C aralığındaki endotermik pik nedeni ile oluşan ağırlık kaybı ise %5 civarındadır [10, 25]. İncelenen kaolinitlerde adsorbe suyun çıkışı ile ilişkili olarak kaybedilen su miktarı %0,34 ile %1,23 arasında değişmektedir. Toplam ağırlık kaybı ise %7,89 ile %9,81 arasındadır (Şekil 4). Termal incelemelere göre inceleme konusu kaolinitlerin değişken tane boyutlu ve (kısmen) güçlü düzensiz, iyi kristalli oldukları belirlenmiştir.

6. JEOKİMYA

Kaolin örneklerinin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve kaolinleşme sırasındaki element hareketliliğini incelemek amacıyla 9 adet kaolin ve bir adet ana kayaç (ANK) örneğinin ana, eser ve nadir toprak element analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

6.1. Ana Elementler

Örneklerdeki SiO₂ değerleri % 39,31-75,10; Al₂O₃



Şekil 4. İnceleme konusu kaolin örneklerine ait DTA-TG eğrileri [7]

değerleri ise %14,93-35,15 arasında değişir (Çizelge 1). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları ve Kimyasal Ayırma İndeksi (CIA) değerleri [26] kaolinleşme ve alterasyon derecelerini tanımlamak için tamamlayıcı parametreler olarak kullanılır [27]. Altere ürünündeki kuvars ve Al silikatların varlığını yansıtan ve kaolinleşme derecesine bağlı olarak değişen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının teorik kaolinit için verilen 1,81 değerinden [28] daha küçük olması kaolinleşme derecesinin yüksekliğini, daha büyük olması ise silika fazlalığını işaret eder [25, 29-31]. İncelenen örneklerdeki 1,15 ile 5,01 arasındaki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ değerleri, örneklerdeki kaolinleşme derecesinin orta-yüksek olduğunu ifade eder. XRD ve SEM incelemelerinde belirlenen (çok ince taneli) kuvars ve alümit varlığı KF14-15 ve KF3 gibi örneklerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının yüksek (4,16; 4,17 ve 5,01) olmasına neden olmuştur. Diğer taraftan; kimyasal ayırma indeksi (CIA) değerlerinin 80 üzerinde olması yüksek kimyasal ayırmaya işaret eder [26, 32-34]. Danaçayır kaolin örneklerindeki 62,91-99,99 arasında değişen kimyasal ayırma indeksi (CIA) değerleri kimyasal ayırma derecesinin orta-yüksek olduğunu belirtir.

Ana kayadan kaoline dönüşüm sürecinde ana, eser ve nadir toprak element hareketliliği gerçekleşir. Kaolinleşme sırasında ana elementlerden Al_2O_3 ve SiO_2 immobil, alkali ve toprak alkali elementler ise mobil davranarak kaolinleşme ortamından taşınır ve yüksek Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na ve K tüketilmesi geniş kaolinleşme ile ilişkilendirilir [35, 36]. İnceleme konusu örneklerde ana kayaya göre normalize edilmiş ana element değişimleri (Şekil 5) incelendiğinde kaolinleşme sırasında ilerleyen alterasyona bağlı olarak Al_2O_3 , CaO, Na_2O , P_2O_5 ve LOI (ateş kaybı-AK) zenginleşmesi buna karşın, Fe_2O_3 , MgO, K_2O , TiO_2 ve SiO_2 kayıpları meydana gelmiştir. Na_2O en fazla zenginleşmiş, bunu sırasıyla CaO, P_2O_5 , LOI ve Al_2O_3 izlemiştir. En fazla kayıp ise K_2O ve TiO_2 de meydana gelmiştir. Al_2O_3 , orta asit solüsyonda eriyebilirliği düşük olduğu için hidrotermal alterasyonda immobil kabul edilir ve Al_2O_3 zenginleşmesi alterasyon sırasındaki erimeyen kalıntı malzemede birikme (yerinde zenginleşme) yoluyla gerçekleşir [37]. Al_2O_3 , 20°C sıcaklık ve düşük pH(<4)'a sahip solüsyonda mobil

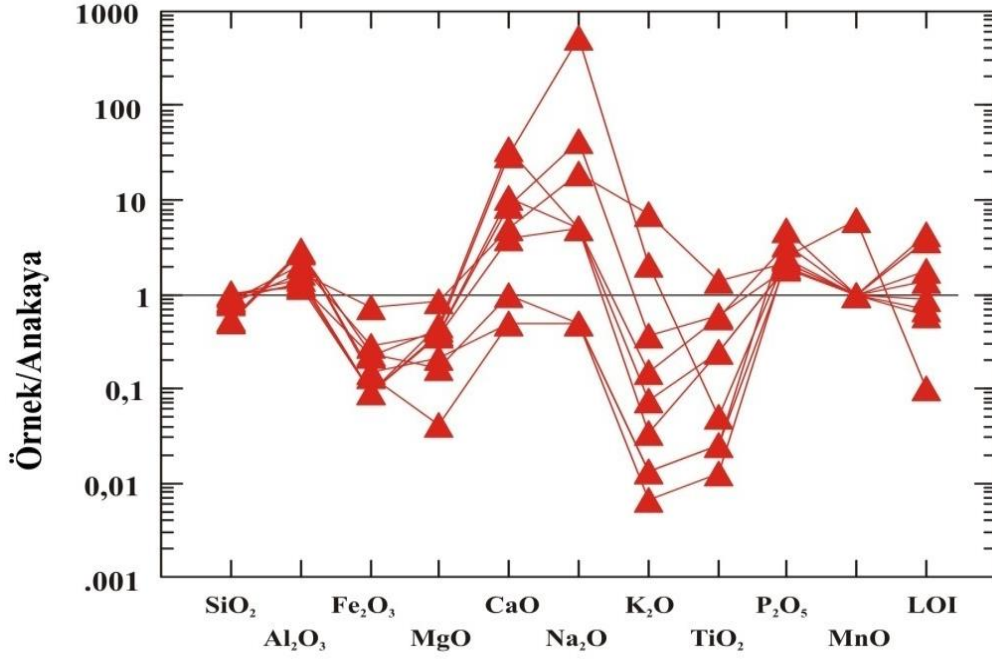
davranırken SiO_2 ise bu şartlarda izafi çözünmez özellik gösterir [38]. İnceleme konusu örneklerde ilerleyen alterasyon ile birlikte Al_2O_3 (ana kayaya göre ortalama 2-3 kat) kaolinde zenginleşmiştir. Bazı örneklerdeki (KF-3-11-14) yüksek K_2O miktarları, örneklerdeki feldspat ve/veya alümit minerali ile ilişkilidir [4]. Danaçayır kaolin örneklerinde en fazla zenginleşme gösteren Na_2O ve CaO ise süperjen etkiler ile zenginleşmiş olmalıdır [39, 40]. Diğer taraftan; kaolinlerdeki % 0,2-1,6 arasında değişen Fe_2O_3 değerleri ikincil Fe-Mn oksitler ile ilişkilidir. Kaolindeki P_2O_5 yüksekliği ana kaya tipi ve mineral parajenezine bağlı olarak değişir [41, 42]. Hidrotermal alterasyon etkisinde kalmış hipojen kökenli kaolin oluşumlarında ise bazı alüminyum fosfat minerallerinin varlığı kaolindeki P_2O_5 içeriğinin yükselmesine neden olur [10, 42]. İnceleme konusu kaolin örneklerinde ana kayaya göre 2-5 kat artış göstererek kaolinde biriken P_2O_5 ; fosfat içeren alümitlerden kaynaklanmış olmalıdır [43]. Ateş kaybı (A.K) ve Al_2O_3 değerlerindeki yükseklik, ilerleyen alterasyona bağlı olarak oluşan yeni sulu Al-silikat minerallerini yansıtır. MnO ise bir örnek hariç hareketsiz davranmıştır.

6.2. Eser Elementler

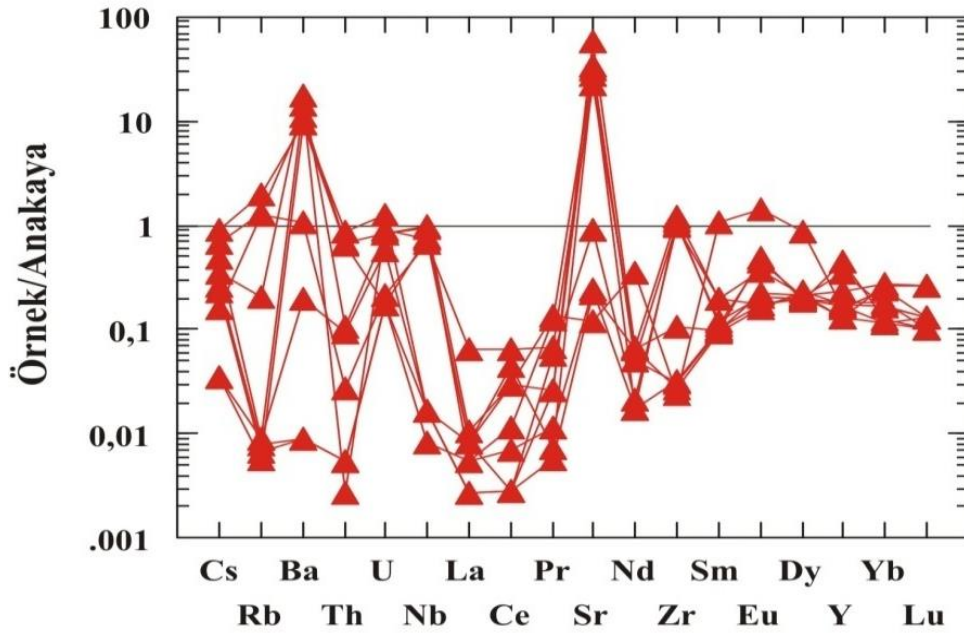
İnceleme konusu kaolin örneklerine ait eser element analiz sonuçları Çizelge 1'de, ana kayaya göre normalize edilmiş eser element değişimleri Şekil 6'da verilmiştir. Eser elementlerdeki dağılım kaolinleşme derecesi ile ilişkilendirilir ve düşük eser element içerikleri yüksek kaolinleşmeyi [30]; eser elementlerdeki birbirinden farklı yüksek dağılımlar ise farklı alterasyon derecelerini ifade eder [44]. Ti, Zr, Nb, Cr, Y, W ve Yb gibi eser elementlerin weathering, diyajenetik alterasyon ve hidrotermal alterasyon sırasında izafi immobil davrandığı kabul edilir [29, 45, 46]. Diğer taraftan; asit tip hidrotermal alterasyon sonucu oluşan kaolin S, Ba ve Sr yönünden zenginleşir buna karşın; Cr, Nb, Ti ve REE ise daha ziyade meteorik işlemler ile kaolinde zenginleşme eğilimindedir [41, 47]. Eser elementlerin Danaçayır kaolin örneklerindeki dağılımları, farklı alterasyon derecesini yansıtan birbirinden farklı dağılımlar şeklindedir.

Çizelge 1. Kaolinlerin ve ana kaya (ANK)'nın ana, eser ve nadir toprak element içerikleri. (A.K: ateş kaybı)

Ana Elementler (% Ağırlık)										
	KF3	KF7	KF8	KF9	KF11	KF12	KF13	KF14	KF15	ANK
SiO ₂	74.81	39.31	41.47	41.94	61.5	63.62	80.55	67.5	75.1	77.25
Al ₂ O ₃	14.93	33.98	34.99	35.15	20.52	24.44	14.20	16.21	18	12.16
Fe ₂ O ₃	0.5	0.52	0.33	0.3	1.6	0.62	0.20	0.2	0.2	2.21
MgO	0.1	0.04	0.05	0.01	0.2	0.09	0.086	0.09	0.11	0.24
CaO	0.58	0.02	0.01	0.01	0.1	0.21	0.08	0.17	0.7	0.02
Na ₂ O	5.11	0.005	0.005	0.005	0.19	0.05	0.05	0.42	0.05	0.01
K ₂ O	3.11	0.02	0.02	0.01	10.61	0.22	0.11	0.53	0.05	1.48
TiO ₂	0.02	0.01	0.01	0.005	0.54	0.23	0.10	0.24	0.1	0.4
P ₂ O ₅	0.15	0.29	0.13	0.14	0.13	0.2	0.12	0.11	0.12	0.06
MnO	0.03	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Cr ₂ O ₃	0.011	0.005	0.01	0.01	0.003	0.002	0.003	0.001	0.004	0.004
A.K.	0.6	25.8	23	22.4	3.55	8.35	4.30	10.65	5.4	6.1
Toplm	99.95	99.99	100.	100.	98.94	99.03	99.80	96.12	99.83	99.95
Eser Elementler (ppm)										
Sc	1	5	13	13	8	7	7	7	7	7
Ba	59	11	0.5	0.5	618	520	798	798	527	55
Co	0.4	1.2	0.1	0.4	1.4	5.2	0.1	0.1	0.8	3
Cs	0.9	2.8	1.5	1.3	3.8	5.1	0.2	0.2	0.2	5.7
Ga	12	0.8	0.25	0.25	18.5	16.4	10.2	10.2	15.2	14.1
Hf	0.8	0.05	0.05	0.1	4.8	3.2	0.8	0.8	0.05	4.2
Nb	8	0.2	0.2	0.1	11.5	9.2	8.6	8.6	0.2	11.9
Rb	115	0.8	0.7	0.6	117	180.6	0.8	0.8	0.5	89.6
Sn	4	0.5	0.5	0.5	3	4	0.5	0.5	0.5	2
Sr	199.5	1.1	2	2.2	528	250.3	312.5	312.5	8	9
Ta	1.7	0.05	0.05	0.05	1.2	1.1	1	1	1.2	1
Th	0.5	1.7	0.1	0.1	12.2	11.8	0.05	0.05	15.8	18.1
U	1	2.6	0.8	0.8	3.8	0.8	4.2	4.2	5.8	4.6
V	4	40	186	177	102	50	4	4	9.8	50
W	0.8	0.25	0.25	0.25	0.8	0.25	7.6	7.6	1.8	7.7
Zr	16.2	3.6	4.1	4.8	184.6	164.8	155.8	155.8	146.2	150.2
Y	4.4	3	3.3	2.5	3.5	6.8	3.2	3.2	2.5	19
Mo	0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.9	0.9	1.6	0.9
Cu	1.4	69.8	18.5	15	3.6	4.6	2.2	2.2	16.5	2.6
Pb	4.8	1.5	0.2	0.5	13.8	13.2	1.6	1.6	2.8	17.9
Zn	3	5	2	3	1	3	2	2	3	8
Ni	3.7	77.7	15.7	13.7	3.7	13.2	1.2	1.2	2.8	1.7
As	0.25	29.1	33.2	34	28.2	16.5	0.5	0.5	0.9	80.5
Sb	0.2	0.05	0.05	0.1	0.2	0.8	0.05	0.05	0.1	1.1
Ag	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
Au	0.25	0.25	1.3	1	0.25	0.25	0.1	0.1	0.1	12.9
Nadir Toprak Elementleri (ppm)										
La	2.4	0.3	0.1	0.2	0.4	0.3	0.2	0.3	0.1	37.1
Ce	4.5	2.1	0.2	0.5	2.1	3.2	0.8	0.2	0.2	70.7
Pr	0.47	0.95	0.04	0.08	0.18	0.05	0.86	0.18	0.4	6.94
Nd	1.5	8.4	1.5	0.4	1.6	0.4	1.2	1.2	0.5	23.5
Sm	0.4	4.35	0.38	0.41	0.8	0.45	0.40	0.5	0.82	4.08
Eu	0.19	1.23	0.14	0.15	0.15	0.38	0.42	0.18	0.32	0.86
Gd	0.39	3.35	0.61	0.57	0.51	0.18	1.02	0.24	0.57	3.51
Tb	0.1	0.62	0.12	0.12	0.12	0.1	0.10	0.12	0.12	0.6
Dy	0.66	2.69	0.74	0.64	0.62	0.64	0.60	0.62	0.66	3.12
Ho	0.13	0.34	0.14	0.11	0.12	0.14	0.14	0.11	0.12	0.63
Er	0.41	0.65	0.36	0.28	0.36	0.4	0.41	0.38	0.36	1.96
Tm	0.08	0.09	0.06	0.04	0.04	0.06	0.04	0.06	0.08	0.32
Yb	0.52	0.47	0.32	0.22	0.35	0.32	0.24	0.22	0.5	1.91
Lu	0.08	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.08	0.3



Şekil 5. Kaoline dönüşüm sırasında ana elementlerin değişim diyagramı



Şekil 6. Kaoline dönüşüm sırasında bazı eser elementlerin değişim diyagramı

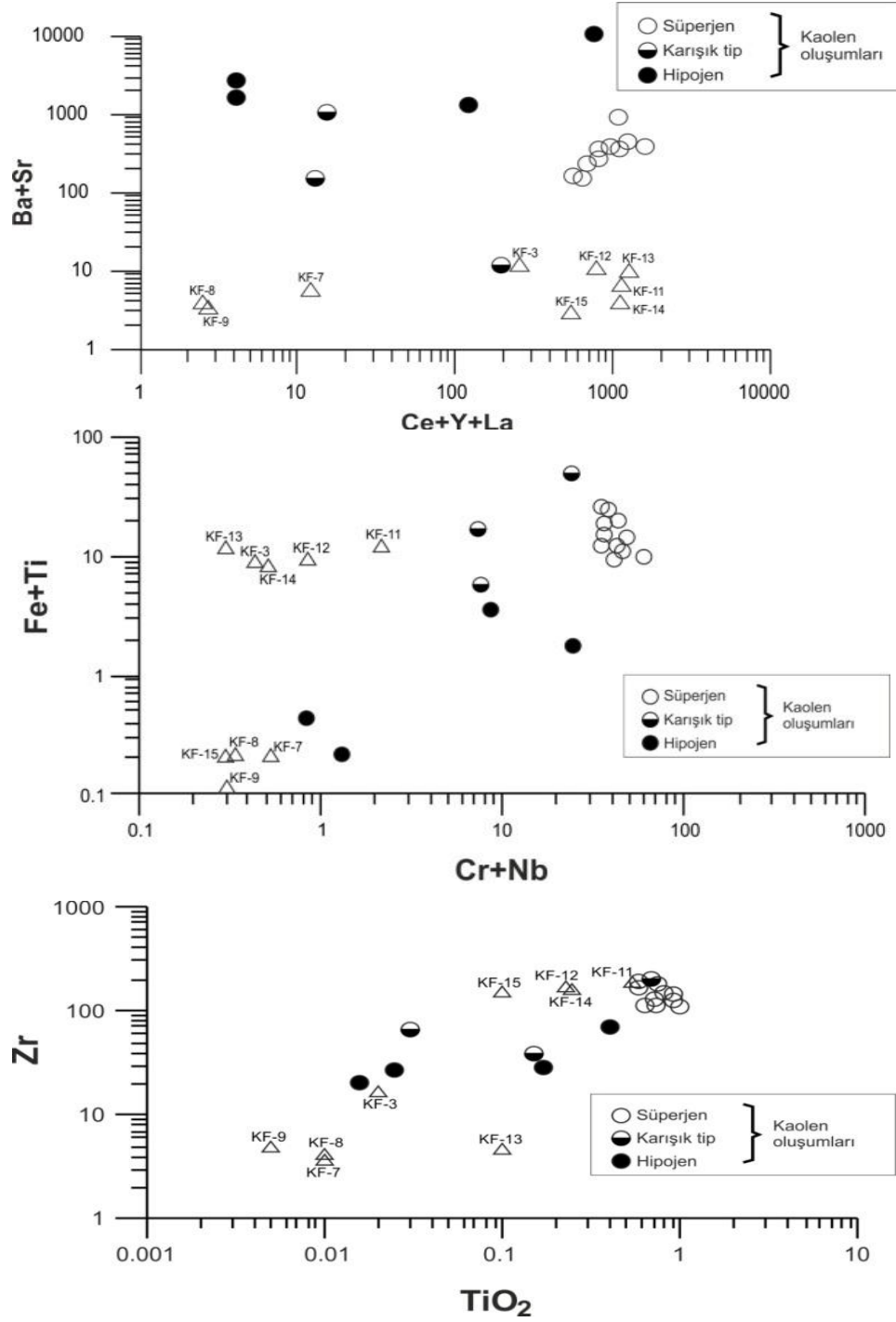
Buna göre; kaolinleşme sürecinde Ba ve Sr farklı dağılımlar sergileyerek bazı örneklerde kayba uğrarken büyük ölçüde kaolinde zenginleşmiştir. Buna karşın Cs, Rb, Th, U, Nb, Zr, Y ve Yb genel olarak ilerleyen alterasyon ile birlikte tüketilmişlerdir. Rb bazı örneklerde izafi zenginleşme göstermesine rağmen en fazla tüketilmiş, bunu sırasıyla Th, U, Nb ve Y izlemiştir. Zr ve Nb bir kısım örnekte mobilize olmazken bir kısım örnekte kayba uğramıştır (Şekil 6). Yüksek Rb içeriği K-feldspat, yüksek Ba içeriği K-feldspat, mika ve alümit ile; yüksek Sr içerikleri ise çoğunlukla plajiyoklas ile ilişkilendirilir [36]. Danaçayır kaolin oluşumu sırasında Rb, Ba ve Sr'dan Rb hemen tümüyle sistemden uzaklaşmış (taşınmış), Ba ve Sr'un büyük bir kısmı ise adsorbsiyon yolu ile kaolinit yapısında tutulmuş olmalıdır. Yüksek Ba ve Sr içerikleri; %0,25-0,55 arasında değişen yüksek SO₃ içerikleri [43] ile birlikte değerlendirildiğinde yüksek Ba ve Sr içerikleri birincil minerallerin alterasyonundan ziyade çözelti getirimi ile ilişkili olmalıdır. Diğer taraftan; hidrotermal getirimler ile ilişkili Au, Ag, As, Cu, Zn, Pb gibi elementler genel olarak yüksek sayılabilecek değerlerdedir.

(Ba+Sr)-(Ce+Y+La), (Cr+Nb)-(Fe+Ti) ve (Zr)-(TiO₂) değişim diyagramları kaolinleşme kökeni hakkında bilgiler verir [41]. Buna göre; Cr ve Nb içerikleri süperjen kaolin oluşumlarında daha fazladır. (Cr+Nb)'a karşı (Ti+Fe) diyagramında inceleme konusu kaolinlerin bir kısmının hipojen kökenli kaolin alanına yakın bölgede kümelenedikleri KF-5, 7, 8, 9 nolu diğer bir kısım örneklerin ise farklı alanda oldukları görülür (Şekil 7). Benzer olarak hipojen oluşumlar süperjen oluşumlara göre daha fazla (Ba+Sr) içeriklerine sahiptir. İncelenen örneklerdeki (Ba+Sr) içerikleri düşük olup, (Ba+Sr)-(Ce+Y+La) değişim diyagramında KF-7, 8, 9 nolu örnekler dışındaki diğer örnekler kısmen karışık-süperjen oluşum tipini yansıtır özelliktedir. Zr-TiO₂ diyagramında ise örneklerin hipojen-karışık tip kaolin oluşumları alanında oldukları görülmektedir. Diğer taraftan örneklerdeki düşük La ve Ce değerleri hipojen kökeni desteklemektedir [47]. Buna göre; kaolinleşmenin hipojen kökenli olduğunu ancak mineralizasyon

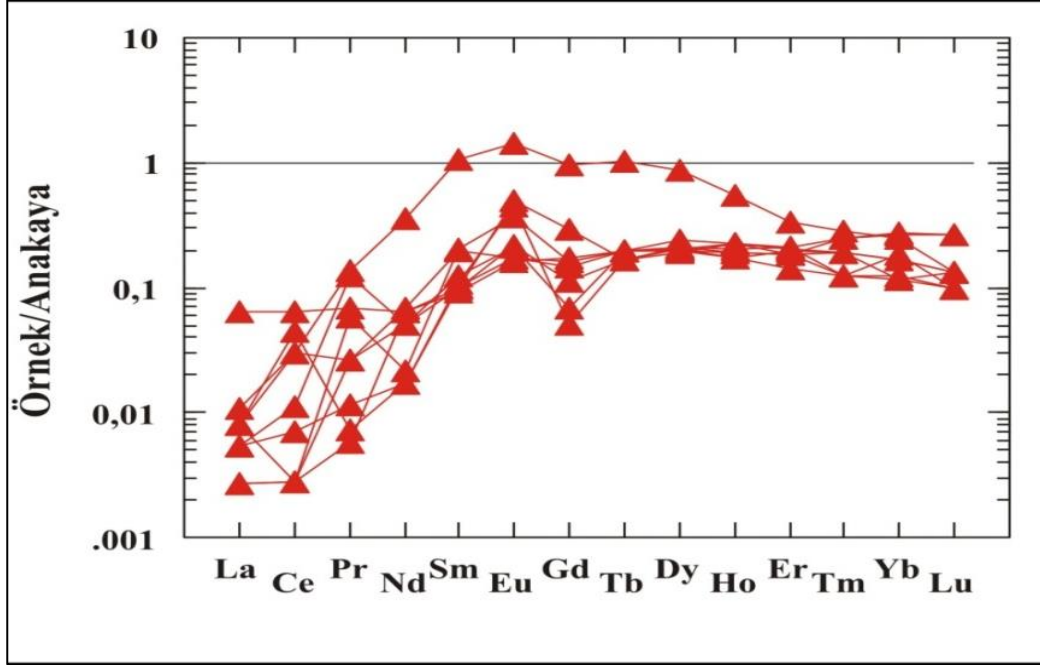
sonrası süperjen etkiler altında kaldığını söylemek mümkündür.

6.3. Nadir Toprak Elementleri

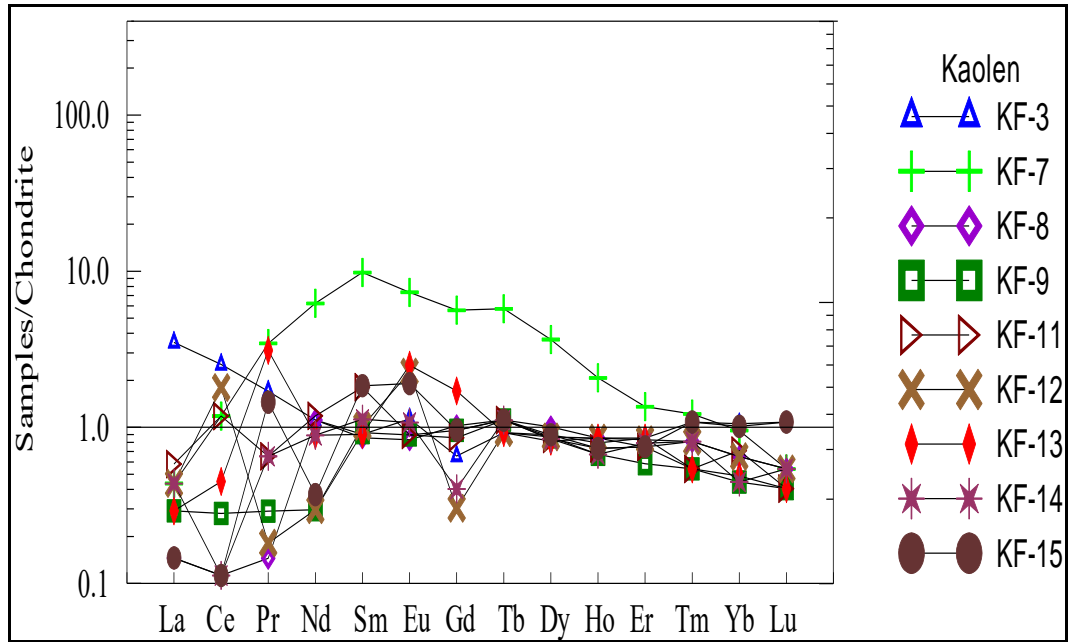
İnceleme konusu kaolin örneklerinin nadir toprak element analiz sonuçları Çizelge 1'de, ana kayaya göre normalize edilmiş değişimleri Şekil 8, kondrit normalize değişim diyagramı ise Şekil 9'da verilmiştir. Nadir toprak elementlerinin mobilizasyonu, alterasyon tipine, birincil kaya tipine, hidrotermal çözeltinin REE içeriğine ve hidrotermal çözeltide taşınmasına bağlıdır. REE, birincil fazdan çözüldükten sonra ikincil minerallerin yapısına girerek ve/veya yüzeylerinde adsorbe olarak zenginleşir [48]. Diğer taraftan; süperjen kaolin oluşumlarında LREE zenginleşmesi; hipojen kaolin oluşumlarında ise LREE kayıpları meydana gelir [41, 49]. Danaçayır kaolin oluşumu sırasında nadir toprak elementleri mobilize olmuş ve (ana kayaya göre) hafif nadir toprak elementleri (LREE) ağır nadir toprak elementlerine (HREE) göre daha fazla tüketilmiş, Eu ise izafi zenginleşme göstermiştir (Şekil 8). İzafi Eu zenginleşmesi alterasyon sırasında sıcaklığın kısmen yüksek olması ve/veya altere üründeki feldspatlar ile ilişkili olmalıdır [50, 51]. Kondritlere göre kaolindeki hafif nadir toprak elementlerinin tüketilmesi hidrotermal alterasyona; Ce'daki kısmi zenginleşme ise kaolinleşmede meteorik etkilerin varlığına işaret eder. Diğer taraftan; riyolitik-andezitik tüflerin asit tip hidrotermal alterasyonu sonucunda oluşan kaolinlerde kondritlere göre belirgin bir LREE fakirleşmesi gerçekleşir [52]. İnceleme konusu örneklerin nadir toprak elementlerinin kondritlere göre normalize edilmiş diyagramı incelendiğinde, (bazı örneklerde zenginleşme göstermesine rağmen) hafif nadir toprak elementlerinin (LREE), ağır nadir toprak elementleri (HREE)'ne göre daha fazla tüketilmiş oldukları görülmektedir (Şekil 9). Danaçayır kaolin oluşumu sırasında gerçekleşen LREE tüketilmesi kaolin oluşumunun hipojen kökenli olduğuna ve hidrotermal alterasyon yolu ile oluştuğuna işaret etmektedir. Diğer taraftan; kondritlere göre (kaolindeki) kısmi Ce zenginleşmesi ise oluşum sırasında meteorik etkilerinde sözkonusu olduğunu ifade eder.



Şekil 7. Kaolinlerin köken diyagramı [41]



Şekil 8. Kaoline dönüşüm sırasında nadir toprak elementlerinin değişim diyagramı



Şekil 9. Kaolinlerin kondrit normalize nadir toprak element değişim diyagramı (Kondrit değerleri [53]' den alınmıştır)

7. SIVI KAPANIM İNCELEMELERİ

Kaolinit oluşum sürecindeki sıcaklık ve kimyasal koşullar ile ilgili bilgi edinilmesi için kaolin içindeki çatlak ve kırıklarda gözlenen kuvars kristalleri üzerinde sıvı kapanım incelemeleri yapılmıştır. Bu amaçla 5 adet şeffaf, yarı şeffaf; 0,5–1,5 cm. büyüklüğünde heksagonal formdaki kuvars kristalleri (Şekil 10 a, b) kullanılmıştır. İncelemelerde 0.1 µm ile 1 µm arasında değişen boyutlara sahip olan kapanımların; birincil kökenli, tek fazlı (sıvı) kapanım özelliği gösterdikleri belirlenmiştir (Şekil 10 c, d). Ergime sıcaklığı (Tm°C), homojenleşme sıcaklığı (Th °C) ve tuzluluk (% eşdeğer NaCl) değerleri Çizelge 2’ de verilmiştir. Tuzluluk değerleri Bodnar (1993) [54] tarafından verilen tuzluluk hesaplama yöntemine göre hesaplanmıştır. Buna göre; incelenen örneklerdeki tuzluluk değerleri % 1,05 ile % 13,18 NaCl eşdeğeri arasında değişmektedir. Bu birincil kökenli, tek fazlı (sıvı) kapanımlarda yapılan mikrotermometrik ölçümler sonucunda kuvars kristalleri için 134,7°C ile 185,6°C arasında değişen homojenleşme sıcaklık(Th°C) değerleri elde edilmiş olup, ortalama homojenleşme sıcaklığı 159,22°C’dir. Diğer taraftan; inceleme alanının kuzey-kuzeydoğusunda Kızıltepe altın yatağı bölgesinde Miyosen yaşlı volkanikler ile ilişkili birincil epitermal kuvars damarlarında yapılan sıvı kapanım incelemelerinde, birincil kökenli sıvı zengin kapanımlardan elde edilen 157-330°C arasında değişen homojenleşme sıcaklıkları ve 0,5 ile 4,8 arasında değişen tuzluluk değerleri [55]; Danaçayır bölgesindeki sıvı kapanım incelemeleri ile benzerlik göstermektedir.

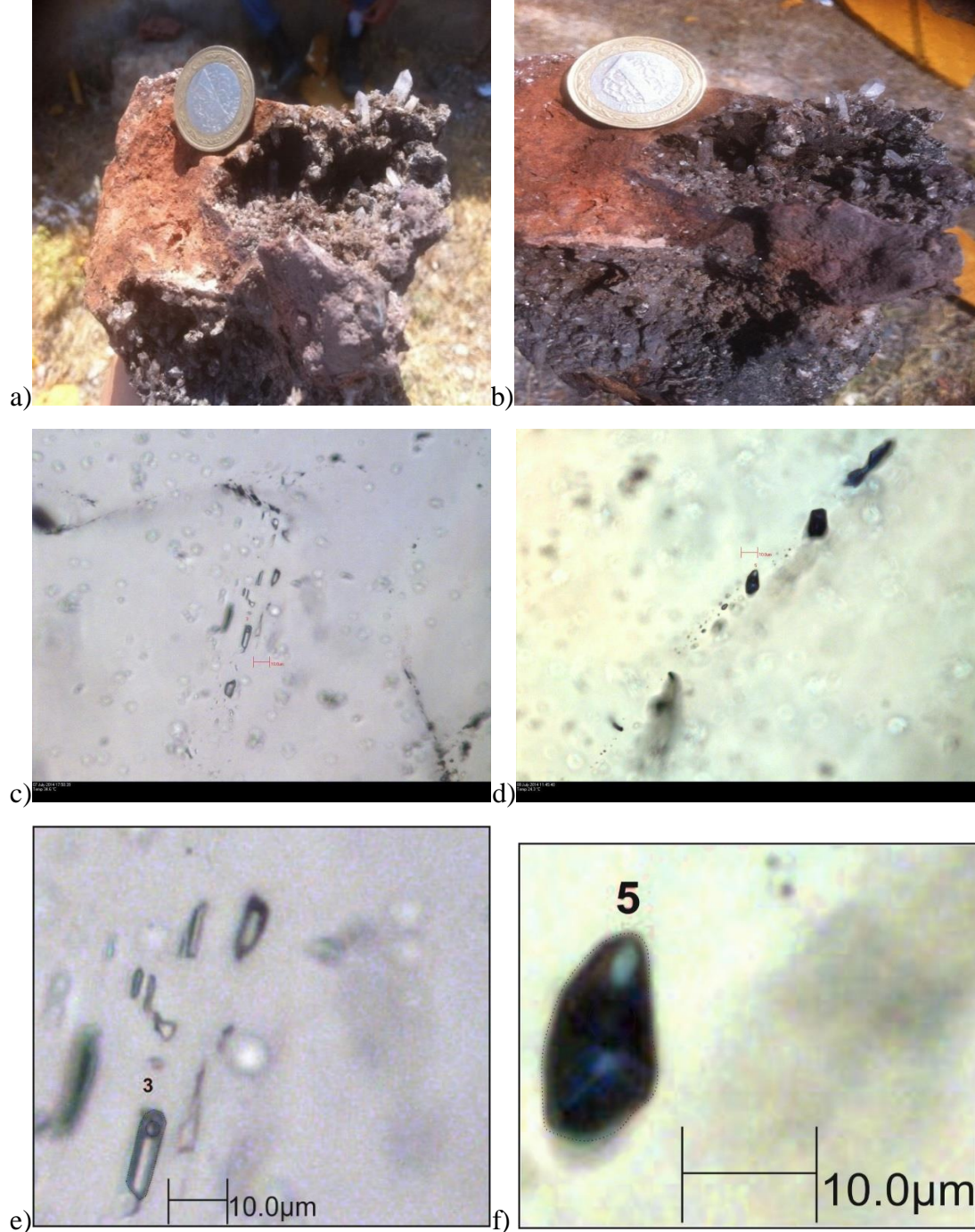
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Danaçayır kaolinleri Erken Miyosen yaşlı dasitik-riyodasitik karakterli vitrik-kristal tüflerin hidrotermal alterasyonu sonucunda meydana gelmiştir. Kaolinleşme düzensiz cepler, mercekler şeklinde ve çatlaklar-kırıklar boyunca gelişmiş olup, sondaj verilerine göre kaolin 10 ile 15 metre arasında değişen kalınlığa sahiptir ve değişik kesimlerinde opal mercekleri, bantları kapsar. XRD ve SEM incelemelerine göre kaolinlerdeki esas kil mineralleri kaolinit, montmorillonit ve illit olup, silis mineralleri (kuvars, opal-CT), feldspat (plajiyoklas, sanidin), alümit, halloysit, pirit ve hematit değişik oranlarda bileşime katılmıştır. Elektron mikroskop incelemelerinde heksagonal kaolinit levhalarının oluşturduğu yığılımların gevşek veya sıkı doku geliştirmesi (paketlenme); kaolinitlerin oluşum kökeni hakkında bilgi verir ve kaolinitlerdeki gevşek paketlenme hidrotermal kaolinitin yüzey ve/veya yüzeye yakın koşullarda geliştiğine işaret eder [17,55]. Diğer taraftan; kaolinleşmede kuvars+kaolinit parajenezi asit hidrotermal koşullar ile ilişkilidir ve hidrotermal çözelti sıcaklığının 250°C’nin altında olduğunu verir [56]. Benzer olarak, yüksek pH’a sahip solüsyon etkisi ile öz şekilli kuvars yüzeyleri üzerinde gelişen erime çukurlukları hidrotermal kaolin oluşumunu işaret eder [57,58]. SEM incelemelerine göre; Danaçayır kaolinlerinde kitap şekilli yığılımlar ve kitap şekilli yığılımların bükülmesi ile oluşan (kısmen) vermiform şekilli kaolinitler gevşek paketlenmeye sahiptir. Örneklerin büyük kısmında belirlenen kaolinit+kuvars parajenezi, kaolinitlerin oluşturduğu

Çizelge 2. Sıvı kapanım ve model sıcaklık değerleri. Tm (°C): ergime sıcaklığı; Th (°C): homojenleşme sıcaklığı; tuzluluk (%): eş değer NaCl

Örnek No	1	2	3	4	5
Tm(°C)	-0,7	-0,6	-0,8	9,3	-2,8
Th(°C)	+143,8	+177,5	+185,6	+154,5	+134,7
Tuzluluk(%)	1,23	1,05	1,40	13,18	4,65

Danaçayır (Sındırgı-Balıkesir) Kaolin Yatağının Mineralojik-Jeokimyasal Özellikleri: Kaolinleşme Sırasındaki Majör; Eser ve Nadir Toprak Elementlerinin Mobilizasyonu



Şekil 10. Sıvı kapanım incelemesi yapılan şeffaf, yarı şeffaf heksagonal kuvars kristalleri (a, b) ve 3 ve 5 numaralı kuvars kristallerinde belirlenen birincil kökenli, sıvı kapanımların mikroskop fotoğrafları (c, d, e, f)

gevşek paketlenme ve öz şekilli kuvars yüzeyi üzerinde belirlenen dissolüsyon çukurlukları hidrotermal kaolin oluşumunu işaret etmektedir.

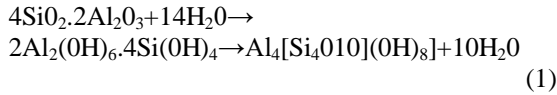
Kimyasal ayrışma indeksi (CIA), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ve Hinckley İndeksi değerleri gibi veriler kaolinleşme derecesi, kimyasal ayrışma ve kaolinit kristalinite derecesi hakkında bilgiler verir [8,25,26,29-34]. Kimyasal ayrışma indeksi (CIA) değerlerinin 80 üzerinde olması, ortamdaki kimyasal ayrışmanın yüksekliğini belirtir [26, 32-34]. Danaçayır kaolin örneklerindeki %62,91 ile 99,99 arasında değişen Kimyasal Ayrışma İndeksi (CIA) değerleri; kaolinleşmede kimyasal ayrışma derecesinin orta-yüksek olduğuna işaret eder. Teorik kaolinit için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1,81 [28] olup, 1,81'den daha küçük değerler kaolinleşme derecesinin yüksekliğini, daha büyük değerler ise silika fazlalılığını işaret eder [25,29-31]. İnceleme konusu kaolin örneklerindeki 1,15 ile 5,01 arasında değişen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları kaolinleşme derecesinin orta-yüksek olduğuna ve çok ince taneli kuvars oluşumunu işaret etmektedir. Örneklerde SEM ve XRD incelemeleri ile belirlenen mikrokristalin kuvars yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarını desteklemektedir. Diğer taraftan; 0,64 ile 1 arasında değişen Hinckley İndeksi değerleri ve DTA incelemeleri kaolinitlerin düzensiz tip orta-iyi kristalli olduklarını belirtir.

Hidrotermal alterasyon etkisiyle volkanik ana kayadan kaoline dönüşüm sürecinde değişik mineralojik zonlanmalar ile ana, eser ve nadir toprak element hareketliliği meydana gelir. İlerleyen alterasyona bağlı olarak kayadan Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na ve K tüketilmesi geniş kaolinleşme ile ilişkilendirilir [35,36] ve P_2O_5 kaolinde zenginleşir [10,42,43]. Danaçayır bölgesinde dasitik-riyodasitik vitrik-kristal tüflerin hidrotermal alterasyon yoluyla kaoline dönüşümü sırasında element hareketliliği meydana gelmiş ve ilerleyen alterasyonla kaolinde Al_2O_3 , CaO, Na_2O , P_2O_5 ve H_2O zenginleşmesi buna karşın, Fe_2O_3 , MgO, K_2O , TiO_2 ve SiO_2 kayıpları meydana gelmiştir. Na_2O en fazla zenginleşmiş, bunu sırasıyla CaO, P_2O_5 , H_2O ve Al_2O_3 izlemiştir. Fe_2O_3 , MgO, K_2O , TiO_2 ve SiO_2 kayıplarına göre

bölgede geniş kaolinleşme meydana geldiği ifade edilebilir. Örneklerdeki P_2O_5 zenginleşmesi (ana kayaya göre 2-5 kat) ise fosfat içeren alünitler ile ilişkili olmalıdır [43]. Kaolinleşme sırasında eser elementlerin kaolinde birbirinden farklı yüksek dağılımlar göstermesi farklı alterasyon derecelerini [44], kaolindeki düşük eser element içerikleri yüksek kaolinleşmeyi [30] işaret eder. Hidrotermal alterasyon (asit tip) sonucu oluşan kaolin S, Ba ve Sr yönünden zenginleşirken, Cr, Nb, Ti ve REE daha ziyade meteorik işlemler sonucunda kaolinde zenginleşir [41, 47]. Danaçayır kaolin oluşumu sırasında eser elementlerin dağılımları farklı alterasyon derecesini yansıtan birbirinden farklı dağılımlar şeklinde olup, kaolindeki zenginleşmeleri genel olarak düşüktür. Danaçayır kaolininin oluşumu sürecinde Ba ve Sr farklı dağılımlar sergileyerek bazı örneklerde kayba uğrarken büyük ölçüde kaolinde zenginleşmiştir. Rb bazı örneklerde izafi zenginleşme göstermesine rağmen en fazla tüketilmiş, bunu sırasıyla Th, U, Nb ve Y izlemiştir. Zr bir kısım örnekte mobilize olmamıştır. Buna karşın Cs, Th, U, Nb, Zr, Y ve Yb genel olarak ilerleyen alterasyon ile birlikte tüketilmişlerdir.

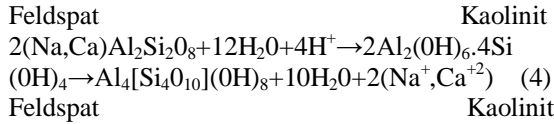
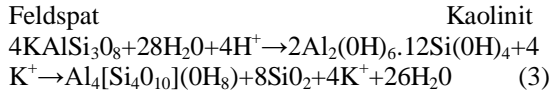
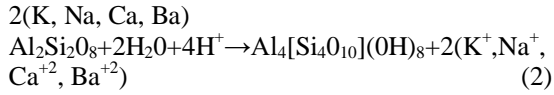
Adsorbsiyon yoluyla kaolinit yapısında tutularak zenginleşme gösteren Ba ve Sr içerikleri ile %0,25-0,55 arasında değişen SO_3 içerikleri [7] birlikte dikkate alındığında yüksek Ba ve Sr içeriklerinin çözelti getirimi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Hidrotermal getirimler ile ilişkili Au, Ag, As, Cu, Zn ve Pb gibi elementlerin kaolinde birikmesi bunu destekler niteliktedir. Danaçayır kaolin oluşumu sırasında nadir toprak elementleri (REE) mobilize olmuş ve ana kayaya göre genel bir tüketilme gerçekleşmiştir. La en fazla tüketilmiş, bunu sırasıyla Ce, Pr, Nd ve Gd izlemiştir. Tüketilme; hafif nadir toprak elementlerinde (LREE) ağır nadir toprak elementlerine (HREE) göre daha fazla gerçekleşmiş olup, Eu izafi zenginleşme göstermiştir. Ana kayaya göre LREE tüketilmesi ve düşük La ve Ce içerikleri hipojen kökene işaret etmektedir [41, 47, 49]. Ana kayaya göre izafi Eu zenginleşmesi ise alterasyon sırasındaki yüksek sıcaklık ve/veya kaolindeki feldspatlar ile ilişkili olmalıdır [50, 51]. Benzer olarak Danaçayır kaolinitlerinde kondritlere göre hafif nadir toprak

elementlerinin tüketilmiş olması hidrotermal alterasyona, Ce'deki kısmi zenginleşme ise kaolin oluşumunda meteorik etkilerin de varlığına işaret etmektedir [52]. Kaolinleşme köken tayininde kullanılan (Ba+Sr)-(Ce+Y+La), (Cr+Nb)-(Fe+Ti) ve (Zr)-(TiO₂) değişim diyagramları [41] Danaçayır bölgesindeki kaolinleşmenin hipojen kökenli olduğunu, mineralizasyon sonrası ise süperjen etkiler altında kalmış olduğunu desteklemektedir. Kaolinit [Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈]; volkanik camın hidrotermal alterasyonu ile, asidik hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalarındaki volkanik camı ayrıştırarak Al-silikat bileşimli ara malzemenin;



Volkanik cam Sulu Al-silikat jeli Kaolinit

tepkimesi ile veya volkanik kayaların fenokristal ve/veya mikrolitlerini oluşturan feldspatların hidrotermal alterasyonu ile aşağıdaki tepkimeler [2,3,4] çerçevesinde oluşabilmektedir [60, 61, 62].



Volkanik camın asit hidrotermal çözeltiler ile etkileşimi sonucunda camın çözünmesi ile Al-silikat jeli meydana gelir ve ilerleyen alterasyona bağlı olarak kaolinit (1) oluşur. Hidrotermal sistemlerde başlangıç aşamasında ana kayadan türeyen silis, sıcak çözeltiler içinde konsantre olur. Suların yükselmesi ile silisyum konsantrasyonu artar. Sıcaklık düşüşüne bağlı olarak çözeltilerde çözünmüş silis, süreksizlikler boyunca çökerek silis zonlarını oluşturur ve bu sistem birden fazla tekrarlanır [63]. Buna göre volkanik camdan kaolinite dönüşüm mekanizmasında ortamdaki SiO₂'nin bir kısmı kaolinit için kullanılırken geriye

kalan SiO₂ süreksizlikler (fay, kırık, çatlak) yoluyla ortam dışına çıkarak genellikle yüzey-yüzeğe yakın yerlerde bir silis zonunu (silis şapka-silis kabuk) oluşturur. Ortamdan uzaklaşmayan silis ise mercekssel, bantlı ve saçılmış türde kuvars veya opal olarak kristallenir. Danaçayır kaolin oluşumunda hidrotermal çözeltiler yoluyla getirilen eriyik haldeki silisin kaolin yatağını kesen ve kaolinin yer yer ana yataktan atılmasına neden olan KB-GD doğrultulu (yaklaşık) düşey çatlaklar boyunca yukarıya doğru hareket edip, içinde bulunduğu kayaları ornatarak tamamen silisifiye etmesi ve yeniden kristallenmesi sonucunda üst kesimlerde ortalama 5-6 metre kalınlığında, yer yer tabakalanmalı, gri-grimsi, beyaz-kırmızımsı, morumsu renkli silisifiye zon (opal) gözlenmiştir. Diğer taraftan; sondaj verilerine göre; yer yer küçük mercekssel silis yuvalanmaları, yer yer kaolin-ince silis aralanmaları tespit edilmiştir [4]. Hidrotermal kaolin oluşumlarında gözlenen bu tür oluşumlar Türkiye de Düvertepe [11], Hisarcık [30], Gönen [64], Erenler Dağı (Konya) [65], Taşoluk [66] kaolin yataklarında da belirlenmiştir. Nötr-asidik bileşimli volkaniklerin içinde fenokristal veya mikrolitler olarak bulunan feldspatların hidrotermal alterasyon yoluyla bozunması sırasında açığa çıkan Na⁺, K⁺, Ca⁺, Ba⁺ ortamdan uzaklaşır. Açığa çıkan Si ve Al yeniden oluşan killerin meydana gelmesinde kullanılır. Buna göre; kaolinit için kullanılmayan Na⁺, K⁺, Ca⁺, Mg⁺, Fe⁺ gibi kanyonlar [2,4] numaralı reaksiyonlar çerçevesinde açığa çıkarak illit, illit/smektit, montmorillonit oluşumunda, (ortamda S olması durumunda ise) alümit, barit, ankerit, pirit, markasit gibi minerallerin oluşumu gerçekleşebilecektir. Diğer taraftan; kullanılmayan fazla silis ise kuvars, opal-CT oluşumuna neden olur.

Montmorillonit oluşumu için gerekli Al ve Mg, feldspat ve/veya volkanik camdan sağlanabilmektedir. EDS analizlerinde birincil jel benzeri malzemenin %5,34 MgO içermesi Mg kaynağının volkanik cam olabileceğini düşündürür. SEM incelemelerinde montmorillonitlerin kaolinit üzerinde gözlenmesi ve arazi gözlemlerinde Danaçayır kaolin ocağında küçük kırık hatları ile ilişkili montmorillonit oluşumlarının bulunması volkanik camın çözünüp

yükselen pH'ya bağlı olarak Mg taşıyan hidrotermel çözeltilerin montmorillonit oluşturması düşüncesini destekler niteliktedir. Yapılan jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelemeler, Danaçayır kaolin yatağının riyolitik-riyodasitik karakterli vitrik-kristal tüflerdeki volkanik cam ve fenokristal-mikrolitler halindeki feldspatların hidrotermal sıvı kapanım çalışmaları, hidrotermal çözelti sıcaklığının ortalama 160°C olduğuna işaret etmektedir alterasyonu ile oluştuğunu gösterir. Kuvars kristalleri üzerindeki sıvı kapanım çalışmaları, hidrotermal çözelti sıcaklığının ortalama 160°C olduğuna işaret etmektedir.

9. TEŞEKKÜR

Yazar, çizimleri yapan Ö. Özgüç ve fotoğrafların düzenlenmesinde yardımcı olan S. Şenkaya'ya teşekkür eder.

10. KAYNAKLAR

1. Brindley, W.G., Kao, C.C., Harrison, L.J., Raythatha, R., Lipsicas, M., 1986. Relation Between Structural Disorder and Other Characteristics of Kaolinites and Dickites. *Clays and Clay Minerals*, 34(3), 249-259.
2. Pickering, K.T., Marsh, N.G., Dickie, B., 1993. Data Report: in Organic Major, Trace And Rareearth Element Analyses of the Muds And Mudstones From Site 808. *Proc. Ocean Drilling Program, Scientific Results*. 131, 427-432.
3. Akdeniz, N., Konak, N., 1979. Menderes Masifi'nin Simav Dolayındaki Kaya Birimleri ve Metabazik, Metaultrabazik Kayaların Konumu. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 22, 175-184.
4. Çoban, F., Kocabaş, C., 2011. Sındırgı-Hisaralan Civarında Hidrotermal Alterasyon ve Kaolinit-Alünit Birlikteliği. *Balıkesir Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi*, No: Bap 2008/24, Ss: 121.
5. Çoban, F., Büyükkahraman, G., Bircan, C., 2012. Danaçayır (Sındırgı-Balıkesir) Bölgesindeki Hidrotermal Alterasyonla İlişkili Kaolin Oluşumlarının Mineralojik-Jeokimyasal Özellikleri ve Duraylı İzotop ($\Delta^{18}O$, Δd) Değerlendirmesi. 65. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiriler Kitabı, S: 424-425.
6. Erkül, F., Erkül, S. T., Helvacı, C., 2010. Erken Miyosen Bigadiç Bor Havzasındaki Volkanik Birimlerin Petrografik ve Jeokimyasal Özellikleri: Magma Karışımının Kanıtları, Batı Anadolu-Türkiye. *Yerbilimleri*, 31(2), 141-168.
7. Çakır, A., 2007. Danaçayır (Sındırgı-Balıkesir) Bölgesindeki Kaolin Yatağının Jeolojisi ve Mineralojisi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Ss: 66.
8. Hinckley, D. N., 1963. Variability in Crystallinity Values Among Lie Kaolin Deposits of The Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Minerals*, 11, 229-235.
9. Brown, G., Brindley, G. W., 1980. X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. G. W. Brindley ve G. Brown (Editors). Mineralogical Society, London, S.495.
10. Ece, I. Ö., Schroeder, P.A., Smilley, M. L., 2008. Acid-Sulphate Hydrothermal Alteration of Andesitic Tuffs and Genesis of Halloysite and Alunite Deposits in the Biga Peninsula, Turkey. *Clay Minerals*, 43, 281-315.
11. Ekinci, B., 2009. Düvertepe-Şapçı (Sındırgı-Balıkesir) Bölgeleri Kaolen (+/-Alünit) Oluşumlarının Jeolojik, Mineralojik Ve Jeokimyasal İncelenmesi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ss.34-42.
12. Heald, P., Foley, N.K., Hayba, D.O., 1987. Comparative Anatomy of Volcanic-Hosted Epithermal Deposits: Acid-Sulfate and Adularia-Sericite Types. *Economic Geology*, 82 (1), 1-26.
13. Hemley, J. J., Hostetler, P. B., Gude, A. J., Mountjoy, W. T., 1969. Some Stability Relations of Alünite. *Economic Geology*, 64, 513-524.
14. Katagas, T. P., Mavronichi, M., 1989. Kaolinization of the Kimolos Island Volcanics, Cyclades, Greece. *Clay Minerals*, 24, 75-89.

15. Henning, K. H., Störr, M., 1986. Electron Micrographs (TEM, SEM) of Clays and Clay Minerals. Series in Geological Sciences. Akademia-Verlag, Berlin, Ss. 350.
16. Kirkman, J.H., 1981. Morphology and Structure of Halloysite in New Zealand Tephros: Clays and Clay Minerals, 29, 1-9.
17. Keller, W. D., 1978. Classification of Kaolins Exemplified by Their Textures in Scan Electron Micrographs. Clays and Clay Minerals, 26 (1), 1-20.
18. Kadir, S., Karakaş, Z., 2002. Mineralogy, Chemistry and Origin of Halloysite, Kaolinite and Smectite from Miocene Ignimbrites, Konya, Turkey. Neues Jahrbuch Für Mineralogie, Abhandlungen, 177, 113-132.
19. Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., Badogiannis, E., 2001. Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Puzzolanic Activity. Applied Clay Science, 20, 73-80.
20. Mackenzie, R. C., 1970. Simple Phyllosilicates Based on Gibbsite and Brucite-Like Sheets, in Differential Thermal Analysis. Academic Press, London, 497-537.
21. Mackenzie, R. C., 1957. The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society, London, 56-87.
22. Smykatz-Kloss, W., 1974. Differential Thermal Analysis Application and Results İn Mineralogy. Springer-Verlag, Berlin, 145-153.
23. Karakaya, M.Ç., 2006. Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 491-537.
24. Arslan, M., Kadir, S., Abdioğlu, E., Kolaylı, H., 2006. Origin and Formation of Kaolin Minerals in Saprolite of Tertiary Alkaline Volcanic Rocks, Eastern Pontides, NE Turkey. Clay Minerals, 41, 597-617.
25. Ece, I. Ö., Ekinçi, B., Schroeder, P. A., Douglas, C., Esenli, F., 2013. Origin of He Düvertepe Kaolin-Alünite Deposits in Simav Graben, Turkey: Timing and Styles of Hydrothermal Mineralization. Journal of Vocanology and Geothermal Research, 255, 57-78.
26. Nesbitt, H. W., 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.
27. Murray, H.H., 2000. Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite: A General Overview. Applied Clay Science, 17, 207-221.
28. Ekosse, G.E., 2001. Provenance of He Kgwakgwe Kaolin Deposit in Southeastern Botswana and its Possible Utilization. Applied Clay Science, 20, 137-152.
29. Sousa, L.J.D., Varajo, C.D.F.A., Yvon, J., 2006. Gechemical Evolution of He Capim River Kaolin, Northern Brazil. Journal of Geochemical Exploration, 88, 329-331.
30. Sayın, A. S., 2007. Origin of Kaolin Deposits: Evidence from the Hisarcık (Emet-Kütahya) Deposits, Western Turkey. Turkish Journal of Earth Sciences, 16, 77-96.
31. Erkoyun, H., Kadir S., 2011. Mineralogy, Micromorphology, Geochemistry and Genesis of a Hydrothermal Kaolinite Deposit and Altered Miocene Host Volcanites in the Hallaçlar, Area, Uşak, Western Turkey. Clay Minerals, 46, 241-448.
32. Nesbitt, H.W., Young, G. M., 1982. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Majör Element Chemistry of Lutites. Nature, 279, 715-717.
33. Roy, P., Caballero, M., Rozano, R., Smykatz-Kloss, W., 2008. Geochemistry of Lake Quaternary Sediments from Tecocomulco Lake, Central Mexico: Implication to Chemical Weathering and Provenance. Chemie Der Erde, 68, 383-393.
34. Mitchell, R.& Sheldon, N. D., 2009. Weathering and Paleosol Formation in He 1.1 Ga Keweenawan Rift. Precambrian Research, 168, 271-283.
35. Murray, H.H., Keller, D. W., 1993. Kaolin Genesis and Utilitization. The Clay Minerals Society Special Publ., No: 1. (Murray, H.H., Wayne, B., Harvey, C., Eds. (Kaolins, Kaolins, and Kaolins, 1-24).
36. Nyakairu, A.W.G., Koeberl, C., Kurzweil, H., 2001. The Buwambo Kaolin Deposit in Central Uganda: Mineralogical and Chemical Composition. Geochemical Journal, 35, 245-256.

37. White, A.F., 1983. Surface Chemistry and Dissolution Kinetics of Glassy Rocks at 25°C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 47, 805-815.
38. Inoue, A., 1995. Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. Velde B, (Ed.), *Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York, 268-330.
39. Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical Processes Affecting Alkaline Earths During Continental Weathering. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44, 1659-1666.
40. Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., 1987. Geochemistry of Archean Shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-Area Weathering and Provenance. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51.
41. Dill, H. G., Weiser, T., Bernhardt I. R., Riera Kilibarda, C., 1995. The Composite Gold-Antimony Vein Deposit at Kharma (Bolivia). *Economic Geology*, 90, 51-66.
42. Dill, H. G., Bosse, R., Henning, H., Fricke, A., 1997. Mineralogical and Chemical Variations in Hypogene and Supergene Kaolin Deposits in a Mobile Fold Belt the Central Andes of Northwestern Peru. *Mineralium Deposita*, 32, 149-163.
43. Rye, R. O., Bethke, P. M., Wasserman, M. D., 1992. The Stable Isotope Geochemistry of Acid-Sulfate Alteration. *Economic Geology*, 87, 2, 225-267.
44. Muchangos, C.A., 2006. The Mobility of Rare-Earth Elements in the Process of Alteration of Rhyolitic Rocks to Bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique). *Journal of Geochimical Exploration*, 88, 300-303.
45. Maclean, W.I., Kranidiotis, P., 1987. Immobile Elements as Monitors of Mass Transfer in Hydrothermal Alteration: Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, 951-962.
46. Gifkins, C., Herrmann, W., Large, R., 1995. *Altered Volcanic Rocks. A Guide Description and Interpretation*. University Tasmania, Australia, 123-136.
47. Erman, H., 2009. Kütahya Bölgesi Kaolen ve Diğer Kil Minerallerinin Dağılımı, Mineralojisi, Jeokimyası ile Kökenlerinin İrdelenmesi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 67-78.
48. Humphris, S.E., 1984. The Mobility of the Rare Earth Elements in the Crust. In: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 317-342.
49. Maksimovic, Z., Panto, G.Y., 1983. Mineralogy of Yttrium and Lanthanide Elements in Karstic Bauxite Deposits. *Travaux ICSOBA*, 18, 191-200.
50. Deniel, C., Aydar, E., Gourgaud, A., 1998. The Hasan Dağı Stratovolcano (Central Anatolia, Turkey): Evolution from Calc-Alkaline to Alkaline Magmatism in a Collision Zone. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 87, 275-302.
51. Dewey, J. F., 1988. Extensional Collapse of Orogen. *Tectonics*, 7, 1123-1139.
52. Cravero, F., Dominguez, E., Iglesias, C., 2001. Genesis and Applications of the Cerro Rubio Kaolin Deposit, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science*, 18, 157-172.
53. Sun, S.S., McDonough, W. F., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implication for Mantle Composition and Processes". A.D. Saunderson & M.J. Norry (Editors), *Magmatism in the Ocean Basins*, Geological Society Special Publication, 42, 313-345.
54. Bodnar, J.R., 1993. Revised Equation and Table for Determining He Freezing Point Depression of H₂O-NaCl Solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
55. Yılmaz, H., Sönmez, N.F., Akay, E., Şener, K.A., Tufan, T.S., 2013. Low-Sulfidation Epithermal Au-Ag Mineralization in the Sındırgı District, Balıkesir Province, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 22, 485-522.
56. Yalçın, H., 1991. Hidrotermal Kaolinitlerin Morfolojisi ve Kimyası: Eskişehir ve Malatya Yörelerinden Örnekler. V. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 74-86, Eskişehir.

57. Hemmi, K., Matsudo, H., 1975. Stabilization Relationships Between Kaolinite and Pyrophyllite in Roseki Deposits in Japan. Contribution in Clay Mineralogy in Honour of Professor Toshio Sudo, 153-161.
58. Wilson, P., 1978. A Scanning Electron Microscope Examination of Quartz Grain Surface Textures from the Weathered Millstone Grit (Carboniferous) of the Southern Pennines, England. A Preliminary Report. Pp. 319-328 in: Scanning Electron Microscopy in the Study of Sediments (W. B. Whalley, Editör). Geo. Abstracts Ltd., Univ. East Anglia, Norwich.
59. Kitagawa, R., 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.
60. Bohor, B. F., Triplehorn, D. M., 1983. Tonsteins: Altered Volcanic Ash Layers in Coal Bearing Esquences. Geological Society of America, Special Paper, 285, 44p.
61. Rollinson, H. R., 1992. Using Geochemical Data: Evoluation Presantation, Interpretation. Longman Scientific and Technical Press, Newyork, Ss. 252.
62. Yalçın, H., Bozkaya, Ö., 2003. Sivas Batısındaki (Yıldızeli-Akdağmadeni) Hidrotermal Kaolin ve I-S Oluşumlarının Mineralojisi ve Jeokimyası. Türkiye Jeoloji Bülteni, 46, 1-23.
63. Keller, W. D., Hanson, R. S., 1968. Hydrothermal Alteration of a Rhyolite Low Breccia Near San Luis Potasi, Mexico. Clays and Clay Minerals, 16, 223-229.
64. Sayın, A. Ş., 1997. Erikalan Sırtı (Gönen) Civarında Gelişen Tipik Hidrotermal Kaolen Oluşumları. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 3-14, Isparta.
65. Karakaya, M. Ç., Karakaya, N., Temel, A., 2001. Kaolin Occurrences in the Erenler Dağı Volcanics, Southwest Konya Province, Turkey. International Geology Review., 43, 711-721.
66. Akbulut, A., Kadir, S., 2007. Taşoluk (Afyonkarahisar-Sincanlı) Kaolen Oluşumları. 13. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiri Özleri, 32-43, Isparta.