

MADEN TETKİK ve ARAMA DERGİSİ

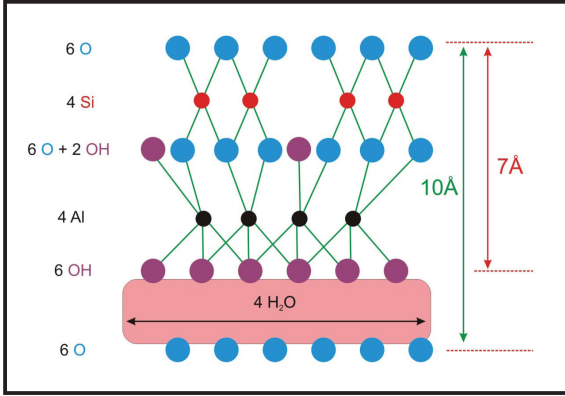
Türkçe Baskı

2015

150

İÇİNDEKİLER

Gökçeada'nın (Çanakkale) Jeolojisi Ramazan SARI, Ahmet TÜRKECAN, Mustafa DÖNMEZ, Şahset KÜÇÜKEFE, Ümit AYDIN ve Öner ÖZMEN	1
Malatya Oligo-Miyosen istifinin Bentik Foraminifer Biyostratigrafisi (Doğu Toroslar, Doğu Türkiye)Fatma GEDİK	19
Okyanus Ortası Sırtlarda Oluşan Masif Sülfid Yataklarının Sırları ve Küre-Mağaradoruk Bakır Yatağı Yılmaz ALTUN, Hüseyin YILMAZ, İlyas ŞİNER ve Fatih YAZAR	51
Jeospatial Veri Entegrasyonu ile Orojenik Altın Prospeksiyon Haritasının Oluşturulması, Sagez Bölgesi, KB İranAlireza ALMASI, Alireza JAFARİRAD, Peyman AFZAL ve Mana RAHİMİ	67
Trakya Havzasında, Danişmen Formasyonu İçindeki Linyit Katmanlarının Potansiyelini Kontrol Eden Jeolojik FaktörlerDoğan PERİNÇEK, Nurdan ATAŞ, Şeyma KARATUT ve Esra ERENŞOY	79
Hatlıdağ (Göynük/Bolu) Sahası Bitümlü Kayaçlarındaki Element Zenginleşmeleri Ali SARI, Murad ÇİLSAL ve Şükrü KOÇ	111
Kuzeybatı Anadolu Halloysiti'nin İnterkalasyonu Bülent BAŞARA ve Saruhan SAKLAR	123
Ters Ekstrüzyon Deneyinin İki Kıvam Limitini Belirlemek Üzere Yeniden Değerlendirilmesi Kamil KAYABALI, Ayla BULUT ÜSTÜN ve Ali ÖZKESER	133
Kütahya Ovası'ndaki Yüze ve Yer Altı Sularının Sulama Suyu Kalitesi Açısından İncelenmesi, TürkiyeBerihu Abadi BERHE, Mehmet ÇELİK ve Uğur Erdem DOKUZ	147
Kemalpaşa-Torbalı (İzmir) Havzasındaki Neojen Volkanizmasına İlişkin Kısa NotFikret GÖKTAŞ	165
Maden Tetkik Arama Dergisi Yayın Kuralları	171



Şekil 1- Halloysitin atomik yapısı (Murray, 2007)

geri dönüşümsüz olarak katmanlar arası sularını kaybederler. Dehidrasyon sıcaklığının numunenin bulunduğu ortamın (havanın) bağıl nemi, yatak jeolojisi-mineralojisi gibi faktörlere bağlı olduğu belirtilmektedir (Churchman vd., 1972). Yüksek bağıl nem ortamlarında numunelerin daha yüksek sıcaklıklarda katmanlar arası sularını muhafaza edebildikleri başka bir deyişle dehidrasyon işleminde sıcaklıktan ziyade numunelerin muhafaza edildiği ortamlardaki bağıl nemin önemli olduğu belirtilmiştir (Harrison ve Greenberg, 1962; Joussein vd., 2006). Öyle ki %70'in altındaki bağıl nem oranlarında dehidrasyonun başladığı, bu nedenle, halloysitin dikkatli depolanmasının gerektiği vurgulanmıştır.

İnterkalasyon Türkçe karşılığı olarak “araya girme” veya “kompleks oluşturma” anlamına gelmekle birlikte, mineralojide başka atomların kristal yapının (kafesin) içine alınması anlamında kullanılır. Halloysit interkalasyonu sırasında aktif misafir moleküller, hidrojen bağlarını yıkarak suyun çıkmış olduğu katmanlar arasına girer ve katmanlar arası mesafeyi tekrar 7 Å’ dan 10 Å a çıkarır (Horvath, vd., 2011). Böylece XRD analizinde kolaylıkla kaolinitten ayrılması sağlanır.

Balıkesir-Gönen bölgesindeki bir halloysit madeninden alınan halloysit numunesinin, 10 Å ve 7 Å formları için 5°-15°arası XRD deseni şekil 2’de verilmiştir (Başara vd., 2013). Dehidrat halloysitler, XRD analizinde kaolinitle aynı bazal piki verdiği için, ayırt edilebilmeleri için interkalasyon yöntemi gerekliliği açık bir şekilde görülmektedir.

Halloysit interkalasyonu üzerine birçok çalışma yapılmış, en hızlı ve etkin interkalasyon reaktifi araştırılmıştır. Dehidrat halloysiti hidrat halloysite dönüştüren özel reaktiflerin başında formamid gelmekte (Churchman ve Theng, 1984; Churchman

vd., 1984; Churchman, 1990) bunun dışında dimetil sülfoksit, potasyum asetat, hidrazin, üre gibi reaktiflerin de kullanılabilirliği araştırılmıştır (Wada, 1961, Churchman ve Carr, 1973; Mellouk vd., 2009; Nicolini vd., 2009; Horvath vd., 2011).

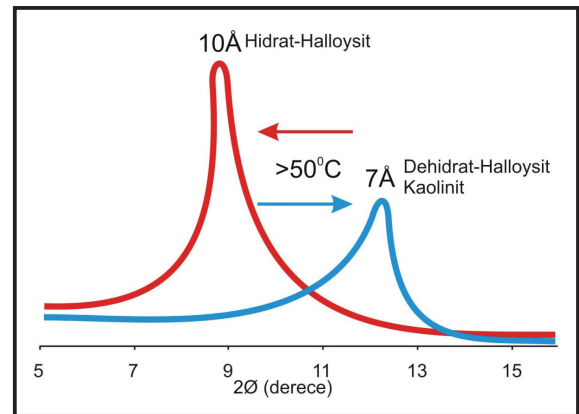
İnterkalasyonda formamid kullanımının doğal olarak suyunu kaybetmiş farklı mineraloji ve oluşum gösteren halloysitler için etkili olduğu görülmüştür. Ancak 110°C’nin üzerinde fırında kurutulmuş halloysitlerde formamid ile başarılı sonuç alınamamış, hatta bazı durumlarda formamidin etkili olmadığı belirtilmiştir (Joussein vd., 2007).

Bu çalışmada ülkemizde Kuzeybatı Anadolu bölgesinde oluşum gösteren ve ticareti yapılan halloysit yataklarından alınan temsili numuneler üzerinde interkalasyon deneyleri yapılmıştır. Numunelerin bağıl nem kaybetme sıcaklıkları, interkalasyon reaktifi ve yöntemi belirlenmiştir. Numunelerde halloysit/kaolinit minerallerinin birlikteliğinin araştırılmasında interkalasyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar kullanılmış, XRF analizi ile numune tanımlaması yapılmıştır.

2. Kuzeybatı Anadolu Halloysit Yatakları

Türkiye’nin ekonomik değere sahip mevcut halloysit yatakları ülkenin kuzeybatısında özellikle Balıkesir-Çanakkale bölgeleri arasında yer almaktadır (Saklar vd., 2011).

Kuzeybatı Anadolu halloysit yatakları kuzeydoğu-güneybatı uzanımlı tektonik zonlar şeklinde gözlenmektedir (Duru vd., 2007, 2012). Halloysit oluşumlarının Tersiyer yaşlı volkanik birimlerde gözlendiği belirtilmektedir (İlgar vd., 2012). Uygun (1999) ise bölgedeki halloysit yataklarının



Şekil 2- Hidrat ve dehidrat halloysitin bazal XRD deseni (Başara vd., 2013)

andezitik volkanitler ile Jura yaşlı yer yer dolomitik kireçtaşları arasındaki kısmen faylı dokanıklara yerleştiğini ve latit, riyodasit gibi asidik volkanitlerin süperjen asidik çözeltilerin veya hipojen hidrotermal eriyiklerin etkisine bağlı olarak oluştuğunu önermiştir. Halloysitlerin andezitik tüflerin çözünme-çökme mekanizmasına bağlı olarak düşük pH (2-3) ortamında, fay zonları ile ilişkili hidrotermal etkiler sonucunda oluştukları da ileri sürülmektedir (Akçay vd., 2008; Dönmez vd., 2008; Erdoğan vd., 2012). Benzeri yaklaşımlar farklı araştırmacılar tarafından da dile getirilmiş, Kuzebatı Anadolu halloysit yataklarının hidrotermal olarak, doğrudan düşük pH'lı, silis ve alüminyumca zengin çözeltilerden oluştukları öne sürülmüştür (Laçın ve Yenyol, 2006; Ece ve Schroeder, 2007).

Halloysit üretiminde lider ülke Yeni Zelanda olup, yataklarının ülkemiz ile benzerlik gösteren hidrotermal kökenli olduğu belirtilmiştir (Christie vd., 2000; Murray, 2007; Christie vd., 2011).

3. Malzeme ve Metot

Temsili numunelerinin kullanıldığı halloysit yatakları sırasıyla Balıkesir-Gönen-Alacaoluk limonitli halloysit yatağı (BGL), Balıkesir-Gönen-Alacaoluk piritli halloysit yatağı (BGP), Çanakkale-Yenice-Soğucak halloysit yatağı (HAL) ve Çanakkale-Yenice-Kırıklar (ALCL) halloysit yataklarıdır.

Kimyasal analizler Philips Axios XRF spektrometresi ile 1050°C'de ateş zayıyatı yapılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi ile Cu-K α radyasyonu, 2-70° 2 θ aralığında, 40 kV gerilim ve 40 mA akım kullanılarak yapılmıştır. İnterkalasyon için yapılan çalışmalarda daha detaylı okuma yapabilmek

için gonyometre hızı 1°/d, 5-30° arasında XRD analizi yapılmıştır.

Öğütülmüş numunelerin kil içeriklerinin XRD analizi ile daha hassas yapılabilmesi için ham numunelerin 2 μ m'den ince olan kısımları Stokes eşitliği kullanılarak dekantasyon yöntemi ile elde edilmiş ve kil fraksiyonundan yönlenmiş örnekler hazırlanmıştır (Wills ve Napier-Munn, 2006).

Dehidrasyon sıcaklığının anlaşılabilmesi için numuneler 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C ve 100°C'de fırında 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra interkalasyon deneylerinde 100°C'de kurutulmuş numuneler kullanılmıştır.

İnterkalasyon deneyleri için Merck kalite etilen glikol (C₂H₆O₂), potasyum asetat (CH₃COOK), dimetil sülfoksit ((CH₃)₂SO) ve formamid (CH₃NO) kullanılmıştır. Etilen glikol numuneleri, içinde bir miktar etilen-glikol bulunan desikatörde 70°C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek hazırlanmıştır. Toz halinde bulunan potasyum asetat saf suda ısıtılarak çözülmüş, bir sprey makinesi kullanılarak 20 cm uzaktan yaklaşık 10 sn süresince numunelere uygulanmıştır. Formamid ve dimetil-sülfoksit ise sıvı fazda olduğundan numunelerin üstüne doğrudan spreylenebilir. Özellikle formamid diğer ajanlara göre daha zehirli olduğundan deneyler çeker ocak altında yapılmış, dimetil sülfoksit için 3 saat, diğerleri için spreyleme sonra 1 saat dinlenme süresi belirlenmiş ve sonrasında XRD analizleri yapılmıştır.

4. Bulgular

Numunelerin kimyasal içerikleri (Çizelge 1); SiO₂, Al₂O₃ ve ateş zayıyatı oranlarının birbirlerine yakın olduğunu ve ihraç edilen ürünlerle kıyaslandığında

Çizelge 1- Halloysit numunelerinin (%) kimyasal içerikleri

Numune İşareti	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	*A.Z.
ALCL	47.8	35.5	<0.1	<0.1	0.1	0.3	0.1	<0.1	<0.1	0.6	0.11	15.35
BGL	46.7	35.0	<0.1	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	1.6	0.14	14.75
HAL	47.3	35.9	<0.1	<0.1	0.1	0.6	<0.1	0.1	<0.1	0.2	0.31	15.20
BGP	45.1	34.7	<0.1	0.1	1.0	0.4	0.2	0.1	<0.1	1.0	1.17	15.95

*A.Z.:Ateş Zayıyatı

yüksek kalitede olduklarını göstermektedir (Saklar vd., 2012). BGL ve BGP numunelerinde az miktarda demir, BGP 'de ise %1'in üzerinde SO₃ bulunmakta, bunların

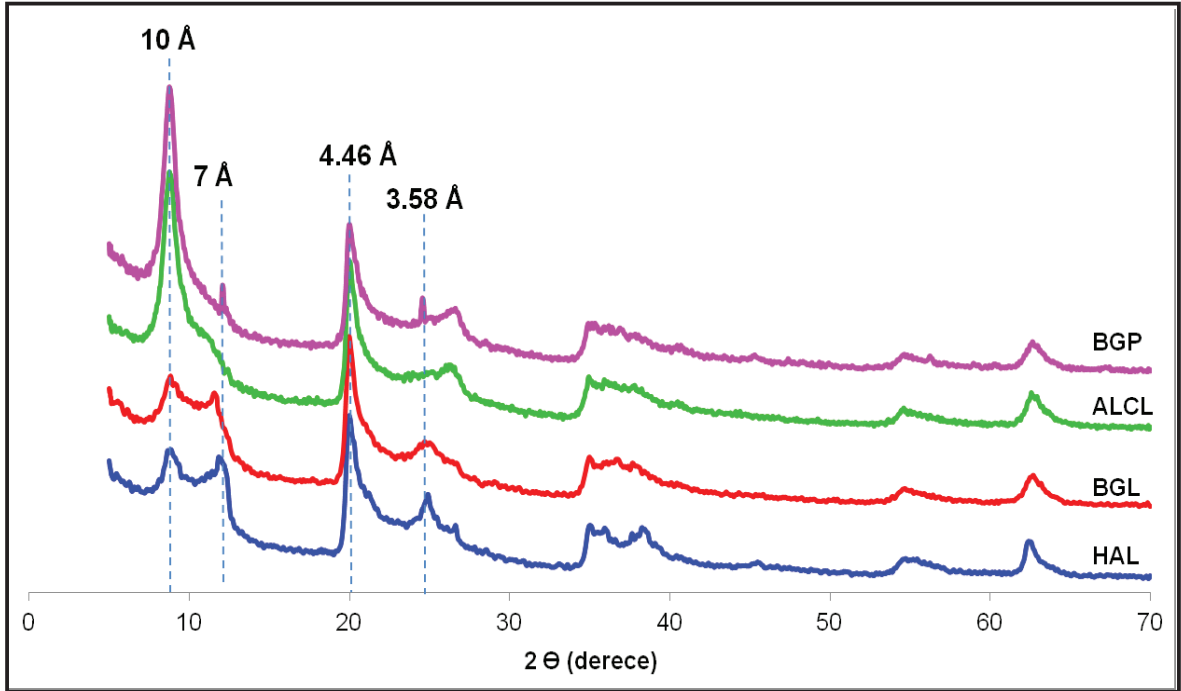
limonit, pirit ve alunitten kaynaklandığı bilinmektedir (Saklar vd., 2011). XRF analizleri bazı numunelerde (BGP, ALCL) Saklar vd., 2011 çalışması ile aynı

bölgede yapılırsa da kullanılan örnekler yatakların farklı yerlerinden alındığı için önceki çalışma ile analiz sonuçlarında ufak farklılıklar mevcuttur.

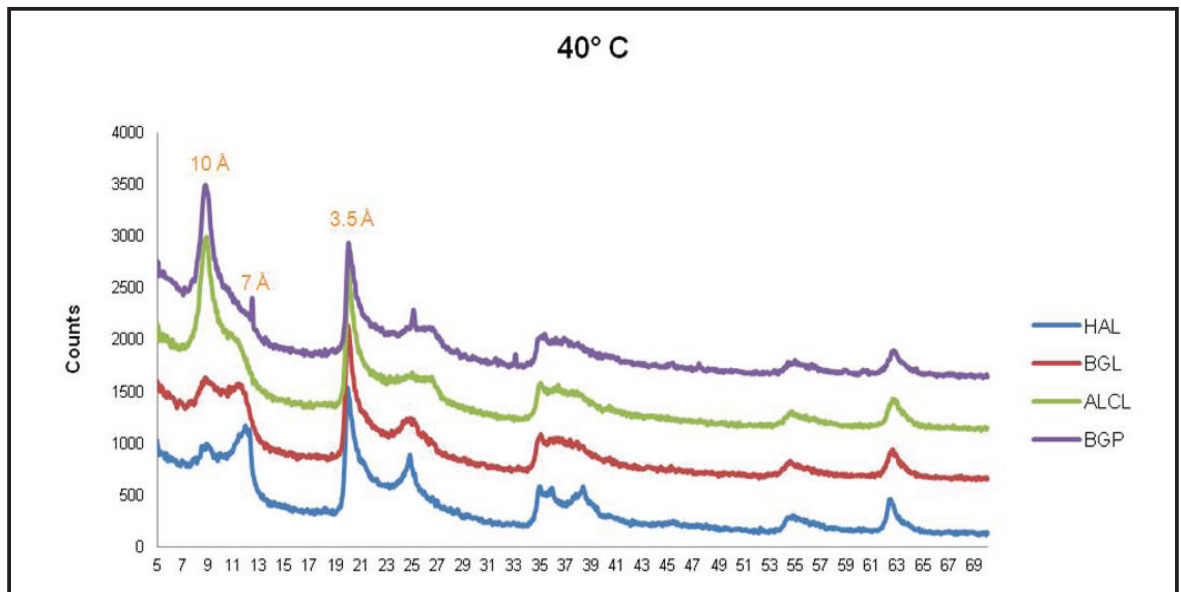
Hidrat halloysit örneğine ait XRD bazal pik değerleri Anthony vd. (1995) tarafından yayınlanmıştır. Bunlar sırasıyla; 10,0 Å (100), 4,36 Å (70), 3,35 Å (40), 2,54 Å (35), 1,480 Å (30), 1,672 Å (14) ve 1,281 Å (8) dur. Şekil 3'te numunelerin işlem görmemiş hallerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Bütün

numunelerde halloysit (10 Å) piki görülmekle birlikte, bu pik BGP ve ALCL numunelerinde HAL ve BGL numunelerine göre daha geniştir. Ayrıca ALCL dışında halloysiti (7 Å) gösteren 7 Å ve 4.46 Å pikleri ve kaoliniti gösteren 7 Å ve 3.58 Å piki her biri için düşük şiddetlerde görülmektedir. Bu nedenle ALCL dışındaki numunelerde az da olsa kaolinit olduğu düşünülebilir.

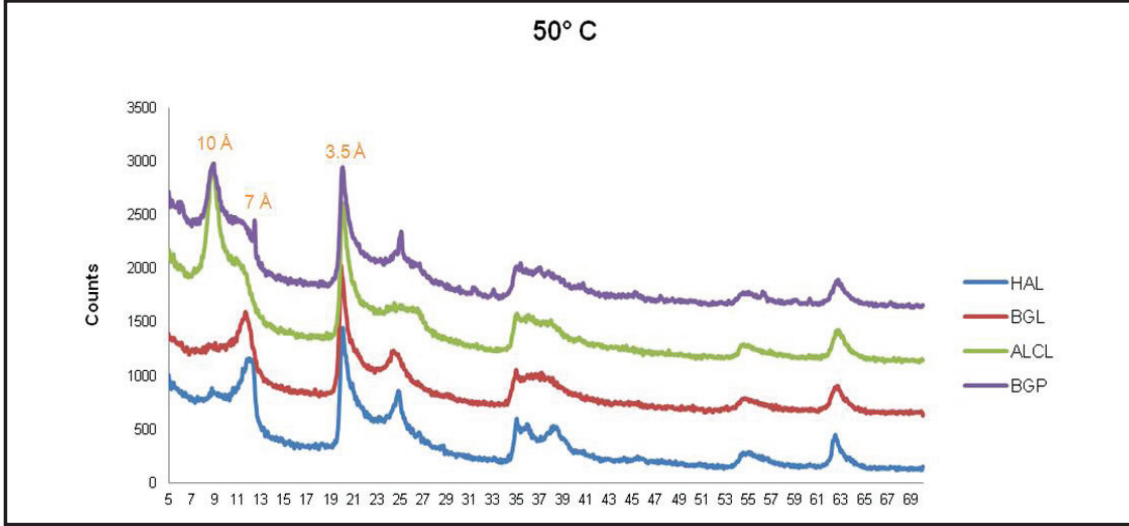
Şekil 4, 5, 6, 7, 8 ve 9'da 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C ve 100°C'ye ısıtılmış ham numunelerin



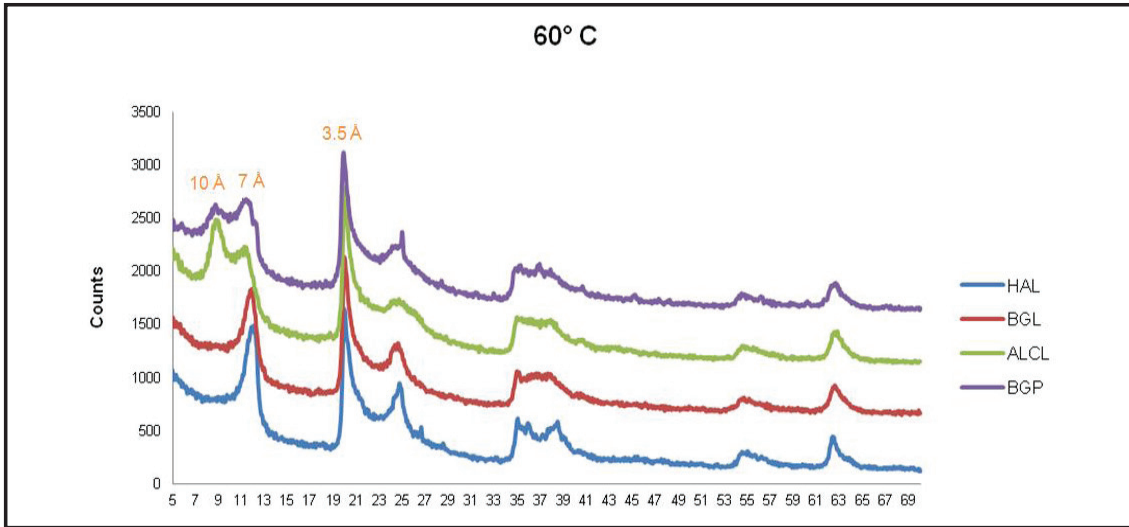
Şekil 3- Ham numunelerin XRD analiz difraktogramları.



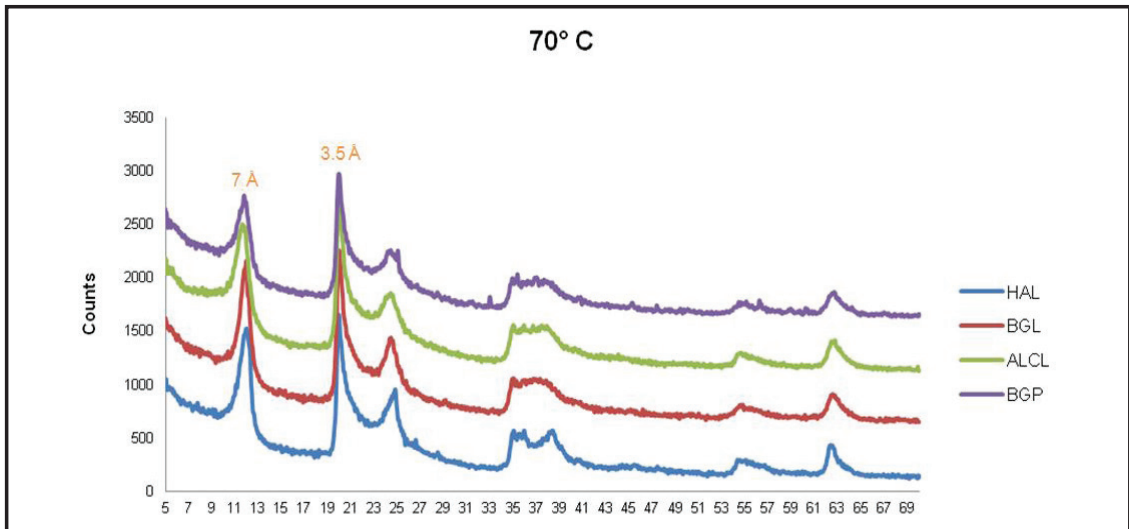
Şekil 4- 40°C'ye ısıtılmış ham halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.



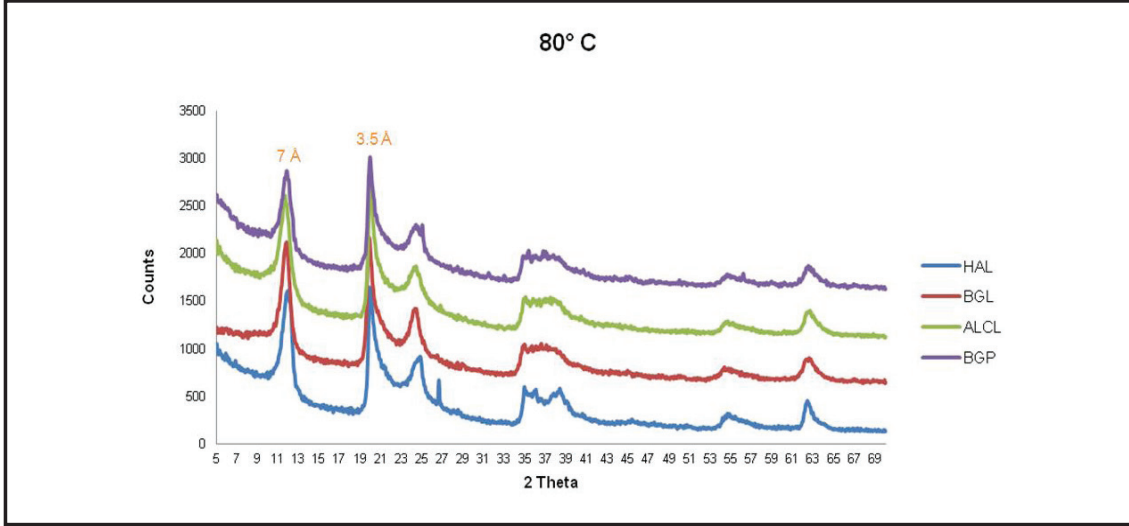
Şekil 5- 50°C'ye ısıtılmış ham halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.



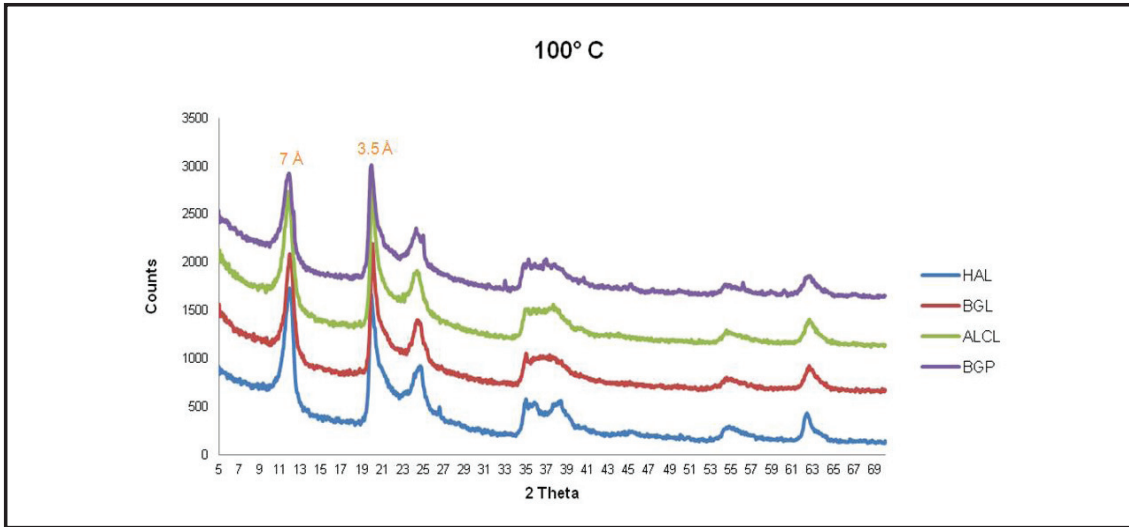
Şekil 6- 60°C'ye ısıtılmış ham halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.



Şekil 7- 70°C'ye ısıtılmış ham halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.



Şekil 8- 80°C'ye ısıtılmış ham halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.



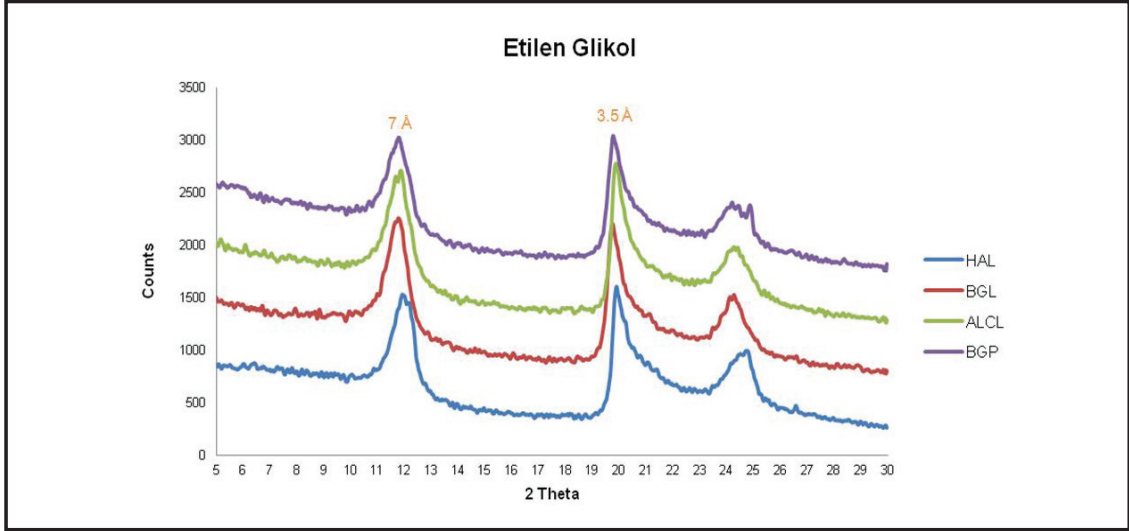
Şekil 9- 100°C'ye ısıtılmış ham halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.

XRD analiz difraktogramları verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, 40°C'ta örneklerde herhangi bir değişim gözlenmezken, 50°C'ta BGL ve HAL kodlu örneklerde hidrat halloysitlerin katmanlar arası sularının çoğunu kaybettiği diğer örneklerde ise bir değişiklik olmadığı görülmüştür. 60°C'ta ALCL ve BGP örneklerindeki halloysitlerin de sularını kaybetmeye başladığı; BGL ve HAL numunelerinin ise katmanlar arası sularını tamamen kaybettiği gözlenmiştir. 70°C'a ulaşıldığında ALCL ve BGP örneklerindeki halloysitlerin de sularını tamamen kaybettikleri anlaşılmıştır.

Oluşabilecek herhangi bir değişikliğin gözlenebilmesi için 80°C ve 100°C'a kadar deneylere devam edilmiş, fakat XRD difraktogramlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu analizler

neticesinde çalışma Bölgesi'nden alınan HAL ve BGL kodlu örneklerdeki halloysitler 50-60°C arasında, BGP ve ALCL kodlu örneklerdeki halloysitler ise 60-70°C arasındaki sıcaklıklarda sularını tamamen kaybedip 7 Å (susuz) halloysitlere dönüştüğü anlaşılmıştır. Sonuçlar halloysit minerallerinin normal oda koşulları altında saklandığı sürece katmanlar arası sularını kaybetmeyeceklerini göstermektedir. Bunun nedeninin numunelerin buldukları ortamın bağıl nem oranları ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

İnterkalasyon deneyleri için halloysit (7 Å) numuneleri kullanılmış ve etilen glikol ile muamele edilen numunelerin analiz sonucu şekil 10'da verilmiştir. Simektit grubu kil minerallerinin bünyelerine girerek atomlar arası mesafeyi genişletebilen etilen-glikol buharı, 7 Å yapıdaki



Şekil 10- Etilen glikol ile muamele edilmiş 7 Å yapılı halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.

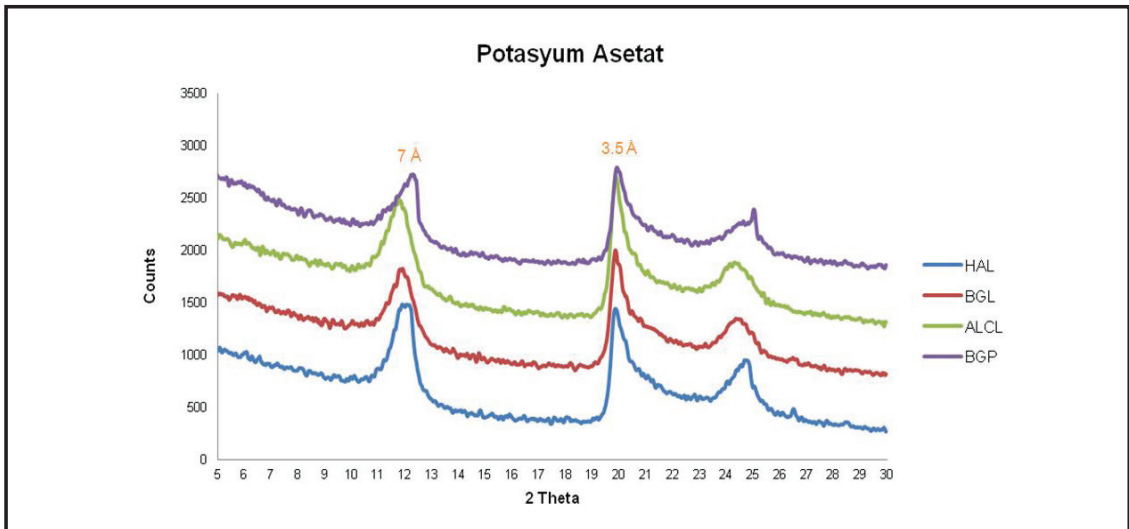
halloysit numunelerinde başarılı olamamış, XRD difraktogramlarında bir değişiklik görülmemiştir. Benzer sonuç potasyum asetat içinde elde edilmiş, bu reaktifinde interkalasyon için etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 11).

Dimetil sülfoksit için elde edilen sonuçlar şekil 12’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, dimetil-sülfoksit kısmen de olsa halloysitin katmanlarının arasına girmekte ve katmanlar arası mesafeyi arttırmaktadır. Bu reaktif ile yapılacak interkalasyon deneyinden tam verim alınabilmesi için 1 saat’ten daha fazla bir süre beklemek gerektiği anlaşılmıştır. Spreylemeden sonra 3 saat beklenince halloysitlerin (7 Å) halloysit/dimetil sülfoksit interkale kompleksi oluşturdukları görülmüştür. 7 Å yapı BGL ve ALCL numunelerinde tamamen yok olmakta, BGP ve HAL numunelerinde

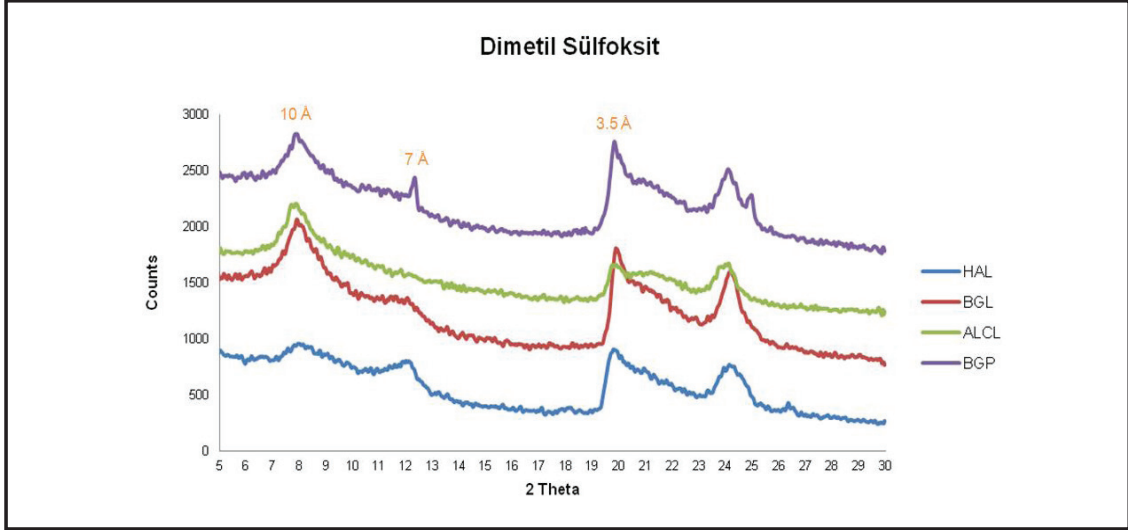
ise kısmi olarak durmaktadır. Bunun nedeni bu numunelerde dimetil sülfoksit muamelesinden sonra daha fazla bekleme yapılmasının gerekliliği olabilir.

Şekil 13’te formamid interkalasyon deney sonuçları görülmektedir. Numunelerde bulunan dehidrat halloysitlerin tamamında halloysit/formamid interkalasyonunun gerçekleştiği, başka bir deyişle 7 Å piklerinin yok olup, tekrar 10 Å piklerinin oluştuğu bulunmuştur. Bu sonuç, interkalasyon için kullanılan reaktifler arasında en etkilisinin formamid olduğunu göstermektedir.

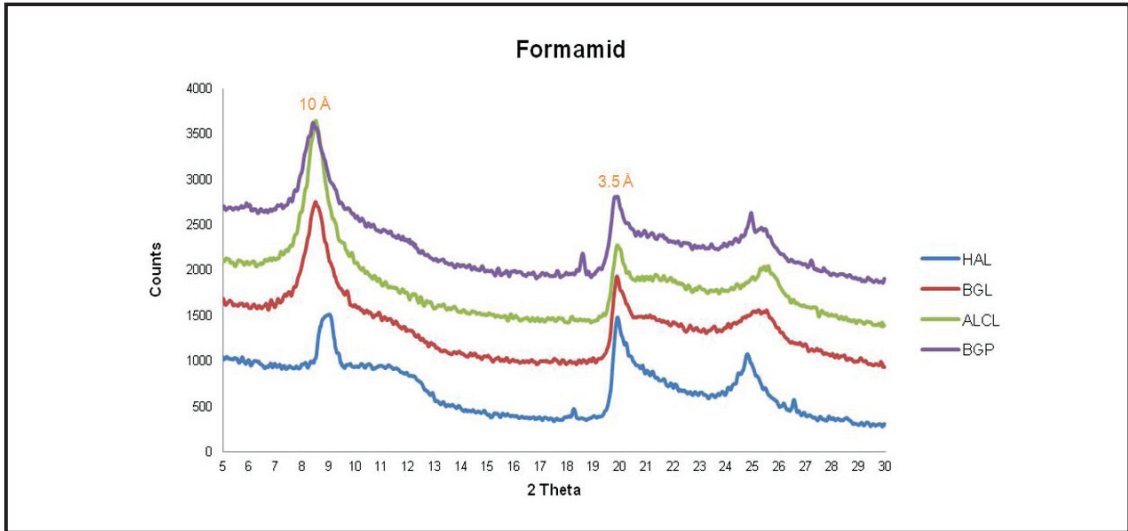
Bir diğer sonuç ise 7 Å civarındaki yansımaların hepsinin 10 Å civarına ilerlemesinin; deneylerde kullanılan HAL, BGL, ALCL ve BGP kodlu örneklerin tamamen 7 Å ve 10 Å yapıdaki halloysitler içerdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 11- Potasyum asetat ile muamele edilmiş 7 Å yapılı halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.



Şekil 12- Dimetil sülfoksit ile muamele edilmiş 7 Å yapı halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.



Şekil 13- Formamid ile muamele edilmiş 7 Å yapı halloysit numunelerinin XRD analiz difraktogramları.

Tartışma ve Sonuçlar

Kuzeybatı Anadolu Bölgesinden alınan numuneler üzerinde yapılan ısı işlem testleri, halloysit 10 Å yapıların 7 Å yapıya dönüşmeleri için 50°C ve üstü sıcaklıklara maruz kalmaları gerektiğini göstermiştir. Bu dönüşüm 70°C sıcaklıkta tamamen bitmiş olmaktadır. Bölgedeki yataklardan çıkarılarak depolanacak halloysit minerallerinin oda koşulları altında saklanması durumunda (50°C altındaki sıcaklıklarda) ve çok düşük olmayan bağıl nem oranlarında hidrat halloysitlerin tabakalar arası sularını koruyabilecekleri beklenmelidir.

Hidrat yapıdan dehidrat yapıya dönüşüm işlemi doğal koşullarda geri-dönüşümsüzdür. Yani 50°C

ve üstü sıcaklıklarda suyunu kaybeden halloysit mineralleri ortamda bulunan nem veya diğer su kaynaklarından kaybettikleri bu atomik suyu tekrar bünyelerine geri alamamaktadır.

Kil minerallerini ayırt etmekte kullanılan etilen-glikol, interkalasyon için halloysit numunelerinde denenmiş fakat başarılı bir sonuç alınmamıştır. Benzeri sonuçlar potasyum-asetat içinde alınmış, herhangi bir interkalasyon etkisi tespit edilememiştir. Dimetil-sülfoksit ve formamid kimyasallarının numuneler üzerine spreyleneşmesi ile başarılı sonuç alınmış, özellikle formamid ile çalışılan tüm numunelerde 7 Å yapıdan 10 Å yapıya tam bir dönüşüm tespit edilmiştir. Bu nedenle literatür bilgileri ile de uyumlu olarak formamid'in Kuzeybatı

Anadolu halloysiti için de etkili bir interkalasyon reaktifi olduğu anlaşılmıştır.

Geliş Tarihi: 02.09.2014

Kabul Tarihi: 15.02.2015

Yayınlanma Tarihi: Haziran 2015

Değınilen Belgeler

- Akçay, A.E., Dönmez, M., Ilgar, A., Duru, M., Pehlivan, Ş. 2008. 1:100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Bandırma H 19 paftası No 103, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*, 26 s. Ankara.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C., 1995. Handbook of Mineralogy, Vol. II. *Silica, Silicates, Mineral Data Publishing*, Tucson, Arizona. (<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/halloysite.pdf>)
- Başara, B., Saklar, S., Ağrılı, H., Kibar, U. 2013. Türkiye Halloysit Ve Kaolenlerinin Mineralojik Tanımlanmasında İnterkalasyon Yönteminin Araştırılması proje sonuç raporu, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 11705. Ankara (yayımlanmamış).
- Christie, A. B., Douch, C. J., Winfeld, B. J., Thompson, B. N., 2000. New Zealand's industrial mineral potential, *Industrial Minerals* July, p.66.
- Christie, T., Thompson, B., Brathwaite, B., 2011, Mineral Commodity Report 20- Clays, <http://www.nzpam.govt.nz/cms/pdf-library/minerals/publications/>
- Churchman, G. J., Aldridge, L. P., Carr, R. M. 1972. The relationship between the hydrated and dehydrated states of an halloysite. *Clays and Clay Minerals* 20, 241-246.
- Churchman, G. J., Carr, R. M. 1973. Dehydration of the washed potassium acetate complex of halloysite. *Clays and Clay Minerals* 21, 423-424.
- Churchman, G. J., Theng, B. K. G. 1984. Interactions of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Minerals* 19, 161-175.
- Churchman, G. J., Whitton, J. S., Claridge, G. G. C., Theng, B. K. G. 1984. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 32, 241-248.
- Churchman, G.J. 1990. Relevance of different intercalation tests for distinguishing halloysite from kaolinite in soils. *Clays and Clay Minerals* 38, 591-599.
- Dönmez, M., Akçay, A.E., Duru, M., Ilgar, A., Pehlivan, Ş. 2008. 1:100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Çanakkale H 17 paftası No 101, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü* 27 s. Ankara.
- Duru, M., Pehlivan, S., Dönmez, M., Ilgar, A., Akçay, A.E. 2007. 1:100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Bandırma H 18 paftası No 102, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü* 50 s. Ankara.
- Duru, M., Pehlivan, Ş., Okay, A.İ., Şentürk, Y. ve Kar, H. 2012. Biga Yarımadası'nın Tersiyer Öncesi Jeolojisi, s.7-74, Biga Yarımadası'nın Genel ve Ekonomik Jeolojisi, Editörler: Erdoğan Yüzer, Gürkan Tunay, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Özel Yayın Serisi* No: 28, Ankara.
- Ece, Ö. İ., Schroeder, P. A. 2007. Clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the Turplu area-Balıkesir-Turkey. *Clays and Clay Minerals* 55, 1, 18-35.
- Erdoğan, M., Gençoğlu, H. ve Mahmutoğlu, Y., 2012. Biga Yarımadası'nın Endüstriyel Hammade Olanakları, s.273-289, Biga Yarımadası'nın Genel ve Ekonomik Jeolojisi, Editörler: Erdoğan Yüzer, Gürkan Tunay, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Özel Yayın Serisi* No: 28, Ankara
- Harrison, J.L., Greenberg, S.S., 1962. Dehydration of fully hydrated halloysite from Lawrence County, Indiana., 9th National Conference on *Clays and Clay Minerals* 374-377.
- Hillier, S., Ryan, P.C. 2002. Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: the 'MacEwan effect'. *Clay Minerals* 37, 487-496
- Horvath, E., Kristof, J., Kurdi, R., Mako, E., Khunova, V. 2011. Study of urea intercalation into halloysite by thermoanalytical and spectroscopic techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 105, 53-59
- Ilgar, A., Demirci, E.S., Demirci, Ö., 2012. Biga Yarımadası Tersiyer İstifinin Stratigrafisi ve Sedimentolojisi, s.75-122, Biga Yarımadası'nın Genel ve Ekonomik Jeolojisi, Editörler: Erdoğan YÜZER, Gürkan TUNAY, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Özel Yayın Serisi* No: 28, Ankara
- Joussein, E., Petit, S., Delvaux, B. 2007. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science*, 35, 17-24.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, G. J., Theng, B. K. G., Righi, D., Delvaux, B. 2005. Halloysite clay minerals-a review. *Clay Minerals* 40, 383-426.
- Joussein, E., Petit, S., Fialips, C.I., Vieillard, P., Righi, D. 2006. Difference in the dehydration-rehydration behavior of halloysites: new evidence and interpretations. *Clays and Clay Minerals* 54,473-485.
- Kirkman, J.H. 1981. Morphology and structure of halloysite in New Zeland tephros, *Clays and Clay Minerals* 29 (1), 1-9.
- Lacin, D. ve Yenyol, M. 2006. An example to the halloysite deposits formed associated with the andesitic pyroclastics: Soğucak halloysite deposit (Yenice-Çanakkale). *İstanbul Üniversitesi Yerbilimleri Dergisi* 19, 1, 27-41.
- Mellouk, S., Cherifi, S., Sassi, M., Marouf-Khelifa, K., Bengueddach, A., Schott, J., Khelifa, A. 2009. Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Applied Clay Science* 44, 230-236.

- Murray, H. H. 2007. Applied Clay Mineralogy- Developments in Clay Science 2. *Elsevier*, 180.
- Nicolini, K. P., Fukamachi, C. R. B., Wypych, F., Mangrich, A. S. 2009. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 474-479.
- Saklar, S., Ağrılı, H., Zimitoğlu, O., Başara, B., Bayrakdar, H. 2011. Türkiye halloysit kaynaklarının değerlendirme olanaklarının araştırılması proje sonuç raporu, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 11467, 122 s. Ankara, (yayımlanmamış).
- Saklar, S., Ağrılı, H., Zimitoğlu, O., Başara, B., ve Kaan, U., 2012. Kuzeybatı Anadolu halloysit/kaolinitlerinin karakterizasyon çalışmaları, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi* 145, 48-61.
- Uygun, A. 1999. KB - Anadolu'da karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı halloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi* 121, 141-151.
- Wada, K. 1961. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *American Mineralogist* 46, 78-91.
- Wills, B.A., Napier-Munn, T.J. 2006. Wills Mineral Processing Technology, 7th Edition, *Elsevier* Amsterdam.