



Maden Tetkik ve Arama Dergisi

<http://dergi.mta.gov.tr>



Orta Anadolu'da Eosen magmatitlerindeki hidrotermal alterasyonun mineralojisi, petrografisi ve kökeni, Sivas-Türkiye

Mineralogy, petrography and origin of hydrothermal alteration in Eocene magmatites in Central Anatolia (Sivas-Turkey)

Zeynel BAŞIBÜYÜK^{a*} ve Hüseyin YALÇIN^b

^aAhi Evran Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Kırşehir, orcid.org/0000-0003-2845-148X

^bCumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Sivas, orcid.org/0000-0001-9539-2817

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:

Bozuşma türleri ve zonları, plütonik, volkanik, XRD, SEM.

ÖZ

Sivas-Türkiye kuzeydoğusundaki Eosen Magmatiklerinde propilitik, fillik/serizitik ve arjilik olarak üç farklı tür hidrotermal bozuşma meydana gelmiştir. Hidrotermal bozuşma Karataş volkanitleri ile Köseadağ syenitinin her ikisini de etkilemiştir. Kil oluşumları, plütonik-volkanik dokanağına paralel volkanikler içerisindeki çember şeklindeki açılma çatlakları ile KD-GB doğrultulu uzanan plütonik ve volkaniklerin her ikisini de kesen iki ana zonda yoğunlaşmaktadır. Yüzeysel ve/veya yüzeysel yakın koşullarda oluşan hipojen ve süperjen hidrotermal bozuşma ürünlerini; neoformasyon ve/veya degradasyon mekanizması ile doğrudan veya çoğunlukla feldispatlardan itibaren gelişen birincil ve ikincil mineraller temsil etmektedir. Hipojen mineraller erken (kaolinit, pirofillit, illit, I-S (illit-smektit), smektit, kuvars ve opal-CT) ve geç evre (barit, cevher mineralleri, alunit, goyazit, jarosit, klorit ve C-S) olmak üzere iki aşamada oluşmuştur. Turmalin ve epidot metasomatik; karbonatlar (kalsit, dolomit, azurit ve malahit) ise süperjen mineraller olarak değerlendirilmiştir. En yaygın mineral parajenezleri arjilik bozuşma zonunda kaolinit + kuvars + götit + goyazit veya alunit ile kaolinit + kuvars + jarosit + feldispat ± götit ve/veya goyazitten, serizitik bozuşma zonunda I-S + kuvars + jarosit ± götit ± feldispat ve I-S + kuvars + feldispat minerallerinden oluşmaktadır. Kaolinit (T) çoğunlukla psödohekzagonal yapraklar, I-S (arjilik bozuşma kökenliler R1, R3; serizitik bozuşma kökenliler 1M_a, 2M₁, 1M ve R3) birbirine paralel demetler oluşturan lif-iğne biçimindedirler.

Geliş Tarihi: 16.11.2017

Kabul Tarihi: 04.02.2018

Keywords:

Alteration zone and type, plutonic, volcanic, XRD, SEM.

ABSTRACT

Three different types of hydrothermal alterations have occurred in the Eocene magmatites of the northern part of Sivas-Turkey which include propylitic phyllic / sericitic and argillic. Hydrothermal alteration affected both Karataş volcanics and Köseadağ syenite. The clay formations are concentrated in two major zones; extending in NE-SW direction and intersecting both plutonic and volcanic rocks with circular opening cracks within the volcanics parallel to the plutonic-volcanic contact. Hypogene and supergene hydrothermal alteration products occurring on surface and/or near surface conditions represent the primary and secondary minerals that develop directly and mostly from feldspars with the mechanisms of neoformation and/or degradation. The hypogene minerals are formed in two stages of early (kaolinite, pyrophyllite, illite, I-S (illite-smectite), smectite, quartz and opal-CT) and late (barite, ore minerals, alunite, goyazite, jarosite, chlorite and C-S). Tourmaline, epidote and carbonates (calcite, dolomite, azurite and malachite) are considered as metasomatic and supergene minerals, respectively. The most common mineral paragenesis are kaolinite + quartz + goethite + goyazite or alunite, kaolinite + quartz + jarosite + feldspar ± goethite and/or goyazite in the argillic alteration zone, I-S + quartz + jarosite ± goethite ± feldspar as well as I-S + quartz + feldspar minerals in the sericitic alteration zone. Kaolinite (T) is mostly in the form of pseudo-hexagonal platies, I-S (R1, R3 as argillic alteration origins, 1M_a, 2M₁, 1M and R3 as sericitic alteration origins) forming fiber-acicular bundles parallel to each other.

* Başvurulacak yazar: Zeynel BAŞIBÜYÜK, zbasibuyuk@ahievran.edu.tr

<http://dx.doi.org/10.19111/bulletinofmre.461255>

MTA Dergisi hem İngilizce hem Türkçe olarak yayımlanmakta olup makalelere yapılacak atıfların İngilizce baskısına yapılması gerekmektedir.

1. Giriş

Magmatik kayalarda meydana gelen hidrotermal alterasyonları önemli kılan, bilimsel anlamlarının yanında, endüstriyel hammadde olarak kullanılabilir olan önemli kil yataklarını da oluşturmaktadır. İnceleme sahasında Karataş volkanitleri ve Köseadağ siyenitinin her ikisini de etkileyen geniş yayımlı farklı hidrotermal alterasyon (propilitik, fillik/serizitik ve arjilik) bölgesi bulunmaktadır. Bunlardan arjilik alterasyon zonu, sanayide geniş bir kullanım alanına sahip endüstriyel bir hammadde olan kaolin oluşumları içerir. Kaolin hidrotermal bozuşmanın yanı sıra, sedimanter oluşumlarda da önemli yataklar oluşturabilmektedir (Murray ve Smith, 1973; Murray, 1988; Murray ve Keller, 1993; Domínguez ve Murray, 1995; 1997; Karakaya vd., 2001; Arslan vd., 2006; Cravero vd., 2010; Yıldız ve Başaran, 2015; Ariana vd., 2016; Ünal Ercan vd., 2016). Türkiye’de hidrotermal alterasyon sonucu oluşan bir çok kaolin yatağı bulunmaktadır (Gençoğlu vd., 1989; Yalçın, 1991; Şener ve Gevrek, 2000; Karakaya-Çelik vd., 2001; Yalçın ve Bozkaya, 2003; Ece ve Nakagawa, 2003; Ece vd., 2003; Ece ve Schroeder, 2007; Ece vd., 2008; Kadir ve Akbulut, 2009; Kadir vd., 2011; Acarlıoğlu vd., 2013; Ece vd., 2013; Kadir ve Erkoyun, 2013; Kadir vd., 2014). İnceleme sahasındaki kaolin oluşumları hidrotermal alterasyon çeşitliliği, tüm kayaç ve kil mineral birliktelikleri açısından sedimanter ve metamorfik ana-kayaçlı diğer oluşumlardan farklılıklar sunmaktadır.

Sivas havzası içerisinde bulunan Eosen magmatiklerinin hidrotermal alterasyon oluşumlarının mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için, Anadolu’nun ve dolayısıyla da inceleme sahasının geçirmiş olduğu jeolojik evrime bakmak gerekir. Çalışma sahasının da içerisinde bulunduğu İç Anadolu bölgesi ofiyolitik kenet kuşakları ile birbirinden ayrılan kıtasal bloklardan oluşmaktadır. Bu tektonik kuşaklar kuzeyden güneye doğru Pontid Kıtası, İnter-Pontid Kenedi, Sakarya Kıtası, Ankara-Yozgat-Erzincan Kenedi (Orta Anadolu Ofiyolitikleri) ve Kırşehir Kıtası (Orta Anadolu Metamorfikleri) olup (Şekil 1); kıtasal bloklar Pan-Afrikan, Hersiniyen ve Kimmerid orojenezleri sonucunda gelişmişler ve bölgenin Neo-Tetis evrimi süresince kıtasal temel olarak kalmışlardır (Tüysüz, 1993).

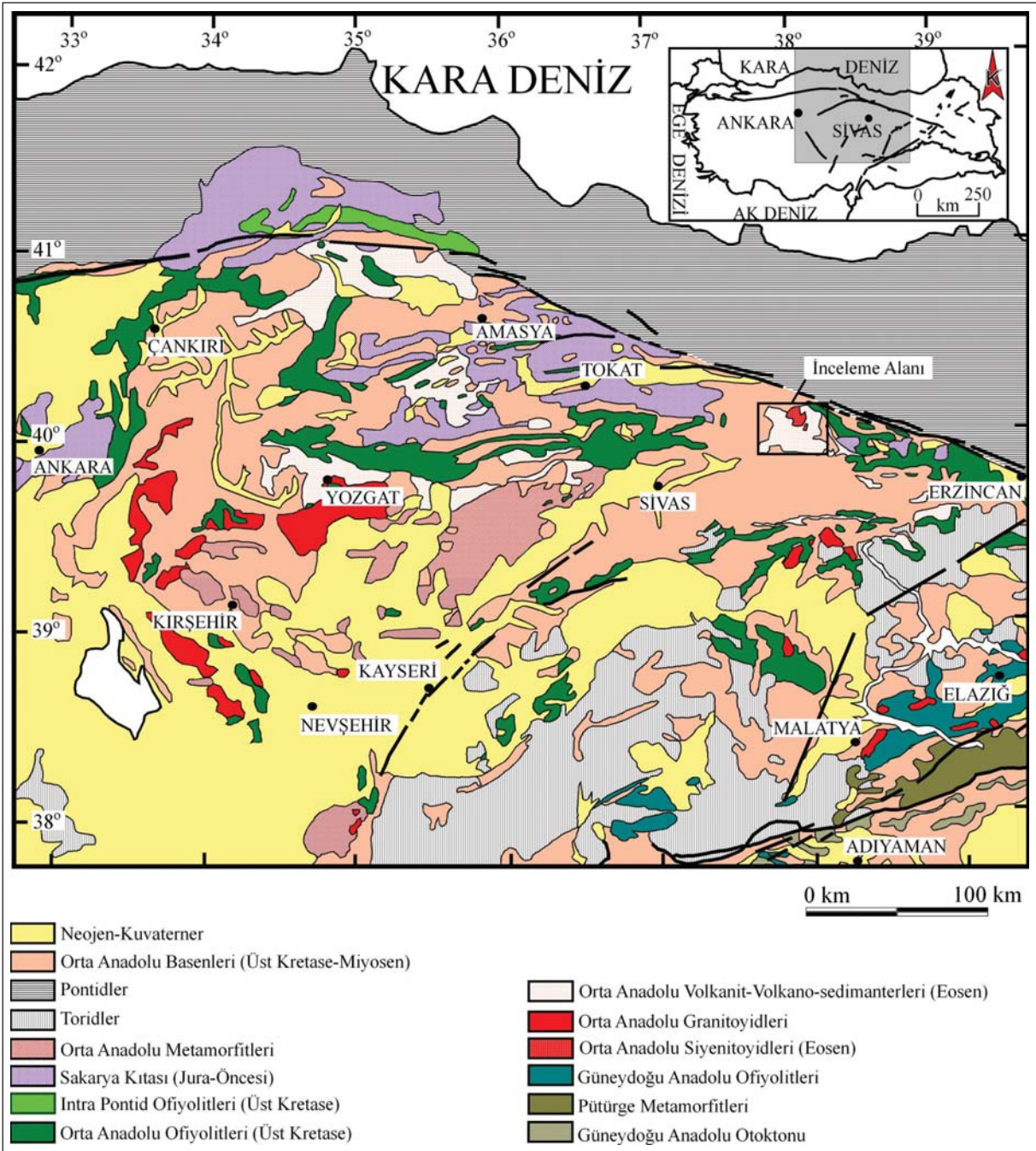
Neo-Tetis Okyanusu bu kıtasal temellerin Liyas’ta iki hat boyunca riftleşmesi ile açılmış, böylece İnter-Pontid ve Ankara-Yozgat-Erzincan Okyanus kolları gelişmiştir (Şengör ve Yılmaz, 1981). Geç Kretase

başında bütün Pontid kuşağı boyunca bir dalma-batma olayı (Şengör ve Yılmaz, 1981); bir başka ifadeyle, Neo-Tetis’in kuzey kolu Pontid kıtası altına dalmaya başlamıştır. Bu dönem içerisinde Anatolid/Torid kıtası üzerine inceleme sahasındaki en yaşlı birim olarak gözlenen Refahiye Karmaşığı’nda içerisinde yer aldığı büyük ofiyolitik naplar yerleşmiştir (Şengör ve Yılmaz, 1981; Gönçüoğlu vd., 1997). Paleosen-Erken Eosen’de Neo-Tetis’in kuzey kolu tamamıyla kapanmış ve kıta-kıta çarpışması (Şengör ve Yılmaz, 1981) meydana gelmiştir.

Kıta-kıta çarpışmasından sonra, astenosfer içerisine dalan soğuk ve yoğunluğu fazla olan okyanusal kabuk aşağı doğru büyük bir güç üretirken, kıtasal kabuk dalmaya karşı direnç göstermiş ve bölgenin (dalan litosfer ile kıtasal kabuk birleşim bölgesi) bir gerilme etkisi meydana gelmiştir (Davies ve Blanckenburg, 1995). Bunun sonucunda gerilmenin etkili olduğu bölgede ince bir açılma oluşmuş ve bu açıklık içerisine astenosfer yükselerek sokulmuş, bu olay okyanusal kabuğun bütünüyle kopmasına kadar devam etmiştir (Kusznir ve Park, 1987; Davies ve Blanckenburg, 1995). Önceki araştırmacılar (Boztaş ve Jonckheere, 2007; Boztaş vd., 2007), inceleme alanı ve yakın çevresinin jeodinamik evrimini açıklarken, bu olayın bölgede gerilme tektoniği oluşturduğu ve kıtasal kabukta horst ve graben oluşumuna neden olduğu, Orta-Geç Eosen’deki basenin bunun sonucunda geliştiğini belirtmektedirler. Orta-Geç Eosen’de bölgede çarpışma ile eş zamanlı ve/veya çarpışma sonrası üst mantodan türeyen ve büyük ölçüde üst kıtasal kabukça kirletilmiş magma karakterine sahip volkanizma (Karataş volkanitleri) ve bunu takiben genişleme rejimi ile ilişkili ve aynı magmatik olaylar dizinine ait Köseadağ siyeniti volkaniklerinin içerisine sıcak-sıcak dokanakla yerleşmiştir. Köseadağ siyenitinin yerleşimi sırasında, hem plütonun kendisinde hem de sokulum yaptığı volkaniklerde yaygın hidrotermal alterasyonlar meydana gelmiştir.

2. Jeoloji

Üst Kretase-Paleosen yaşlı peridotit ve serpantinitleten meydana gelen Refahiye Karmaşığı bölgedeki en yaşlı birimi oluşturmaktadır (Yılmaz vd., 1985). Hidrotermal alterasyonun geliştiği Eosen magmatizması piroklastik ürünler sunan Akıncılar formasyonu ile başlamakta, Karataş volkanitlerine ait bazaltik-trakitik karakterli lav akıntıları ile devam etmekte, sığ derinliklerde ise sıcak-sıcak dokanak ilişkisi ile başlıca alkali feldispat siyenit, kuvarşlı



Şekil 1- İnceleme alanına ait bölgesel jeoloji haritası (Bingöl, 1989; Tüysüz, 1993; Göncüoğlu vd., 1997; Görür vd., 1998).

alkali feldspat siyenit, siyenit ve kuvarslı siyenit ile yer yer monzonitik bileşime sahip Köseadağ siyenitinin sokulum yapması ile sona ermektedir.

Alkali karaktere sahip, büyük ölçüde üst kıtasal kabuksal kirlenmeye uğramış, üst manto malzemesinin fraksiyonel kristalleşmesi ile oluşmuş, çarpışma ile eş zamanlı veya çarpışma sonrası levha içi magmatizmayı temsil eden plütoniklerin yaşı önceki

araştırmacılar tarafından Rb-Sr yaş tayini analizleri sonucunda kuvars siyenit için 42 ± 4 m.a. ve pegmatitik biyotitli siyenit için $37 \pm 2,6$ m.a. olarak bulunmuştur (Kalkancı, 1974, 1978). Köseadağ Siyenitinin tek zirkon $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ yöntemi ile evaporasyon yaşı 52.1 ± 6.4 m.a. olarak belirlenmiştir (Boztuğ vd., 2007). Hidrotermal bozuşma yalnızca Karataş volkanitleri ile Köseadağ siyenitini etkilemiştir. Bozuşmanın yaşı alunit mineralinden itibaren K/Ar radyometrik yaş

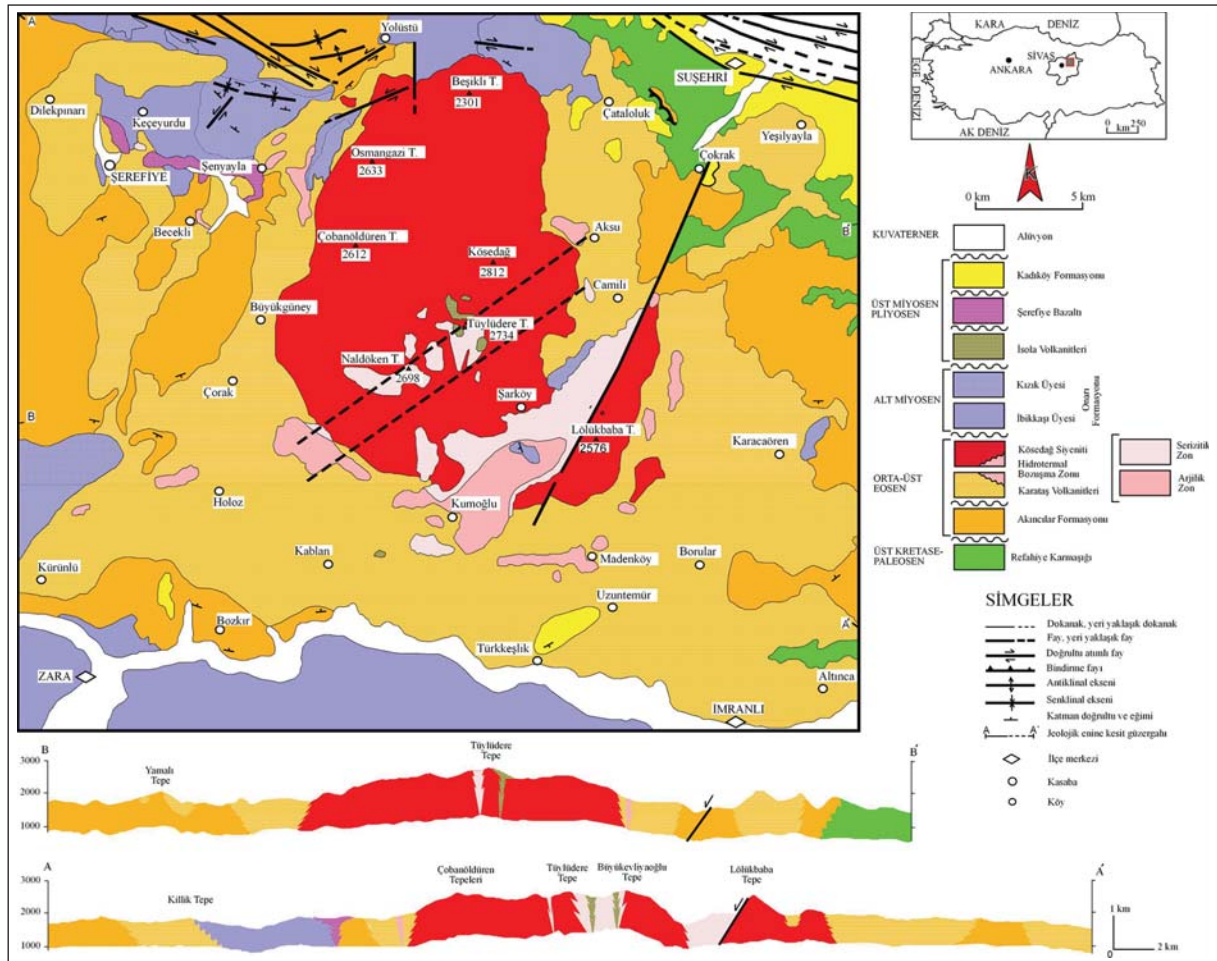
taini ile 38.0 ± 0.9 milyon yıl olarak bulunmuştur (Başbüyük, 2006). Kil oluşumları, plütonik-volkanik dokanağına paralel volkanikler içerisindeki çember şeklindeki açılma çatlakları ile KD-GB doğrultulu uzanan ve plütonik ve volkaniklerin her ikisini de kesen iki ana zonda yoğunlaşmaktadır (Şekil 2). Bozuşma yaşı ve sahalarının durumu, bozuşmanın plütonun sokulumu sırasındaki pegmatitik evrede meydana geldiğini düşündürmektedir. Kösedag siyeni ve Karataş volkanitlerinde propilitik, fillik/serizitik ve arjilik olmak üzere üç tür hidrotermal bozuşma ayırt edilmiştir (Başbüyük vd., 2007). Hidrotermal bozuşma seviyeleri genellikle birkaç km^2 'lik (en fazla $30 km^2$) zonlar halinde gözlenmektedir.

3. Materyal ve Yöntem

İnceleme sahasındaki alterasyonun mineralojisinin belirlenmesi amacı ile arazi çalışmaları sonucu 376 örnek alınmıştır. Kayacı oluşturan bileşenler

ve bunların dokusal özelliklerini belirlemek amacı ile Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü İnce Kesit Laboratuvarı'nda hazırlanan 337 adet örnekten optik mikroskop, bozmuş seviyelerde mineraller arasındaki dokusal ilişkileri ve kil minerallerinin kökenlerini belirlemek için üç örnekten Ankara TPAO laboratuvarında taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılmıştır.

Optik mikroskop (OM) ile incelenemeyecek kadar küçük (submikroskopik) tane boyuna sahip kayaların tüm kayaç mineralojik bileşimlerinin ve kil boyu bileşenlerinin, ayrıca minerallerdeki polimorfik değişimlerin belirlenmesi amacıyla X-ışınları kırınımı çözümlenmeleri (XRD) Rigaku marka DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresinde yapılmıştır (XRD-TK 356, XRD-KF 283 adet). Bu çözümlenmeler ile örneklerin tümkayaç ve kil boyu bileşenleri (<2 μm) tanımlanmış ve yarı nicel yüzdeleri de dış standart yöntemi (Brindley, 1980) esas alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 2- İnceleme alanının jeoloji haritası (Kalkancı, 1974; Yılmaz vd., 1985; Uysal vd., 1995; Başbüyük, 2006).

Saf veya safa yakın kaolinit, illit, klorit ve pirofillit minerallerinin politipi (kaolinit 4, klorit 3, illit 2, pirofillit 1 adet) belirlenmelerinde Bailey (1988) ve Fawcett vd. (1989) tarafından önerilen ayırtman pikler kullanılmıştır. Hidrotermal alterasyonun yaşının belirlenmesi amacı ile arjilik alterasyon zonunda oluşmuş bir adet alunitli örneğin K-Ar yaş tayini incelemesi Kanada'daki Activation Laboratories Ltd. (Actlabs) şirketine yaptırılmıştır.

4. Araştırma ve Bulgular

4.1. Arazi Gözlemleri

4.1.1. Propilitik Bozuşma

Yayılmı çok azdır ve sadece plütonik-volkanik dokanağında volkanikler içerisindeki birkaç metrelik zonda gelişmiştir (Şekil 3a). Plütonik kayalar çok ince tane boyulu holokristalin dokulu pembemsi ten renkli gözlenirken, volkanik kayalar grimsi açık yeşil renkli porfirik dokulu gözlenmektedir.

4.1.2. Serizitik (Fillik) Bozuşma

Bu tür bozuşmalar yaygın olarak Köseadağ siyenitinde, yer yer de Karataş volkanitlerinde gelişmiştir. Volkaniklerdeki yayılımı fazla olmayıp, arjilik bozuşma içerisinde iç içe geçmiş seviyeler olarak gözlenmektedir (Şekil 3b). Bozuşmuş kesimlerin dış görünümü açık yeşilimsi sarımsı renkli, kalınlığı en fazla 10 m'ye kadar ulaşmakta olup; yumuşak ve dağılgandır.

Serizitik bozuşma siyenitlerde çok geniş yayılıma sahiptir. Beyaz-sarı-açık kahverengi görünüşü ile karakteristiktir (Şekil 3c). Siyenitlerdeki serizitik bozuşmalar KD-GB doğrultulu 0.15-1 m arasında değişen kalınlıkta birbiri ile paralel konumlu barit, 0.05-20 cm kalınlığında yer yer birbirini kesen açık gri- siyah renkli turmalin damarları, sıvamalar şeklinde sarımsı kırmızı renkli Fe-oksitli seviyeler ve çatlaklar boyunca gelişmiş turuncu-kırmızı renkli oksitleşme (götit) ve sülfatlaşmalar (jarosit) içermektedir (Şekil 3d).

4.1.3. Arjilik Bozuşma

Bölgedeki en yaygın ve en geniş yayılım sunan bozuşma zonudur. Genellikle volkaniklerde gözlenir (Şekil 3e); siyenitlerde ise çok az olup, serizitik bozuşma zonu içerisinde bulunur. Topografik dağılımları göz önüne alındığında çok net sınırlarla ayrılmamakla birlikte, üst kesimlerde breşik silis

şapka (Şekil 3f) ve demir oksit (Şekil 3g), bu zonun altında ise kaolinitli seviyeler ile temsil edilmektedir. Bunlar içerisinde ise yer yer alunitli ve diğer kil minerallerince (illit, I-S ve smektit) zengin düzeyler iç içe geçmiş zonlar şeklinde bulunmaktadır.

Arazide sarımsı-beyaz renkli görünümü karakteristiktir, bozuşma zonunda egemen olarak bulunan kaolinitler genellikle ilksel kayaçtan ileri gelen bol çatlak ve kırık düzlemleri içermekte, yüzeylerinde ise çok ince sıvamalar halinde Fe-oksitler gözlenmektedir. Porfirik dokulu volkanik kayaçlardan itibaren gelişen arjilik bozuşmada, porfirik doku kaybolmamış, feldispat fenokristalleri beyaz, matriks ise açık kahverengi kaolinit minerallerine dönüşmüştür (Şekil 3h). Bozuşmuş seviyeler içerisinde yer yer köken kayaca ait 1-2 m'lik girintili-çıkıntılı seviye ve/veya yumrular şeklinde bozuşmamış kesimler de bulunmaktadır.

4.2. Optik Mikroskop İncelemeleri

4.2.1. Propilitik Bozuşma

Propilitik bozuşmaya uğramış andezitlerde mikroçatlaklar boyunca ve ince taneli matriksinde epidotlaşmanın ve Fe-oksidasyonu (Şekil 4a-b) ile biyotitleşme, kloritleşme, serizitleşme, opaklaşma (pirit) ve karbonatlaşma türü bozuşmaların geliştiği gözlenmiştir.

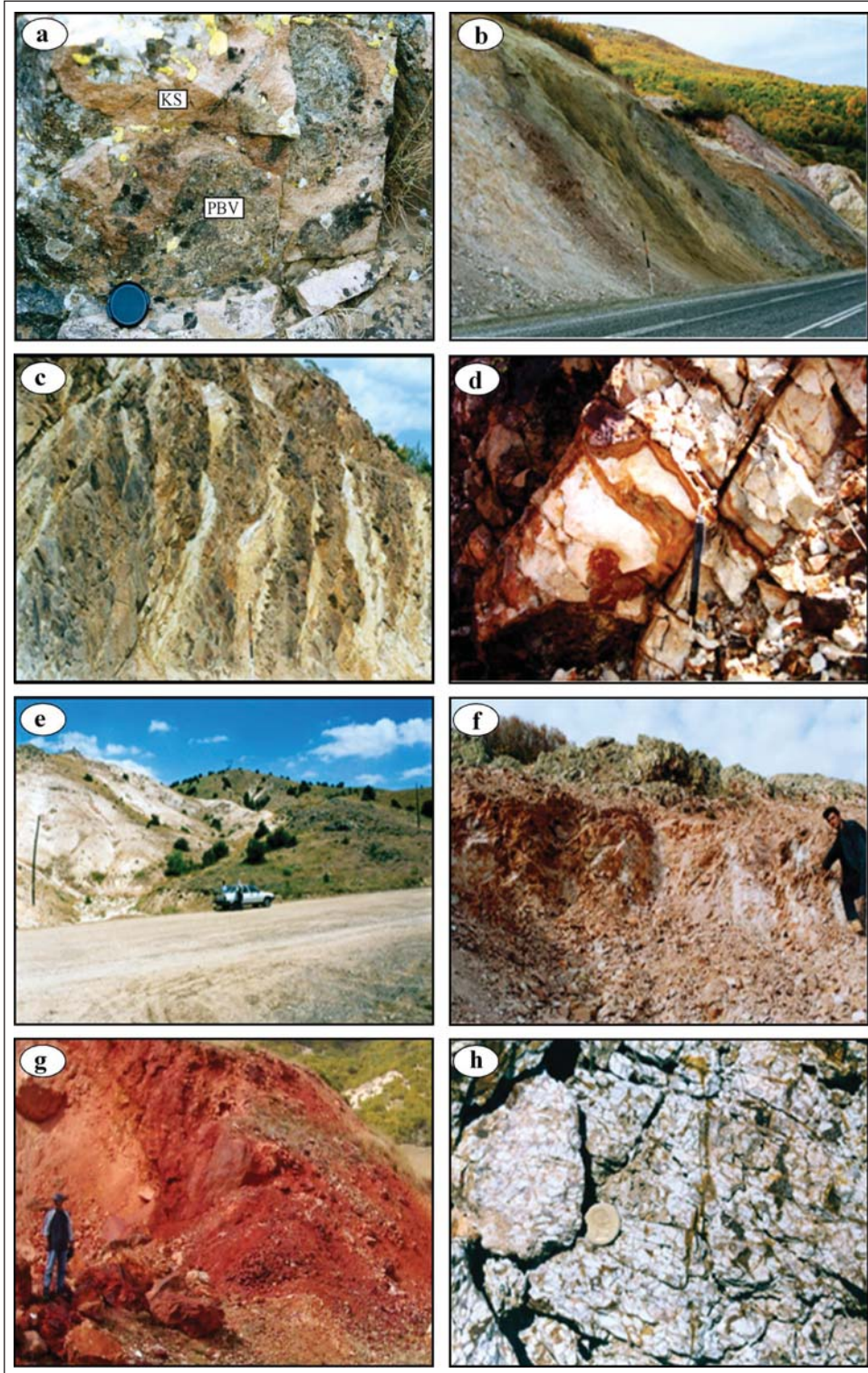
4.2.2. Serizitik (Fillik) Bozuşma

Siyenitlerdeki serizitik bozuşma zonu içerisinde OM incelemeleri sonucunda, iri taneli ve lifsi kalsedonik kuvars, çok ince taneli muskovit (illit, I-S) ile bu minerallere eşlik eden az miktarda barit, turmalin, kaolinit, smektit, klorit, jarosit, götit, pirit ve topaz mineralleri belirlenmiştir.

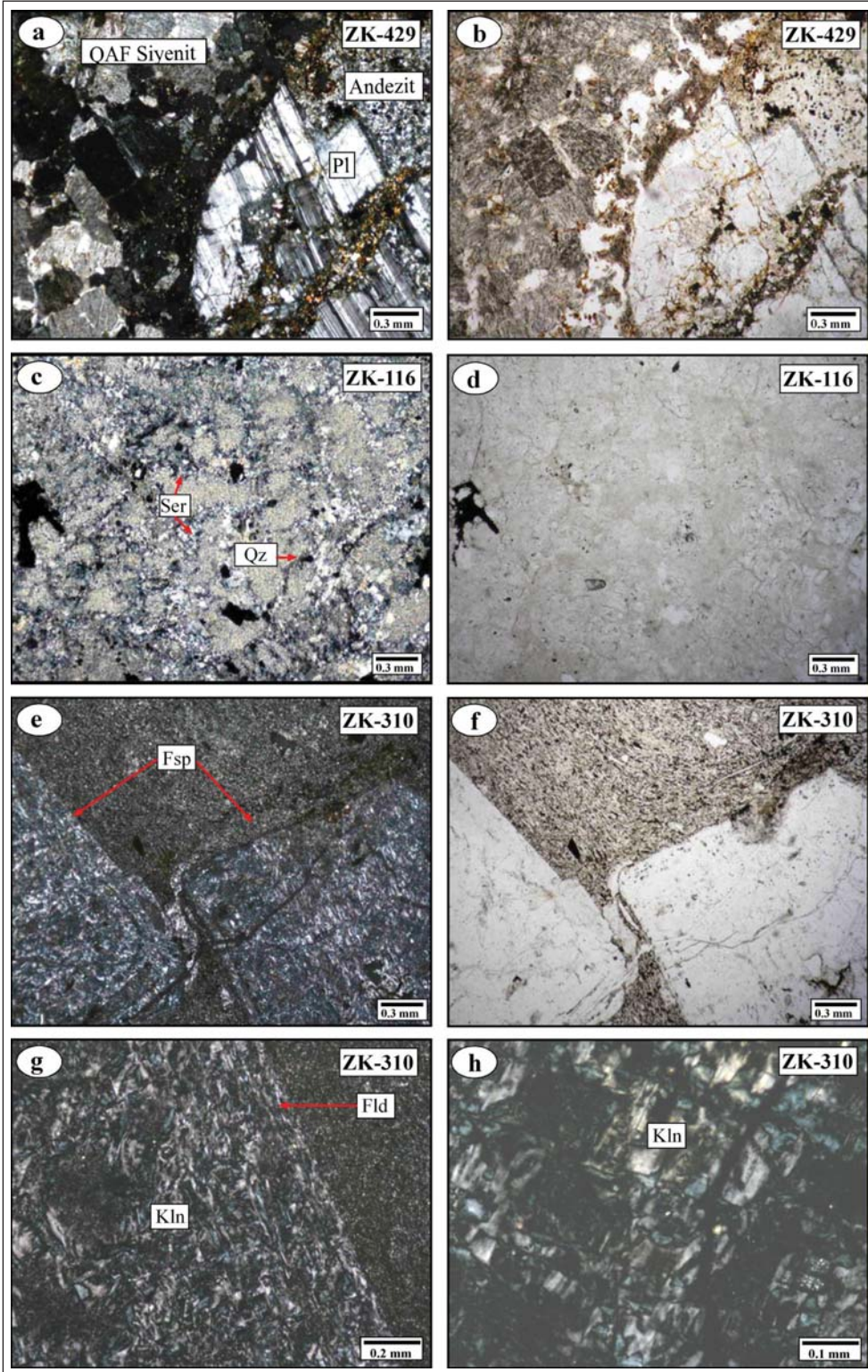
Feldispat minerallerinde bütünüyle serizitleşme (bazen iri taneli ~ 100 µm), killeşme ile yer yer kaolinitleşme ve silisleşme (ince-iri taneli kuvars) gözlenmektedir (Şekil 4c-d). Mafik mineraller ise bütünüyle demir oksidasyonuna uğramış, breşik seviyelerindeki mikroçatlaklar demir oksit oluşumları (hematit, götit) ve kahverengi-yeşilimsi jarositle doldurulmuş biçimde gözlenmektedir.

4.2.3. Arjilik Bozuşma

OM incelemeleri ile bu bozuşma zonu içerisinde iç içe geçmiş seviyeler halinde silisik, alunitik ve oksidik alt zonlar da belirlenmiştir. Bu kesimlerde



Şekil 3- İnceleme sahasındaki farklı hidrotermal bozuşmalara ait arazi görüntüleri, a) Propilitik alterasyonun geliştiği volkanik-plütonik dokanağı (KS=Kösedağ siyeniti, PBV=Propilitik bozuşmalı volkanikler), b) Volkaniklere ait beyaz arjilik ve yeşil-sarı renkli serizitik alterasyon zonları, c) Siyenitlere ait açık kahverengi-sarı renkli serizitik alterasyon zonu, d) Siyenitlere ait serizitik alterasyon zonundaki çatlaklarda gelişen oksitlenme (götit) ve sülfatlaşma (jarosit) türü bozuşmalar, e) Karataş volkanitlerinde gözlenen arjilik alterasyon-volkanik dokanağı, f) Volkaniklerdeki arjilik alterasyonun üst kesimlerinde gözlenen silis şapka, g) Volkaniklerdeki arjilik bozuşma zonundaki sarı-kırmızı renkli Fe-oksidadyonu seviyeleri, h) Volkaniklerdeki kalıntı porfirik dokulu arjilik alterasyon.



Şekil 4- İnceleme sahasındaki propilitik, serizitik/fillik ve arjilik bozuşma zonlarına ait ince kesit görüntüleri (a-c-e=Çift nikol, b-d-f=Tek nikol), a-b) Köseadağ siyeniti-Karataş volkanitleri dokanağında propilitik bozuşmaya uğramış volkanitler içerisinde gelişmiş epidotlaşma ve Fe-oksidasyonu (Pl=Plajiyoklaz QAF=Kuvars alkali feldispat), c-d) Köseadağ siyenitine ait serizitik/fillik bozuşma zonunda feldispatlarda bütünüyle serizitleşme ve ince taneli kuvarslar (Ser=Serizit, Qz=Kuvars), e-f-g-h) Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonunda kalıntı porfirik doku, feldispatlarda ve matrikste bütünüyle kaolinitleşme (Fsp=Feldispat, Kln=Kaolinit).

kaolinite değişen bolluklarda kuvars, götit, goyazit, alunit, hematit, pirit, jarosit, opal-CT, barit ve diğer kil mineralleri de eşlik etmektedir. Bütünüyle bozuşmaya uğramış volkanik kayalarda ilksel porfirik doku tamamen kaybolmamış olup, kalıntı halinde izlenebilmektedir (Şekil 4e-f).

Bütünüyle kaolinitleşme gösteren örneklerde feldispatlar ancak şekillerinden itibaren tanımlanabilmektedir. Ayrıca, matriksteki Fe-oksiasyonuna eşlik eden mikrolitlerin bütünüyle kaolinit minerallerine dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4g). Feldispat fenokristallerinin yerini alan kaolinit yaprakçıkları, optik mikroskopta çift nikolde, birinci dizinin girişim rengi ve biçimleri ile kolayca tanınabilmektedir. Feldispat minerallerinden itibaren gelişen kaolinit mineralleri yer yer 50-100 µm boyutuna ulaşan iri yaprakçıklar halinde üst üste dizilmiş olarak gözlenmektedir (Şekil 4h). Bozuşmuş kesimlerden alınan örneklerin yalnızca 4 tanesinde pirofillit

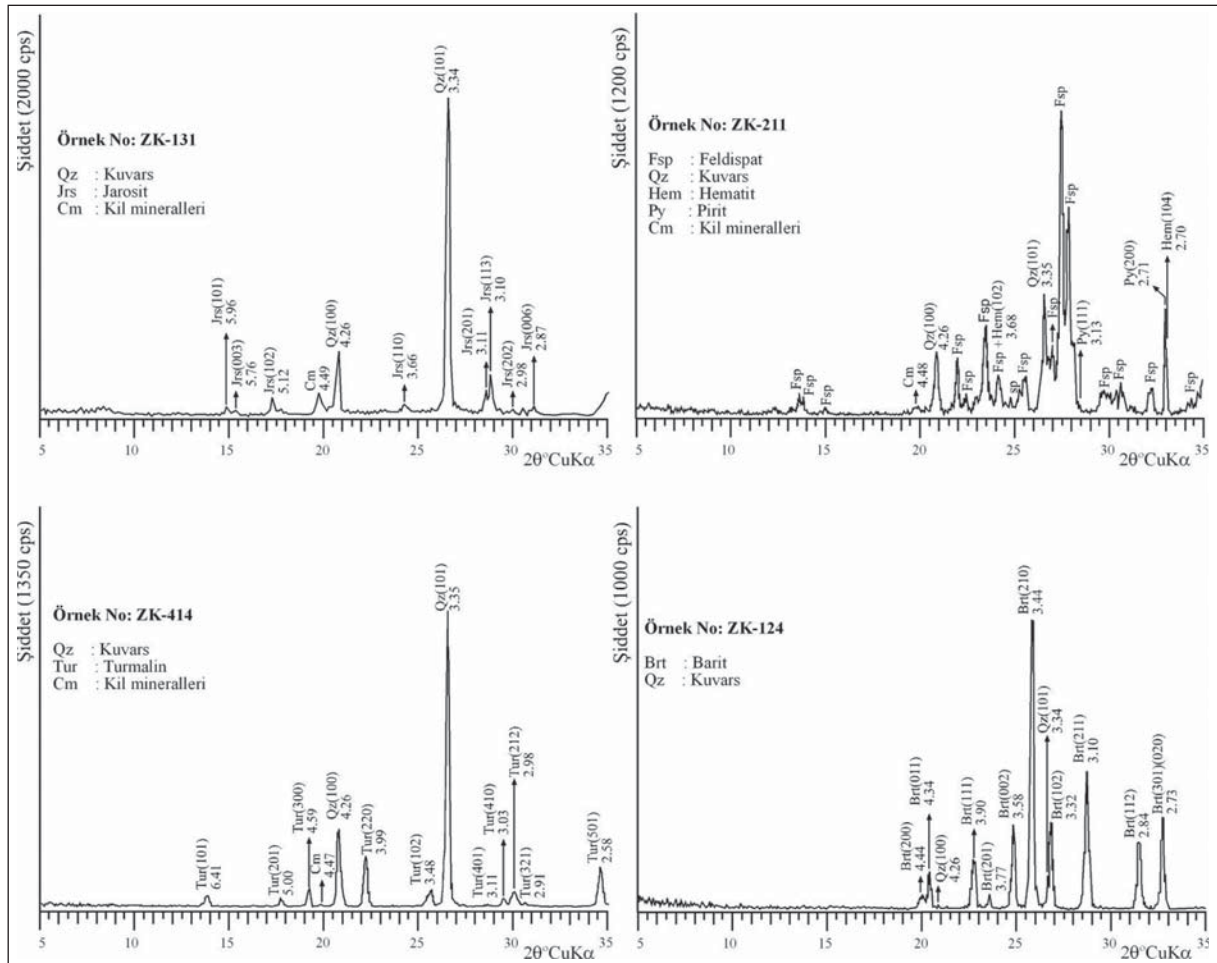
minerali belirlenmiş olup; bunlar genellikle ince taneli ve matriksten itibaren gelişmiştir. Sarımsı-gri girişim renklerine sahip pirofillitlere kaolinit minerallerinden oluşan kümelenmeler eşlik etmektedir.

4.3. XRD İncelemeleri

4.3.1. Serizitik (Fillik) Bozuşma

Bu tür bozuşmaya uğramış plütonik kayalardan alınan örneklerin XRD-TK incelemeleri sonucunda, feldispat, kuvars, kil, biyotit, hematit, jarosit, götit, turmalin, goyazit, hornblend, piroksen, pirit, kalsit, dolomit ve barit minerallerini içerdikleri belirlenmiştir (Şekil 5). Kil minerali içeriği artan örneklerde, kuvars mineralinin miktarı da artmaktadır. En yaygın mineral parajenezlerini kil + kuvars + jarosit ± götit ± feldispat ve kil + kuvars + feldispat oluşturmaktadır.

Serizitik bozuşma zonundaki yaygın kil minerali parajenezini I-S + klorit, illit + I-S + klorit + C-S,



Şekil 5- İnceleme sahasındaki serizitik bozuşma zonlarına ait örneklerin XRD-TK difraktogramları.

saf I-S, I-S + kaolinit ve illit + smektit + kaolinit birliktelikleri oluşturmaktadır (Şekil 6).

Bu bozuşma zonunda en yaygın bulunan kil minerallerinden I-S karışık katmanlısındaki illit veya smektit oranı (Moore ve Reynolds, 1997) 24 örnekte hesaplanmış olup, illit içeriği % 84 ile 95 (smektit içeriği % 5 ile 16) aralığında değişmekte, düzenlenme tipi bütün örneklerde R=3 olarak gözlenmektedir (Başibüyük vd., 2010). Ayrıca, saf ya da safaya yakın 11 adet örneğin $d_{(060)}$ ölçümleri sonucunda I-S minerallerinin dioktahedral bileşime sahip oldukları belirlenmiştir (Çizelge 1).

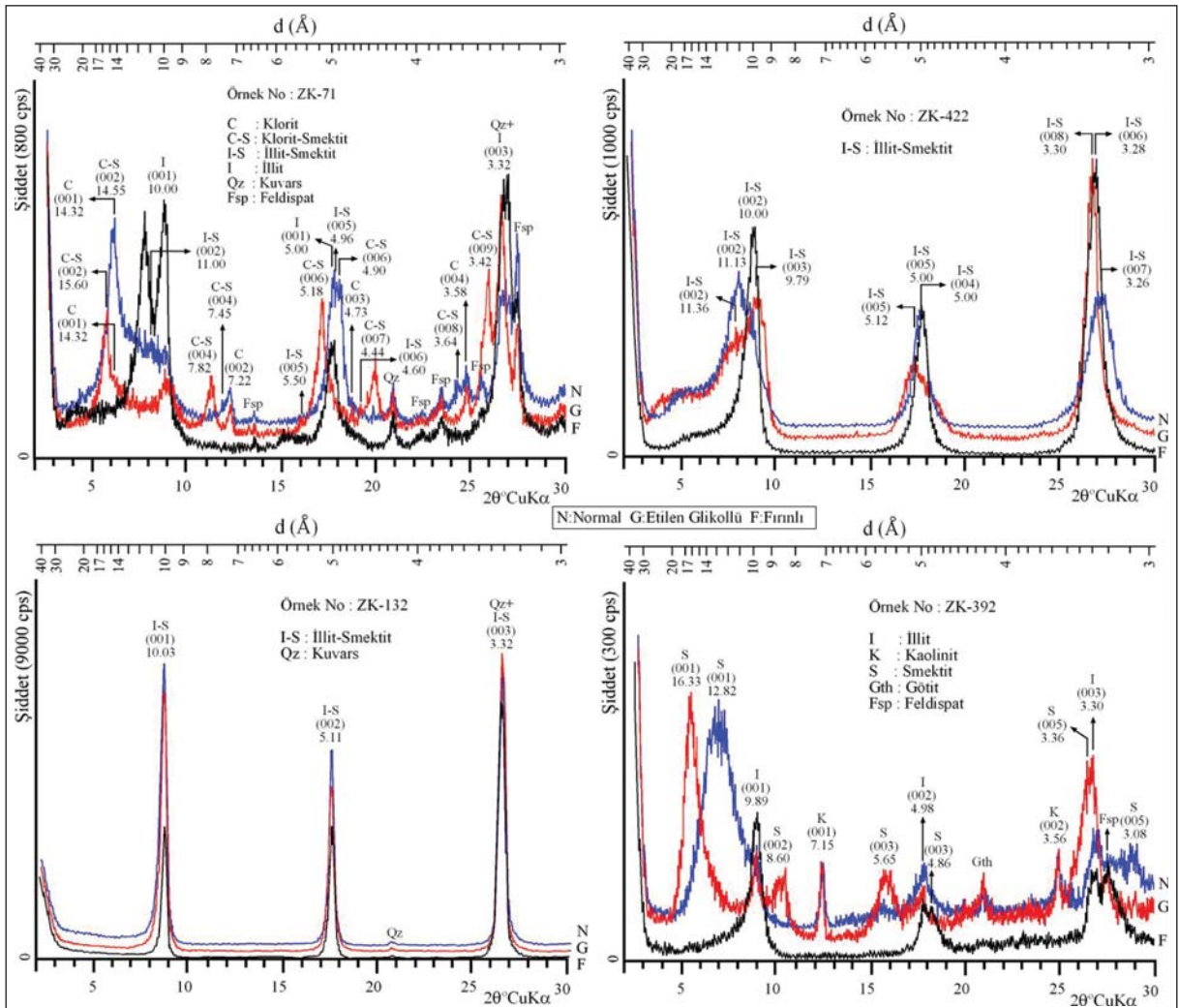
İki adet illit bileşeni yüksek I-S saf örneğinden yapılan politipi incelemesi sonucunda I-S minerallerindeki illitin 1Md+2M1+1M türüne sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 7'de verilen illit politipine

ait XRD difraktogramında 2M1 politipi için d ($^{\circ}$); 3.88, 3.73, 3.49, 3.20, 2.98, 2.86, 2.79 ve 2.58 pikleri; 1M için: 4.34, 3.64, 3.07, 2.91 ve 2.68 pikleri; 1Md için ise 2θ 22-34 arasındaki piklerde gözlenen kabur ayırtmandır.

Bozuşma zonundaki bir smektit ve iki C-S örneğinden yapılan $d_{(060)}$ ölçümü sonucunda sırasıyla dioktahedral ve trioktahedral bileşime sahip oldukları gözlenmiştir (Çizelge 2). C-S mineralindeki, klorit içeriği % 50-52 (smektit içeriği % 48-50) aralığında olup düzenlenme tipi ise R=1 olarak belirlenmiştir.

4.3.2. Arjilik Bozuşma

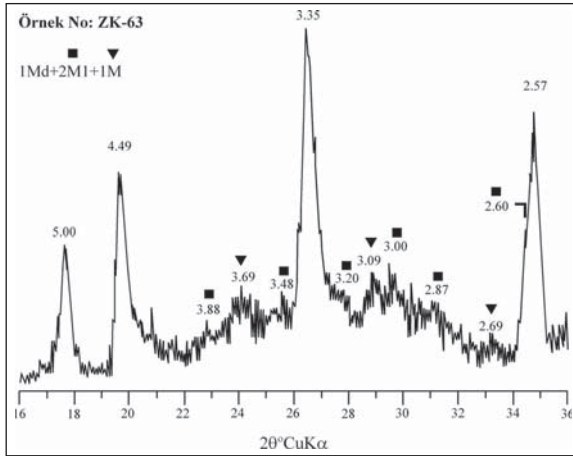
Arjilik bozuşma zonundan alınan örneklerden yapılan XRD-TK incelemeleri sonucunda belirlenen mineraller bolluk sırasına göre kil, kuvars, goyazit,



Şekil 6- İnceleme sahasındaki serizitik/fillik bozuşma zonlarına ait XRD-KF difraktogramları.

Çizelge 1- Kösedag siyenitindeki serizitik bozuşma zonlarındaki I-S minerallerinin $d_{(060)}$ değerleri ile illit veya smektit oranı ve düzenlenme tipi.

Örnek No	$d(060)$ Å	Tanımlama	% I	% S	Düzenlenme tipi
ZK-52	1.498	Dioktahedral	88	12	R=3
ZK-63			93	07	R=3
ZK-64			93	07	R=3
ZK-116	1.495	Dioktahedral	92	08	R=3
ZK-117	1.497	Dioktahedral	86	14	R=3
ZK-118	1.497	Dioktahedral	90	10	R=3
ZK-122	1.497	Dioktahedral	88	12	R=3
ZK-125	1.498	Dioktahedral	84	16	R=3
ZK-126	1.498	Dioktahedral	84	16	R=3
ZK-131	1.497	Dioktahedral	85	15	R=3
ZK-132			93	07	R=3
ZK-133			94	06	R=3
ZK-136	1.498	Dioktahedral	90	10	R=3
ZK-212			92	08	R=3
ZK-334			94	06	R=3
ZK-387			94	06	R=3
ZK-390			94	06	R=3
ZK-394			92	08	R=3
ZK-395			92	08	R=3
ZK-396			92	08	R=3
ZK-397			87	13	R=3
ZK-412			95	05	R=3
ZK-416	1.494	Dioktahedral	84	16	R=3
ZK-422	1.496	Dioktahedral	86	14	R=3



Şekil 7- Serizitik bozuşmuş örneklerdeki illit politiplerinin XRD difraktogramları.

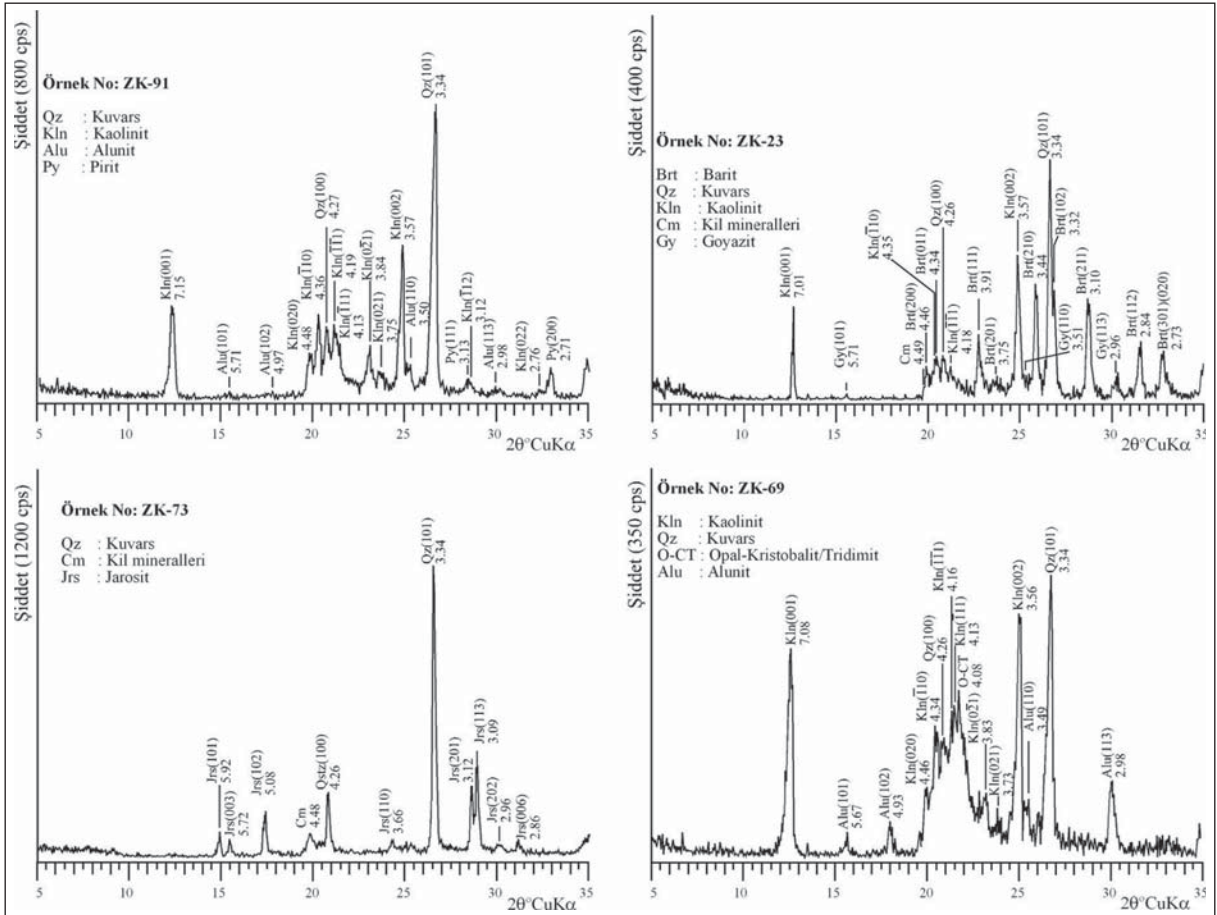
götit, feldispat, alunit, jarosit, hematit, pirit, kalsit, opal-kristobalit/tridimit, biyotit, dolomit, turmalin ve barittir.

En yaygın mineral parajenezlerini kil + kuvars + götit + goyazit, kil + kuvars + alunit + götit ve kil + kuvars + jarosit + feldispat ± götit ve/veya goyazit oluşturmaktadır (Şekil 8). Karbonat mineralleri (kalsit ve dolomit) bozuşma derecesi artıka daha az gözlenmekte, opal-CT ve barit bütünüyle bozuşmaya uğramış kayalarda ve ender olarak bulunmaktadır.

Bozuşma zonundan alınan örneklerden yapılan XRD incelemeleri sonucunda kil fraksiyonunun

Çizelge 2- Kösedag siyenitine ait smektit ve C-S minerallerinin $d_{(060)}$ değerleri ile klorit veya smektit oranı ve düzenlenme tipi.

Örnek No	Kayaç	Mineral	$d_{(060)}$ Å	Tanımlama	% C	% S	Düzenlenme tipi
ZK-392	Bozuşmuş kuvarslı alkali feldispat siyenit	Smektit	1.497	Dioktahedral	0	100	
ZK-57	Kuvarslı alkali feldispat siyenit	C-S	1.543	Trioktahedral	50	50	R=1
ZK-388	Bozuşmuş granit	C-S			52	48	R=1



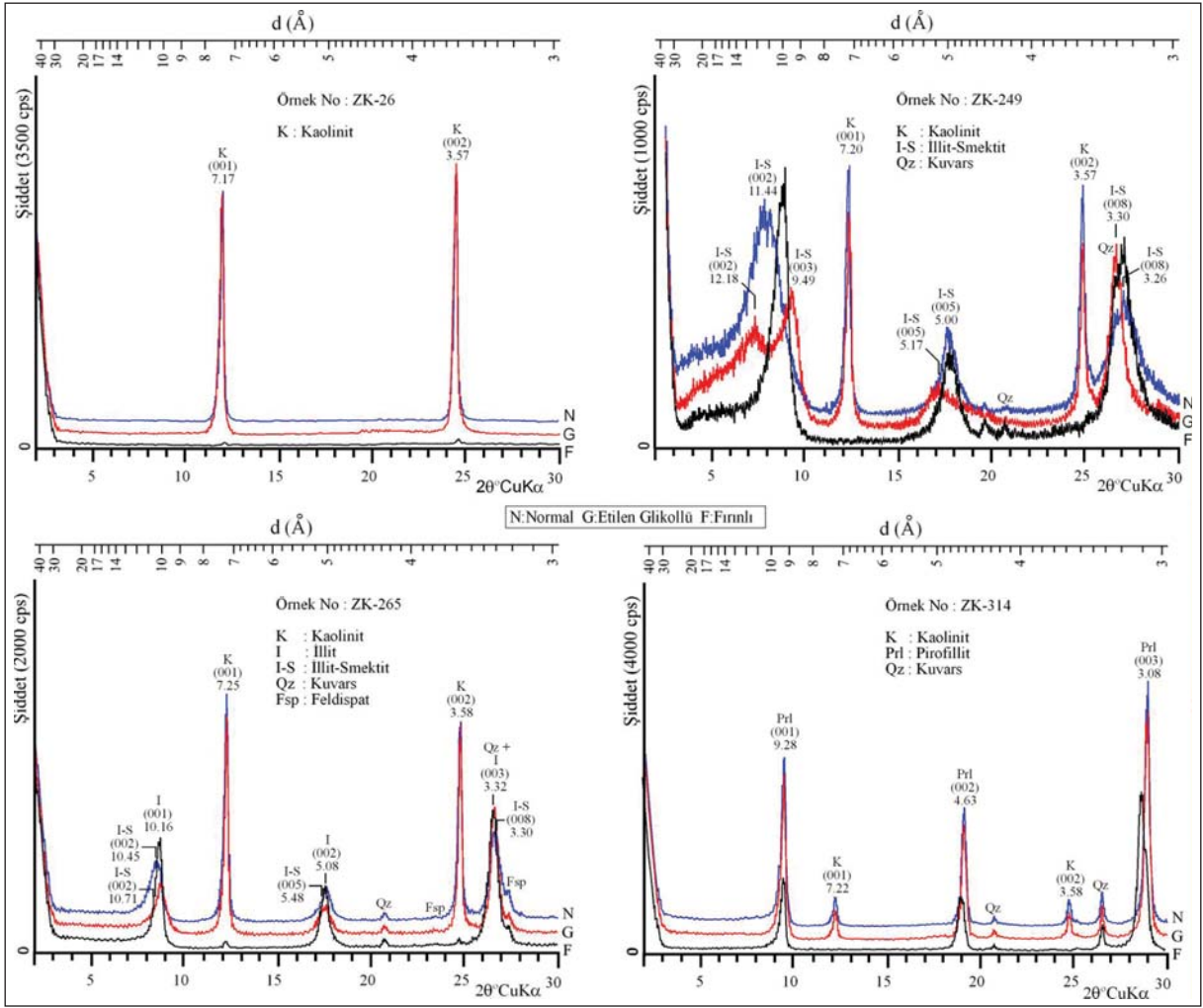
Şekil 8- İnceleme sahasındaki arjilik bozuşma zonlarına ait XRD-TK difraktogramları.

kaolinit, I-S, smektit, illit, C-S, klorit ve pirofillit minerallerinden oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 9). Arjilik bozuşma zonundan alınan örneklerde kaolinit çok yaygın olarak gözlenmekte ve çoğu örnekte kil fraksiyonunu yalnız başına oluşturmakta, buna karşın bozuşmanın az olduğu kayalarda çok yaygın olarak klorit ve C-S mineralleri ortaya çıkmaktadır. Bu bozuşma zonunda sadece bir örnekte C-V minerali gözlenmiştir. Bozuşmuş örneklerindeki en yaygın kil minerali birliktelikleri kaolinit + smektit + I-S ± illit, kaolinit + smektit ve kaolinit + I-S ± illit oluşturmaktadır, beş örnekte kaolinite pirofillit eşlik etmektedir.

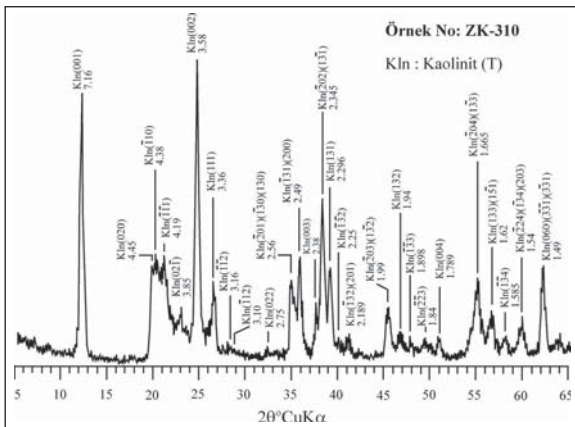
Bozuşma zonundaki en yaygın kil minerali kaolinit, kil ayrılan 218 adet örneğin 197'sinde bulunmakta, 95'inde ise yalnız başına kil fraksiyonunu oluşturmaktadır. Dört adet kaolinit örneğinden yapılan politipi incelemeleri sonucunda hepsinin T (triklinik)-tipi (Collins ve Catlow, 1991) olduğu belirlenmiştir (Şekil 10). Monoklinik-tiplerden (Toraya vd., 1980) farklı olarak T-politipi için ayırtman olan $d(A^\circ)$; 2.75, 2.34, 2.19, 1.99, 1.84 ve 1.54 pikleri saptanmıştır.

7 örneğin yönlenmemiş çekimlerinden itibaren kristalinite ölçümleri yapılmış (Hinckley, 1963), Hinckley Kristalleşme İndis değerleri 1.30-1.0 arasında olan 3 örnek orta, 1.0 den düşük olanlar ise kötü derecede kristalleşme gösteren kaolinitler (Sayın, 1987) olarak belirlenmiştir (Çizelge 3).

Arjilik bozuşma zonunda yaygın gözlenen diğer kil minerali I-S, örneklerin yaklaşık üçte birinde bulunur ve genellikle kaolinit, smektit ve illitle birlikte gözlenir. 6 örnekten yapılan $d_{(060)}$ ölçümleri sonucunda dioktahedral bileşime sahip oldukları belirlenen I-S karışık tabakalısındaki illit veya smektit oranı (Moore ve Reynolds, 1997), 21 bozuşmuş volkanik kayac örneğinde hesaplanmıştır (illit içeriği % 54-91, smektit içeriği % 9-46). Düzenlenme tipi 17 örnekte R=1 ve 4 örnekte R=3 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4). İllitin yüzde oranı R=1 düzenlenme tipine sahip örneklerde % 54-88, R=3 düzenlenme tipine sahip olanlarda ise % 84-91 arasında değişmektedir. Diğer bir ifadeyle, düzenlenme derecesi arttıkça, illit miktarı da artmaktadır.



Şekil 9- İnceleme sahasındaki arjilik bozuşma zonlarına ait XRD-KF difraktogramları.



Şekil 10- Bozuşmuş volkanik kayaların arjilik bozuşma zonundaki kaolinit politipinin XRD difraktogramı.

Bozuşma zonundaki smektitlerin $d_{(060)}$ ölçümleri sonucunda dioktahedral karaktere sahip oldukları ve illit içeriklerinin % 0-7 arasında değiştiği saptanmıştır (Çizelge 5). Bu zondaki C-S karışık tabakalılarının % klorit veya % smektit içeriği (Moore ve Reynolds, 1997), üç örnek üzerinde hesaplanmış, klorit içeriği % 48-59, % smektit içeriği 2θ 41-52 aralığında bulunmuş ve düzenlenme tipi R=1 olarak belirlenmiştir.

İki örnekten yapılan $d_{(060)}$ ölçümleri sonucunda C-S karışık tabakalılarının trioktahedral bileşime sahip oldukları saptanmıştır (Çizelge 6). Bozuşmaya fazla maruz kalmamış andezitlerdeki C-S minerallerinin klorit oranı bozuşmuş olanlara göre daha fazladır.

Çizelge 3- Karataş volkanitlerine ait bozuşmuş örneklerde kaolinit minerallerinin Hinckley Kristalleşme İndis değerleri.

Örnek No	ZK-25	ZK-26	ZK-27	ZK-36	ZK-42/B	ZK-42/C	ZK-310
Hinckley K.İ.D.	1.10	1.22	0.71	0.96	1.15	0.78	0.73

Çizelge 4- Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonlarındaki bozuşmuş örneklerde I-S minerallerinin $d_{(060)}$ değerleri ile illit veya smektit oranı ve düzenlenme tipi.

Örnek No	$d(060)$ Å	Tanımlama	% I	% S	Düzenlenme tipi
ZK-41			61	39	R=1
ZK-50			76	24	R=1
ZK-73			67	33	R=1
ZK-74	1.500	Dioktahedral	84	16	R=3
ZK-75	1.495	Dioktahedral	69	31	R=1
ZK-149	1.494	Dioktahedral	88	12	R=1
ZK-159	1.500	Dioktahedral	84	16	R=3
ZK-161	1.496	Dioktahedral	74	26	R=1
ZK-223			64	36	R=1
ZK-225			67	33	R=1
ZK-227			54	46	R=1
ZK-228			61	39	R=1
ZK-229			74	26	R=1
ZK-233			78	22	R=1
ZK-234			74	26	R=1
ZK-249	1.497	Dioktahedral	74	26	R=1
ZK-258			91	09	R=3
ZK-265			91	09	R=3
ZK-283			76	24	R=1
ZK-322			66	34	R=1
ZK-377			70	30	R=1

Çizelge 5- Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonlarındaki bozuşmuş örneklerdeki smektitlerin $d_{(060)}$ değerleri.

Örnek No	$d(060)$ Å	Tanımlama	% I	% S
ZK-177	1.501	Dioktahedral	7	93
ZK-188	1.500	Dioktahedral	2	98
ZK-297	1.499	Dioktahedral	2	98
ZK-329	1.494	Dioktahedral	0	100
ZK-359	1.491	Dioktahedral	0	100
ZK-410	1.500	Dioktahedral	2	98
ZK-417	1.496	Dioktahedral	0	100

Bozuşma zonunda kloritler en az gözlenen kil minerallerinden biri olup, ancak 9 örnekte bulunmakta ve genellikle az bozuşmuş volkaniklerde gözlenmektedir. Çoğunlukla C-S ve illitle birlikte bulunur. Ancak iki örnekte kaolinit, üç örnekte smektit ve I-S bu minerale eşlik eder. Birimdeki bozuşmuş andezit örneklerine ait kloritlerin XRD verilerinden itibaren hesaplanan (Brown ve Brindley, 1980; Chagnon ve Desjardins, 1991) birim-hücre bileşimleri çizelge 7'de verilmiş ve brusvigit olarak

Çizelge 6- Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonlarındaki C-S minerallerinin $d_{(060)}$ değerleri ile klorit veya smektit oranı ve düzenlenme tipi.

Örnek No	Kayaç	$d(060)$ Å	Tanımlama	% C	% S	Düzenlenme tipi
ZK-82	Andezit	1.538	Trioktahedral	59	41	R=1
ZK-172	Bozuşmuş andezit	1.529	Trioktahedral	48	52	R=1
ZK-383	Bozuşmuş volkanik			52	48	R=1

Çizelge 7- Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonlarındaki kloritlerin (002)/(001) ve (004)/(003) pik şiddet oranları ile talk ve brüst tabakalarındaki oktahedral Fe içerikleri (B&B=Brown ve Brindley, 1980; C&D=Chagnon ve Desjardins, 1991).

Örnek	d (001)	Al ^{IV}	(003)/(001)	002+004/001+003	(002)/(001)	(004)/(003)	Fe ⁺² Talk		Fe ⁺² Brüst		SFe ⁺²			Mg
							B&B	C&D	B&B	C&D	B&B	C&D	Ort.	
ZK-258	14.25	1.04	1.00	2.36	2.68	2.04	2.3	1.3	1.9	1.1	4.2	2.4	3.3	1.66
ZK-259	14.23	1.10	0.86	2.32	2.54	2.07	2.2	1.3	1.9	1.1	4.1	2.4	3.3	1.60

adlandırılmıştır (Foster, 1962), (Şekil 11). Bir örnekten yapılan politipi incelemesi sonucunda kloritin Iİb politipine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 12).

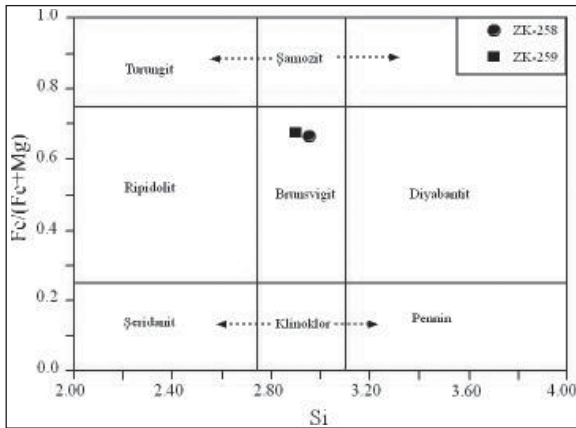
Pirofillit minerali arjilik bozuşma zonunda en az bulunan kil mineralidir. Kaolinit ile birliktelik oluşturmakta ve kil fraksiyonunun üç örnekte % 57-71, iki örnekte % 8-9'unu oluşturmaktadır. Yapılan politipi incelemesi sonucunda (Brindley ve Wardle, 1970), d(A°); 3.76, 3.49, 3.17, 2.95, 2.75, 2.54, 2.34

ve 1.89 piklerinin gözlenmesi ile monoklinik-tipten ayrılarak, 1T_c politipine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 13).

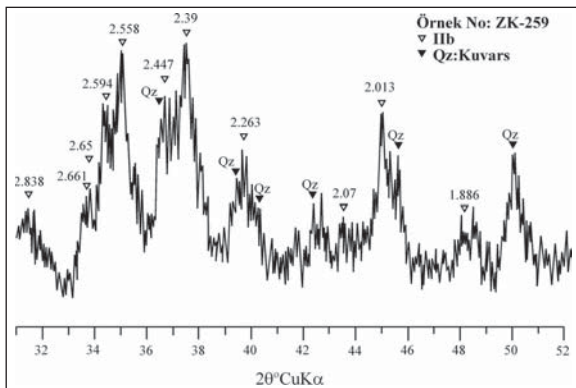
4.4. SEM İncelemeleri

Arjilik bozuşma zonundaki üç örnekten (ZK-169, ZK-314B, ZK-325) enerji saçılımlı spektrometreyi (EDS) de kapsayan taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri yapılmıştır.

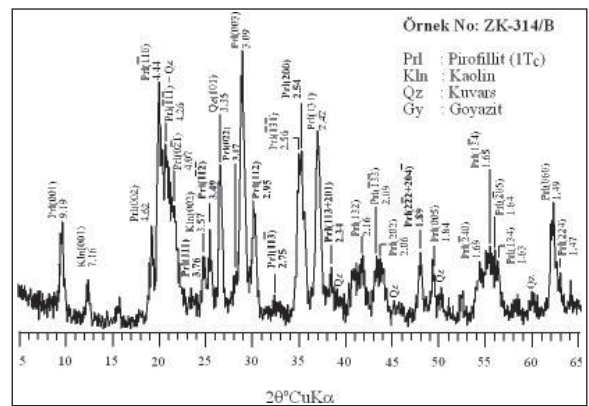
Bozuşmuş bir volkanik kayacık örneğinde (ZK-169) özşekilsiz kaolinit levhalarının yanı sıra, I-S mineralleri görülmektedir (Şekil 14a). Yer yer birbirine paralel demetler oluşturan lifsi-iğnemi I-S mineralleri 1-5 µm uzunluğundadır. Jarositler çoğunlukla tek, ender olarak birleşik kristaller oluşturmaktadır. Yaklaşık eşboyutlu hekzaedre benzer trigonal-romboeder jarositler 1-2 µm büyüklüğündedir (Şekil 14b). Bu örneğin jarosit ve I-S bakımından zengin matriksine ait EDS spektrumları verilere göre, matriksin susuz oksijen bazı üzerinden yarı-nicel kimyasal bileşimi (%) Si 69.48-11.12, K 4.00-9.23 ve Fe 26.52-79.65 arasında değişmektedir. Bu elementler kayacık mineralojik bileşimini, diğer bir ifadeyle büyük ölçüde kuvars, jarosit ve Fe-oksit/hidroksit karışımını yansıtmaktadır.



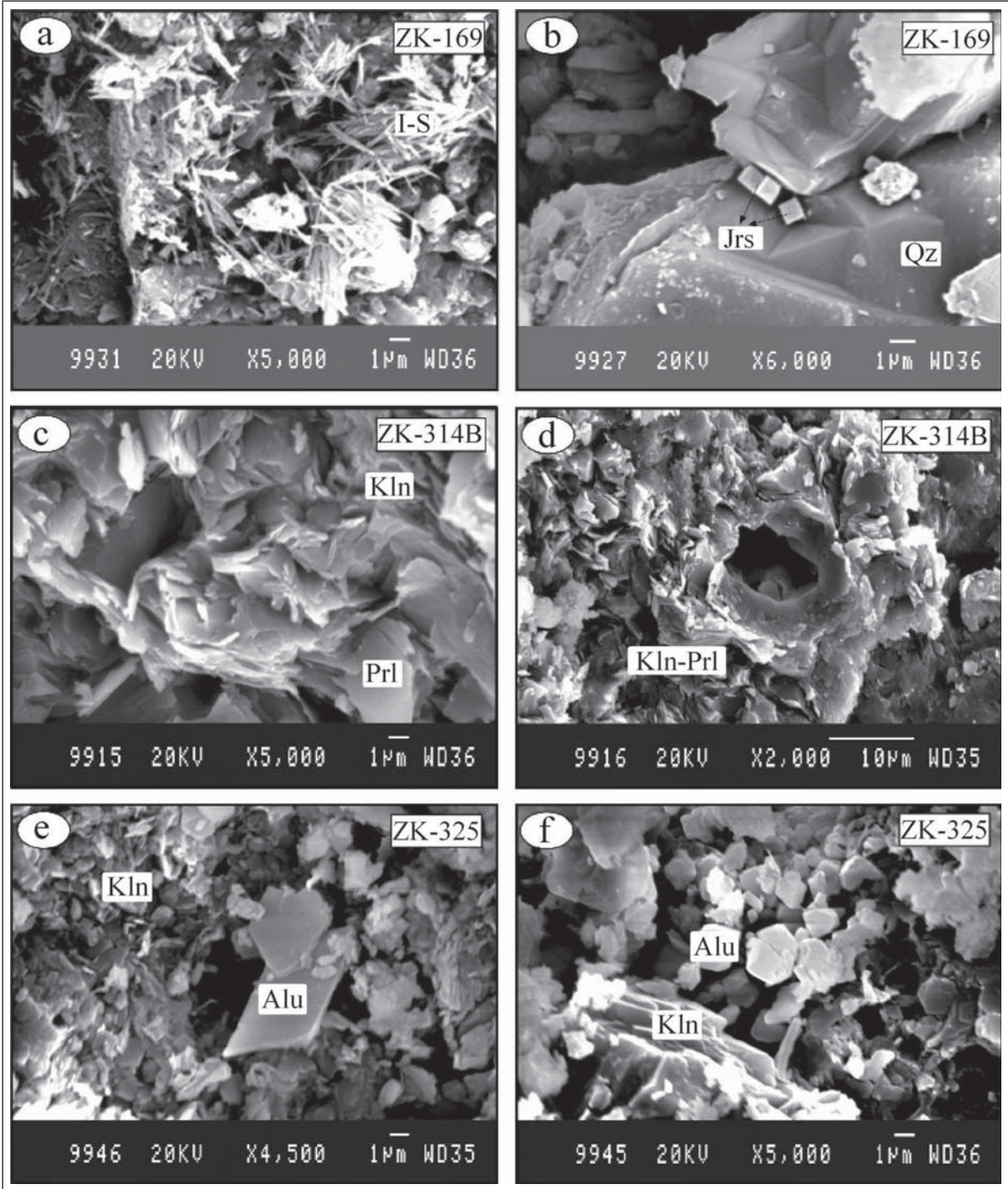
Şekil 11- Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonundaki bozuşmuş andezitlerdeki kloritlerin Si^{IV} ve oktahedral Fe/(Fe+Mg) diyagramındaki konumları (Foster, 1962).



Şekil 12- Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonundaki bozuşmuş volkanik kayacıkta klorit politipinin XRD difraktogramı.



Şekil 13- Karataş volkanitlerine ait arjilik bozuşma zonundaki bozuşmuş volkanik kayacıkta pirofillitin 1T_c politipinin XRD difraktogramı.



Şekil 14- Arjilik bozuşma zonundaki örneklerin SEM mikrofotografarı (Qz=Kuvars, Jrs=Jarosit, Prl=Pirofillit, Kln=Kaolinit, Alu=Alünit), a) Lifsi/iğnemsiz I-S mineralleri, b) Özşekilli kuvars üzerinde jarositler, c) İri pirofillit ve ince kaolinit lamelleri, d) AISi-jelinden itibaren gelişmiş kaolinit-pirofillit yaprakları, e) Zayıf istiflenmeli özşekilli kaolinit ve alunit mineralleri, f) Özşekilli alunit mineralleri.

Kil (pirofillit ve kaolinit), kuvars ve goyazitten oluşan bozuşmuş volkanik örneğinde (ZK-314B) yapılan SEM incelemelerinde, levhamsı pirofillit-kaolinit yaprakları gözlenmektedir (Şekil 14c). Bu mineraller üst üste dizilmiş tipik morfolojilere

sahip olmamakla birlikte; pirofillit daha kalın ve köşeli kenarlara sahip olması, kaolinit ise daha ince ve bükülmüş lamellerden oluşması ile ayırt edilebilmektedir. Pirofillitin kalınlığı yaklaşık 0.2-0.5 µm, uzunluğu 3-5 µm arasında değişmektedir.

Pirofillitin morfolojik özellikleri volkanik malzemenin hidrotermal bozuşmasından oluşan Japonya'daki oluşumlara benzer (Sudo vd., 1981); buna karşın, Pütürge'de (Malatya) distenlerin hidrotermal bozuşmasından oluşan pirofillitlerden daha küçük boyutlu olması ile farklıdır (Bozkaya vd., 2007).

Yuvarlak amorf-jel görünümlü bir malzemeyi kuşatır biçimde pirofillit-kaolinit levhaları da gözlenmiştir (Şekil 14d). Pirofillit ve amorf silisyum-alüminyum malzemesinde yapılan EDS spektrumları, pirofillit mineralinin susuz oksijen bazı üzerinden yarı-nicel kimyasal bileşimi (%) Si 74.23, Al 25.77 olarak belirlenmiştir. Jel malzemesinin kimyasal bileşimi (Si 74.01, Al 25.99) pirofillitinki ile hemen hemen aynıdır. Bu veriler bozuşma sürecinde öncelikle bir alüminyum-silis jelinin geliştiğini, sonra kaolinit ve/veya pirofillitin oluştuğunu gösteren önemli bir göstergedir.

Kuvars, kil (kaolinit), alunit ve goyazit içeren bozuşmuş volkanik örneğinde (ZK-325) ince taneli kaolinit levhaları gözlenmektedir (Şekil 14e). Çoğunlukla eşboyutlu kaolinit levhaları 1-5 µm boyutunda olup, kenarları düzgün değildir. Kaolinit yapraklarının kalınlığı 0.1 µm civarındadır.

Alunitler mikrogözeneklerde hekzaedere benzer romboeder tek ve birleşik kristaller halinde, yaklaşık 2 µm çapında psödo-hekzagonal kaolinit levhaları ile birlikte bulunmaktadır (Şekil 14f). Alunitler 5-10 µm uzunluğunda özşekilli kristaller ile temsil edilmektedir. Bu kayaca ait EDS spektrumları ve yarı-nicel kimyasal çözümlenmeleri sonucunda, susuz oksijen bazı üzerinden kimyasal bileşim (%) kaolinit için Si 61.15 ve Al 38.85 olarak belirlenmiştir. Bağlayıcı malzeme için elde edilen % değerleri (Si 19.92, Al 29.89, S 33.36, K 8.95, P 7.88); silikatlı, sülfatlı ve fosfatlı minerallerin varlığına işaret etmektedir. Kaolinit ve pirofillitin zayıf istiflenme dokusuna sahip olması, sulu Al-silikat minerallerinin yüzey ve/veya yüzeye yakın koşullarda oluştuğunu göstermekte ve literatürde aynı tür kayalardan türeyenlere büyük ölçüde benzerlik göstermektedir (Keller, 1976; Gençoğlu vd., 1989; Yalçın, 1991).

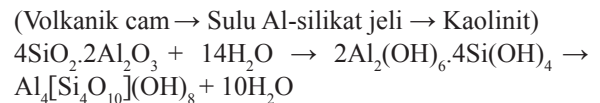
5. Hidrotermal Bozuşma Minerallerinin Oluşumu ve Kökeni

Karataş volkanitleri ve Köseadağ siyeniti içerisindeki serizitik (fillik) ve arjilik bozuşma seviyelerde belirlenen minerallerin oluşumu aşağıda tartışılmıştır:

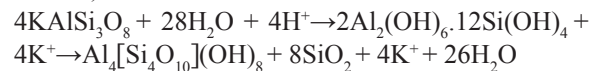
Kaolinit ile inceleme alanında ender olarak bulunan minerallerden pirofillitin oluşumu aşağıdaki gibi tartışılmıştır. İnceleme alanındaki kuvarslarda yapılan sıvı kapanımı incelemeleri sonucu çözeltilerin % 2.8-10.5 NaCl eşdeğeri tuzluluğa ve 182-389 °C arasında değişen homojenleşme sıcaklığına sahip olduğunu belirlemiştir (Efe ve Gökçe, 1999). Pirofillit; Al₂O₃-SiO₂-H₂O sisteminde 275-350 °C de kararlı olan bir mineraldir (Evans ve Guggenheim, 1988). Bununla birlikte, aynı yazarlara göre; CH₄ ve CO₂ gibi diğer bileşenler ile suyun seyreltilmesi durumunda pirofillitin oluşum sıcaklığı daha düşük değerlere inebilmektedir. Ayrıca, silika-aşırı doymuş akışkanlar, 100 °C'ye kadar ulaşan düşük sıcaklıklarda silikatların hidrotermal bozuşması sırasında kaolinit yerine pirofillitin oluşumuna neden olabilmektedir (Hemley vd., 1980; Berman, 1988).

Bu çalışmada hidrotermal bozuşma ve/veya neoformasyon minerallerinden yaygın silika, sülfürlü (alunit, jarosit, pirit) ve arsenikli (goyazit) minerallerin varlığı; akışkanların H₄SiO₄ ve SO₂ bakımından zengin; buna karşın CO₂ bakımından fakir olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca; kaolinitlere diğer kil minerallerinin (illit, I-S, smektit) eşlik etmesi ve pirofillitin yaygın gelişmemesi; inceleme alanındaki magmatiklerin bozuşmasına ve/veya neoformasyon minerallerinin oluşumuna neden olan çözeltilerin sıcaklığının oldukça düşük değerlerde olabileceğini düşündürmektedir.

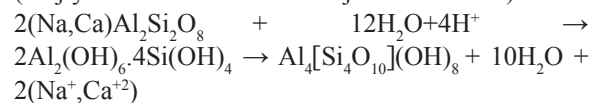
Kaolinit; hem feldispat fenokristalleri/mikrolitlerinden, hem de volkanik camın bozuşması ile oluşmuştur. Bozuşmuş volkanik kayaktan (ZK-314b) çekilen SEM fotoğraflarında ve EDS incelemelerinde alüminyum-silis jelinden itibaren gelişmiş kaolinit-pirofillit yaprakları gözlenmesi; bir ara aşamanın gerçekleştiğini düşündürmektedir (Yalçın ve Bozkaya, 2003):



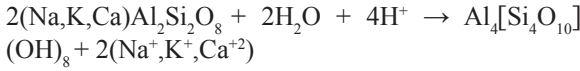
Sanidin/Ortoklaz \rightarrow Sulu Al-silikat jeli \rightarrow Kaolinit + Kuvars)



(Plajiyoklaz \rightarrow Sulu Al-silikat jeli \rightarrow Kaolinit)

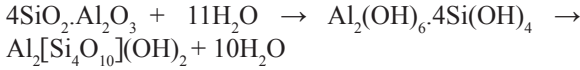


(Feldispat → Kaolinit)

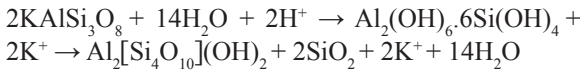


Feldispat minerallerinin kaolinite dönüşmesi sonrasında açığa çıkan fazla silis kalsedonik kuvars ve plajiyoklazlardan açığa çıkan Ca^{+2} ve Na^+ ile sanidin/ortoklazlardan açığa çıkan K^+ diğer kil minerallerinin oluşumunda kullanılmıştır. Sistemdeki Si/Al oranının düşüklüğü kaolinit oluşumuna yol açmış, bu oranın ender olarak yükseldiği durumlarda ancak pirofillit sentezi gerçekleşebilmiştir:

(Volkanik cam → Sulu Al-silikat jeli → Pirofillit)



(Sanidin/Ortoklaz → Sulu Al-silikat jeli → Pirofillit + Kuvars)

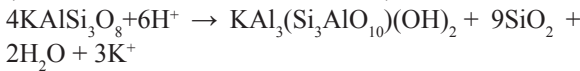


Volkanik camın ve/veya feldispatların bozuşması ile oluşan kaolinitlerin yapısında kullanılmayan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} katyonların illit/muskovit (serisit), I-S ve/veya smektitlerin oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir (Yalçın ve Gümüşer, 2000; Yalçın ve Bozkaya, 2003; Yalçın vd., 2005):

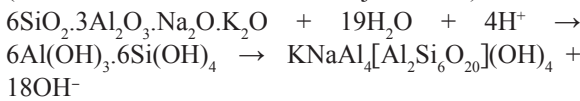
(Volkanik cam → Sulu Al-silikat jeli → İllit/Muskovit)

$$3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{K}^+ \rightarrow \text{KAl}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$$

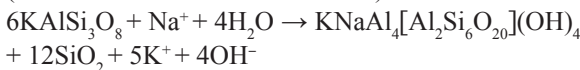
(Sanidin/Ortoklaz → İllit/Muskovit)



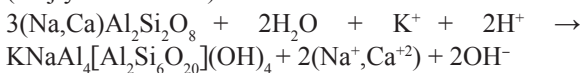
(Volkanik cam → Sulu Al-silikat jeli → I-S)



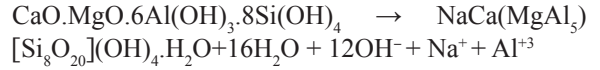
(Sanidin/Ortoklaz → I-S + Kuvars)



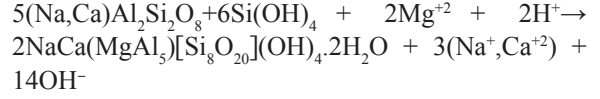
(Plajiyoklaz → I-S)



(Volkanik cam → Sulu CaMgAl-silikat jeli → Smektit)

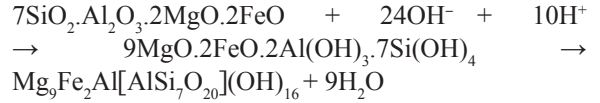


(Plajiyoklaz → Smektit)

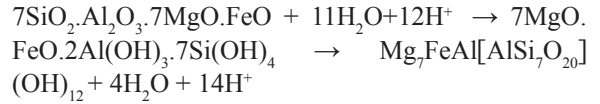


OM incelemeleri, klorit ve C-S mineralinin biyotitlerin ve/veya volkanik camın alterasyonu sonucu geliştiğine işaret etmektedir (Yalçın vd., 2005):

(Volkanik cam → Sulu MgFeAl-silikat jeli → Klorit)

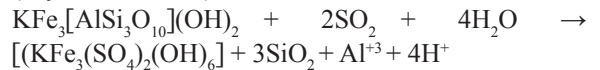


(Volkanik cam → Sulu MgFeAl-silikat jeli → C-S)

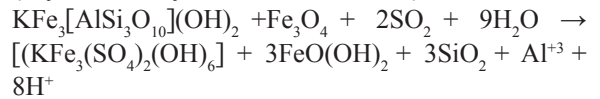


Jarosit arid iklimlerde yüzeysel bozunma koşullarında oluşan ikincil bir mineraldir (Duda ve Rejl, 1990). İnceleme alanında jarosit çoğunlukla götite eşlik etmektedir. Burada Fe-içeren minerallerin (pirit, manyetit vb.) ve/veya biyotitin bozuşmasından itibaren oluşabileceği gibi, SEM incelemelerinden elde edilen veriler çözültiden sentezini de mümkün kılmaktadır. Burada volkanik cam, sanidin/ortoklaz ve/veya biyotitin ayrışmasından açığa çıkan K^+ a da ihtiyaç duyulmakta olup, aşağıdaki gibi formülize edilmiştir (Yalçın ve Bozkaya, 2003; Yalçın vd., 2005):

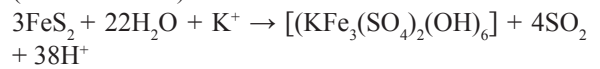
(Biyotit → Jarosit)



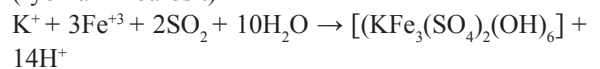
(Biyotit + Manyetit → Jarosit + Götite)



(Pirit → Jarosit)

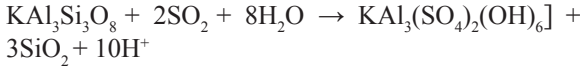


(İyonlar → Jarosit)

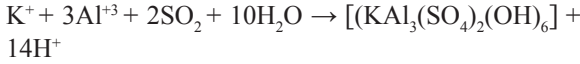


İnceleme alanında gözlenen diğer sülfat minerali alunit olup, jarosite benzer bir oluşum mekanizmasına sahip olduğu ileri sürülebilir. Ancak burada Fe yerine Al'un yapıya girmesi ve bu katyonun kaolinleşme sırasında özellikle sanidinden sağlanması gerekmektedir (Yalçın ve Bozkaya, 2003):

(Sanidin → Alünit + Kuvars)

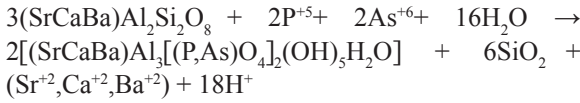


(İyonlar → Alünit)

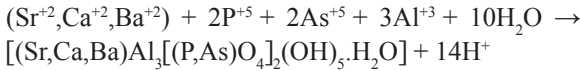


Krandallit grubunun bir üyesi olan goyazit $[(\text{Sr,Ca,Ba})\text{Al}_3[(\text{P,As})\text{O}_{4,2}](\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]$ biçiminde genel bir formüle sahip olup, kaolinitlerle birlikte bulunmaktadır. Bu mineral için jarosit ve alunit benzeri bir oluşum olası görülmektedir:

(Feldispat → Goyazit + Kuvars)

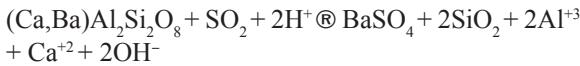


(İyonlar → Goyazit)



Siyenitlerin ve kaolinitlerin çatlaklarında gözlenen baritin neomineralizasyonunda, kaolinleşme sırasında açığa çıkan Ba en önemli kaynağı oluşturmaktadır:

(Feldispat → Barit + Kuvars)



Sonuç olarak, volkanik malzemenin hidrotermal bozuşması ile oluşacak arjilik zondaki kil mineralinin türünü (kaolinit, I-S ve/veya smektit) aşağıdaki parametreler denetlemiştir gözükmektedir (Bohor ve Triplehorn, 1993; Gündoğdu vd., 1996; Yalçın ve Bozkaya, 2003): Hidrotermal çözeltilerin pH'ı (asidik ise kaolinit, ortaç-bazik ise I-S ve smektit), hidrotermal çözeltilerin tuzluluğu ve/veya alkalinitesi (tuzluluk az ise kaolinit, çok ise I-S ve smektit), açık ve kapalı sistemde yıkanma derecesi (ortam açık ise kaolinit, kapalı ise I-S ve smektit), silika doygunluğu (çok ise kaolinit, az ise I-S ve smektit), iyonların (H^+ , H_4SiO_4 , $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ vb.) ve suyun aktivitesi (çok ise kaolinit, az ise I-S ve smektit), volkanik malzemenin çözünme hızı ve miktarı (çok ise kaolinit, az ise I-S ve smektit) ile bileşimi (Fe ve/veya Mg, K, Na ve Ca'ca

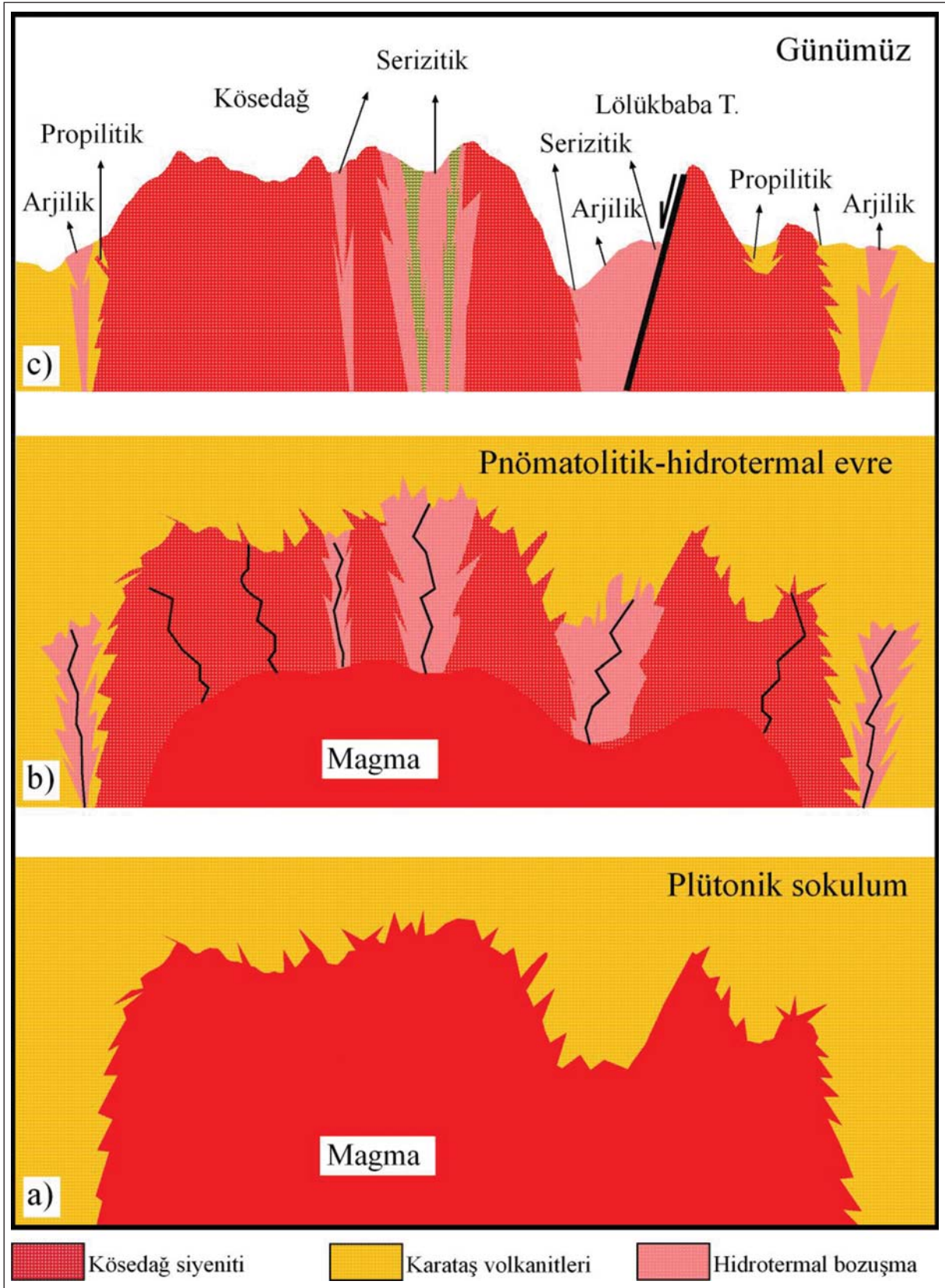
fakir ise kaolinit, zengin ise I-S ve smektit), alkali katyon oranları (Kaolinit için $\text{Na}/\text{K}=0$, smektit için 0.5, I-S için $\text{K}/\text{Na}=1$).

6. Kaolinit Yataklarının Oluşum Modeli

Orta-Üst Eosen yaşlı Akıncılar formasyonunun en alt seviyelerinden itibaren üst kesimlerine doğru aralıklarla yoğunlaşan bir piroklastik malzeme gelişi gözlenmektedir. En üst seviyelerinde ise aglomeratik seviyelerle Karataş volkanitlerine geçmektedir. Bölgede Orta Eosen'den itibaren başlayan bir volkanik faaliyet lav akıntıları biçiminde Eosen sonuna kadar devam etmiştir. Bu volkanikleri oluşturan magma fraksiyonel kristallenmesi sonucu bileşimini farklılaştırmıştır. Karataş volkanitleri henüz tamamen soğumadan sıcak sıcak dokanakla siyenitler sığ derinliklere kadar yükselerek yerleşmiştir (Şekil 15a).

Katılşan siyenit ve etrafındaki volkaniklerde, plütunun içerisindeki uçucu bileşenlerin basıncının artması ile kırık ve çatlaklar oluşmuş ve bu zayıf zonlar boyunca hidrotermal çözeltilerin magmatiklerle etkileşimi sonucu bozuşma zonlarını oluşturmuştur (Şekil 15b-c). Arazi gözlemleri sonucunda hidrotermal bozuşma türlerine ait kesin bir zonlanma ayrımı gözlenmemiş de, ana bozuşma zonunda (Kumoğlu Köyü) bozuşmamış siyenitlerden itibaren, serizitik ve arjilik + serizitik bozuşmalı siyenitler; arjilik + serizitik ve arjilik bozuşmalı volkanikler izlenebilmektedir. Volkaniklerde siyenitlere göre, arjilik bozuşma zonları daha geniş yayımlı ve hidrotermal bozuşma türlerinin de farklı olmasının nedeni; volkaniklerin siyenitlere göre daha ince taneli olmalarından (hamurdaki volkan camı ve mikrolitler) dolayı hidrotermal akışkanlar ile daha hızlı etkileşime girmesidir.

Bu bozuşma zonları plütomatikleri çevreleyen volkaniklerde ve plütonu keser durumdaki KD-GB doğrultulu iki ana zonda yoğunlaşmaktadır. Ana bozuşma zonlarında arjilik, serizitik ve propilitik ile Fe-Pb-Zn ± Cu ± Mo-cevher mineralleri gelişmiştir (Efe ve Gökçe, 1999). Minerallerin oluştuğu ortam ve mekanizma gözönüne alınarak, iki farklı köken ileri sürülebilir (Esquevin, 1956; Millot, 1970). Birincisi; hidrotermal neoformasyon (çözeltilerden doğrudan oluşum), diğeri ise hidrotermal degradasyondur (daha önce oluşmuş minerallerin katı-katı fazdaki negatif dönüşümleri). Minerallerin evriminde mekanizmalar arasındaki sınırlar kesin olmayıp, degradasyondan sonra neoformasyon mekanizması da gelişebilmektedir. Bu sınıflandırma esas alındığında;



Şekil 15- Köseadağ siyeniti ve volkaniklerinde gelişen hidrotermal alterasyon evrim modeli, a) Köseadağ plütununun sığ derinliklere kadar yükselip Karataş volkanitleri içerisine sokulumu, b) Hidrotermal evre, c) Günümüzde magmatikler ile bozuşma ürünlerinin konumları.

magmatiklerde gelişen hidrotermal minerallerden turmalin, barit, cevher mineralleri, kuvars, opal-CT, alunit, goyazit, jarosit, kalsit, dolomit, azurit ve malahit neoformasyon; klorit ve C-S degradasyon; epidot, kaolinit, pirofillit, illit, I-S ve smektit hem neoformasyon hem de degradasyon mekanizması ile oluşmuşlardır. Sadece ortam dikkate alındığında, bu minerallerin ikincil; mekanizma düşünüldüğünde, neoformasyon minerallerinin birincil, degradasyon minerallerinin ise ikincil olduğu belirtilebilir.

Hidrotermal bozuşma türlerine (hipojen, metasomatizma, süperjen) göre; neoformasyon minerallerinden barit, cevher mineralleri, kuvars, opal-CT, alunit, goyazit, jarosit; degradasyon minerallerinden klorit ve C-S; hem neoformasyon hem de degradasyon mekanizması ile oluşan minerallerden kaolinit, pirofillit, illit, I-S ve smektit hipojendir. Diğer neoformasyon minerallerinden karbonat mineralleri kalsit, dolomit, azurit ve malahit ise süperjendir. Turmalin ve epidotun ise metasomatik mineraller olduğu düşünülmektedir. İnceleme alanındaki hipojen hidrotermal mineraller; mineral birlikteliklerine, dokusal özelliklerine ve makroskopik konumlarına göre erken ve geç evre mineralleri olarak da iki gruba ayrılabilir. Bunlardan kaolinit, pirofillit, illit, I-S, smektit, kuvars ve opal-CT, erken; barit, cevher mineralleri, alunit, goyazit, jarosit, klorit ve C-S geç evre minerallerini temsil etmektedir.

7. Sonuçlar

İnceleme sahasında propilitik, fillik/serizitik ve arjilik türlerde ayırtılan hidrotermal bozuşmaların geliştiği Köseadağ siyeniti ve Karataş volkanitlerinde yapılan litolojik ve mineralojik incelemelerden elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

Üst Kretase-Paleosen yaşlı Refahiye Karışığı serpantinleşmiş ultramafik kayalar; Orta-Üst Eosen yaşlı denizel bölgedeki magmatizmayı Akıncılar formasyonu klastik-volkanoklastik; Orta-Üst Eosen yaşlı Karataş volkanitleri bazaltik trakiandezit-trakiandezit bileşimli volkanikler; Orta-Üst Eosen yaşlı Köseadağ siyeniti kuvarslı alkali feldispat siyenit temsil etmektedir. Akıncılar formasyonunun yaygın volkanosedimanter karakter taşıdığı saptanmış; diğer bir ifadeyle birim bölgedeki volkanizmanın ilk işaretlerini piroklastikler biçiminde yansıtmaktadır. Bölgedeki magmatizmanın kısa süreli aglomera ürünlerini lav akıntıları (Karataş volkanitleri) izlemiş, sonra lavlar bütünüyle soğumadan içerisine sıcak-

sıcak dokanakla sığ derinliklerde plütonikler (Köseadağ siyeniti) sokulum yapmıştır.

Hidrotermal bozuşma yalnızca Orta-Üst Eosen yaşlı Karataş volkanitleri ile Köseadağ siyenitini etkilemiştir. Bozuşmanın yaşı alunit mineralinden yapılan K/Ar radyometrik yaş tayini sonucunda 38.0 ± 0.9 milyon yıl olarak bulunmuştur. Alterasyon zonları, plütonik-volkanik dokanağın paralel volkanikler içerisindeki çember şeklindeki açılma çatlakları ile KD-GB doğrultulu uzanan ve plütonik ve volkaniklerin her ikisini de kesen iki ana zonda yoğunlaşmaktadır. Alterasyonları meydana getiren sistem, Karataş volkanitlerinin henüz tamamen soğumadan sıcak-sıcak dokanakla siyenitin yerleşmesi ile katlaşılan siyenit ve etrafındaki volkaniklerde, plütonun içerisindeki uçucu bileşenlerin basıncının artması sonucunda kırık ve çatlakların oluşması ve bu zayıf zonlar boyunca hidrotermal çözeltilerin magmatiklerle etkileşime girmesidir. Volkanitlerde etrafındaki siyenitlere göre, arjilik bozuşma zonlarının daha geniş yayımlı ve hidrotermal bozuşma türlerinin de farklı olmasının nedeni; volkanitlerin siyenitlere göre daha ince taneli olmalarından (hamurdaki volkan camı ve mikrolitler) kaynaklı, hidrotermal akışkanlar ile daha hızlı etkileşime girmeleridir.

Köseadağ siyeniti ve Karataş volkanitlerinin her ikisinde de kaolinit oluşumları gözlenirse de, işletilebilir nitelikteki kaolinit yatağı oluşumları sadece Karataş volkanitlerindeki arjilik bozuşma zonunda gelişmiş olup; bölgenin kaolinitik endüstriyel hammadde bakımından önemli bir potansiyele sahip olduğu ortaya konulmuştur. Hidrotermal bozuşmuş seviyeler genellikle birkaç km^2 'lik zonlar halinde gözlenmekte, sadece Gemin Beli'nde gözlenen bozuşma sahasının büyüklüğü yaklaşık 30 km^2 yi bulmaktadır. Kaolinit yatakları; keskin sınırlarla ayrılmamakla birlikte, demir oksitli, alunitli ve diğer kil minerallerince (çoğunlukla I-S) zengin seviyeler içermekte olup, üst kesimleri silis bir şapka tarafından örtülmüştür. Hidrotermal bozuşma sonucunda kil minerallerinin yanı sıra, cevher minerali zenginleşmeleri de meydana gelmiştir. Köseadağ siyeniti ve Karataş volkanitlerinin dokanağında ve genellikle plütoniklerin içerisinde egemen bozuşma yönelimine dik yönde KB-GD doğrultulu kırık sistemlerine bağlı damar tipi Pb-Zn yatakları gözlenmektedir. Köseadağ siyeniti içerisinde turmalin-kuvars (birkaç mm ile yaklaşık 20 cm arasında) ve bozuşmuş seviyeler içerisinde barit damarları (0.3-1 m) bulunmaktadır.

Propilitik, fillik/serizitik ve arjilik türlerde ayrıtılan hidrotermal bozuşma sonucu Köseadağ siyeniti ve Karataş volkanitlerinden itibaren fillosilikat/kil mineralleri (kaolinit, illit, smektit, klorit, I-S, C-S ve pirofillit), oksit ve hidroksitler (hematit, götit), sülfürler (galenit, sfalerit, pirit, kalkopirit, molibdenit ve kovellin), karbonatlar (kalsit, dolomit, malahit, azurit), sülfatlar (barit, alunit, jarosit), fosfat (goyazit), kuvars ve opal-CT mineralleri meydana gelmiştir. Arjilik bozuşmanın gözlemlendiği Karataş volkanitlerinde en yaygın hidrotermal mineral parajenezlerini kil + kuvars + götit + goyazit, kil + kuvars + alunit + götit ve kil + kuvars + jarosit + feldispat ± götit ve/veya goyazit oluşturmaktadır.

Arjilik zonda volkanitlerin bozuşması ile oluşmuş kaolinit mineralleri, Hinckley Kristalleşme İndis değerlerine göre orta ve kötü derecede kristalinite değerleri göstermektedir. Volkanik kökenli I-S mineralleri dioktahedral bileşimde olup, illit içerikleri % 54-91 (smektit içerikleri % 9-46) arasında değişmektedir. Smektitler dioktahedral; C-S mineralleri trioktahedral ve % 48-59 klorit (% 41-52 smektit) bileşimindedir. Kaolinit T (triklinik), pirofillit 1T_c ve klorit IIb politipine sahiptir.

Fillik/serizitik zonda Köseadağ siyenitinin bozuşması sonucu oluşan kayalarda en yaygın mineral parajenezlerini kil + kuvars + jarosit ± götit ± feldispat ve kil + kuvars + feldispat oluşturmaktadır. Plütoniklerin bozuşma ürünlerinden I-S minerallerinde illit veya smektit içeriği % 84-95 ve % 5-16 arasında değişmektedir. I-S mineralleri dioktahedral bileşime ve 1Md+2M1+1M politipine sahiptir. Köseadağ siyenitinin bozuşması ile oluşmuş kayalarda trioktahedral bileşime sahip C-S minerallerindeki klorit veya smektit içeriği % 50-52 veya % 48-50 aralığındadır. Smektitler ise dioktahedral bileşimindedir.

Arazi gözlemleri, OM ve SEM incelemeleri; hipojen ve süperjen hidrotermal bozuşma ürünlerinin neoformasyon ve/veya degradasyon mekanizması ile doğrudan veya çoğunlukla feldispatlardan itibaren oluşmuş birincil ve ikincil mineralleri temsil ettiğini göstermektedir. Hipojen mineraller erken (kaolinit, pirofillit, illit, I-S, smektit, kuvars ve opal-CT) ve geç evre (barit, cevher mineralleri, alunit, goyazit, jarosit, klorit ve C-S) olmak üzere iki aşamada oluşmuştur. Turmalin ve epidot metasomatik; karbonatlar (kalsit, dolomit, azurit ve malahit) ise süperjen mineraller olarak değerlendirilmiştir. Diğer bir ifadeyle, tüm bu minerallerin yüzey ve/veya yüzeye yakın koşullarda oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Hidrotermal bozuşmayı oluşturan akışkanlar % 2.8-10.5 NaCl eşdeğeri tuzluluğa ve 182-389 °C arasında değişen homojenleşme sıcaklığa sahiptir. Hidrotermal bozuşma ve/veya neoformasyon minerallerinden yaygın silika, sülfürlü (alunit, jarosit, pirit) ve arsenikli (goyazit) minerallerin varlığı; çözeltilerin H₄SiO₄ ve SO₂ bakımından zengin, buna karşın CO₂ bakımından fakir olduğunu göstermektedir. Ayrıca kaolinitlere diğer kil minerallerinin (illit, I-S, smektit) eşlik etmesi, pirofillitin yaygın gelişmemesi, inceleme alanındaki magmatiklerin bozuşmasına ve/veya neoformasyon minerallerinin oluşumuna neden olan çözeltilerin, sıcaklığının oldukça düşük değerlerde olabileceğini düşündürmektedir. SEM fotoğraflarında ve EDS incelemelerinde alüminyum-silis jelinden itibaren gelişmiş kaolinit-pirofillit yapıları gözlenmesi; bir ara aşamanın gerçekleştiğini göstermektedir.

Hidrotermal bozuşma sonucu volkanik cam ve/veya feldispatlardan itibaren oluşan kaolinitlerin yapısında kullanılan Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² ve Fe⁺² kanyonları, illit/muskovit, I-S ve/veya smektitlerin gibi diğer kil minerallerinin oluşmasına yol açmıştır. Sistemdeki Si/Al oranının düşüklüğü kaolinit oluşumunu, bu oranın ender olarak yükseldiği durumlarda ise pirofillit sentezini meydana getirmiştir. İnceleme alanında jarosit çoğunlukla götite eşlik etmektedir. Bu mineralin Fe-içeren minerallerin (pirit, manyetit vb.) ve/veya biyotitin bozuşmasından itibaren oluşabileceği ya da SEM incelemelerinden elde edilen veriler ışığında çözeltiden de sentezinin mümkün olacağı sonucuna varılmıştır. Burada volkanik cam, sanidin/ortoklaz ve/veya biyotitin ayrışmasından açığa çıkan K'a da ihtiyaç duyulmaktadır. Alunit minerali de jarosite benzer bir oluşum mekanizmasına sahip olup, burada Fe yerine Al'un yapıya girmesi ve bu kanyonun kaolinleşme sırasında özellikle sanidinden sağlanması gerekmektedir.

Krandallit grubunun bir üyesi olan goyazit [(Sr,Ca,Ba)Al₃[(P,As)O₄]₂(OH)₅.H₂O] biçiminde genel bir formüle sahip olup, kaolinitlerle birlikte bulunmaktadır. Bu mineral için jarosit ve alunit benzeri bir oluşum olası görülmektedir. Siyenitlerin ve kaolinitlerin çatlaklarında gözlenen baritin neomineralizasyonunda, kaolinleşme sırasında açığa çıkan Ba en önemli kaynağı oluşturmaktadır.

Volkanik malzemenin hidrotermal bozuşması ile oluşacak arjilik zondaki kil mineralinin türünü (kaolinit, I-S ve/veya smektit) aşağıdaki parametreler denetlemiştir: hidrotermal çözeltilerin pH'ı (asidik ise kaolinit, ortaç-bazik ise I-S ve smektit),

hidrotermal çözeltilerin tuzluluğu ve/veya alkalinitesi (tuzluluk az ise kaolinit, çok ise I-S ve smektit), açık ve kapalı sistemde yıkanma derecesi (ortam açık ise kaolinit, kapalı ise I-S ve smektit), silika doygunluğu (çok ise kaolinit, az ise I-S ve smektit), iyonların (H^+ , $H_4SiO_4^{-4}$, $[Al(OH)_4]^-$ vb.) ve suyun aktivitesi (çok ise kaolinit, az ise I-S ve smektit), volkanik malzemenin çözünme hızı ve miktarı (çok ise kaolinit, az ise I-S ve smektit), volkanik malzemenin bileşimi (Fe ve/veya Mg, K, Na ve Ca'ca fakir ise kaolinit, zengin ise I-S ve smektit), alkali katyon oranları (Kaolinit için $Na/K=0$, smektit için 0.5, I-S için $K/Na=1$).

Değinen Belgeler

- Acarlıoğlu, S., Kadir, S., Abdioğlu, E., Arslan, M. 2013. Epithermal-alteration geology, mineralogy and geochemistry of Eocene volcanic rocks in the Hasandağ (Giresun) area, eastern Pontides, NE Turkey. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 190, 79-99.
- Ariana Z., Par W., Mario B., Vladimir M. 2016. Geological, mineralogical and chemical characterization of Devonian kaolinite-bearing sediments for further applications in the ceramic (tiles) industry in La Paz, Bolivia. *Environ Earth Sci*, 75:546, 1-15.
- 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(2), 597-617.
- Başbüyük, Z. 2006. Eosen volkaniklerinin hidrotermal alterasyon mineralojisi-petrografisi ve jeokimyası: Zara-İmranlı-Suşehri-Şerefiye Dörtgeni'nden bir örnek (Sivas Kuzeydoğusu, İç-Doğu Anadolu, Türkiye). Doktora Tezi, C.Ü. Fen Bil. Enst. Sivas, 269s.
- Başbüyük, Z., Yalçın, H., Bozkaya, Ö. 2007. Eosen yaşlı Köseadağ magmatiklerinin hidrotermal alterasyonla ilişkili kil mineralojisi (Sivas Kuzeydoğusu). 13. Ulusal Kil 2007 Sempozyumu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 12-14 Eylül, Bildiriler Kitabı, s. 44-64.
- Başbüyük, Z., Yalçın, H., Bozkaya, Ö. 2010. Zara-Suşehri (KD Sivas) Yöresi Magmatik Kayaçlarında Hidrotermal Karışık Tabakalı İllit-Smektit Oluşumları. IV. Ulusal Jeokimya Sempozyumu, 26-28 Mayıs, Elazığ, Bildiriler ve Özetler Kitabı, s.29-30.
- Bailey, S. W. 1988. X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 36(3), 193-213.
- Berman R.G. 1988, Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O - K_2O -CaO- MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O - CO_2 : *Journal of Petrology*, v. 29, p. 445-522.
- Bingöl, E. 1989. 1/2.000.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası. Maden Tetkik ve Arama Yayını, Ankara.
- Bohor, B.F., Triplehorn, D.M. 1993. Tonsteins: Altered volcanic ash layers in coal bearing sequences. *Geological Society of America, Special Paper*, 285, 44 pp.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H., Başbüyük, Z., 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*, 55, 4, p. 423-442.
- Boztuğ, D., Jonckheere, R. C. 2007. Apatite fission track data from central Anatolian granitoids (Turkey): Constraints on Neo-Tethyan closure. *Tectonics*, 26(3).
- Boztuğ, D., Tichomirowa, M., Bombach, K. 2007. $^{207}Pb/^{206}Pb$ single-zircon evaporation ages of some granitoid rocks reveal continent-oceanic island arc collision during the Cretaceous geodynamic evolution of the central Anatolian crust, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 31(1), 71-86.
- Brindley, G.W. 1980. Quantitative X-ray mineral analysis of clays: In: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, G.W.Brindley and G.Brown (eds.), Mineralogical Society, London, 411-438.
- Brindley, G.W., Wardle R. 1970. Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride. *Am. Miner.*, 48, 42-61.
- Brown, G., Brindley, G.W. 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, 305-360.
- Chagnon, A., Desjardins, M. 1991. Détermination de la composition de la chlorite par diffraction et microanalyse aux rayons X. *Canadian Mineralogist*, 29, 245-254.
- Collins, D.R., Catlow, C.R.A. 1991. Energy-minimized hydrogen-atom positions of kaolinite. *Acta Cryst.*, Vol.47, pp.678-682.
- Cravero F., Marfil S., Maiza P. 2010. Statistical analysis of geochemical data: A tool: to discriminate between kaolin deposits of hypogene and supergen origin. *Patagonia, Argentina. Clay Minerals*, 183-196.
- Davies, J. H., Von Blanckenburg, F. 1995. Slab breakoff: a model of lithosphere detachment and its test in the magmatism and deformation of collisional orogens. *Earth and Planetary Science Letters*, 129(1), 85-102.

- Domínguez E., Murray, H.H. 1995. Genesis of the Chubut river valley kaolin deposits, and their industrial applications. Pp. 129-134 in: Proceedings of the 10th International Clay Conference, 1993 (G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick & R.A. Eggleton, editors) CSIRO Publishing, Melbourne, Australia.
- Domínguez E., Murray, H.H. 1997. The Lote 8 Kaolin Deposit, Santa Cruz, Argentina. Genesis and paper industrial application. Pp. 57-64 in: Proceedings of the 11th International Clay Conference (H. Kodama, A.M. Mermut & J.K. Torrance, editors) Ottawa, Canada.
- Duda, R., Rejl, L. 1990. Minerals of The World. Arch Cape Press, New York, 520 p.
- Ece, O.I., Nakagawa, Z.-E. 2003. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Şile region, northern İstanbul, Turkey. Part II: differential mobility of elements. *Clay Minerals*, 38, p.529-550.
- Ece Ö.I., Schroeder, P.A. 2007. Clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the Turplu area, Balıkesir, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55, 18-35.
- Ece, O.I., Nakagawa, Z.E., Schroeder, P.A. 2003. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Şile region, northern İstanbul, Turkey. I: Clay Mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, Vol.51, No.6, p.675-688.
- Ece, Ö.I., Schroeder, P.A., Smiley, M., Wampler, M. 2008. Acid-sulfate alteration volcanic rocks and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, NW Turkey. *Clay Minerals*, 43, 281-315.
- Ece, Ö.I., Ekinci, B., Schroeder, P.A., Crowe, D., Esenli, F. 2013. Origin of the Düvertepe kaolin-alunite deposits in Simav Graben, Turkey: Timing and Styles of hydrothermal mineralization. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 255, 57-18.
- Efe, A., Gökçe, A. 1999. Maden köyü (İmranlı-Sivas) çevresindeki Pb-Zn yataklarının jeolojisi ve sıvı kapanım incelemeleri. *C.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri*, 16, 29-38.
- Esqueviv, J. 1956. Synthèse des phyllites zincifères. *Bull. Gr. Fr. Argilés*, 8, 3, pp. 23-27.
- Evans, B.W., Guggenheim, S. 1988. Talc, pyrophyllite, and related minerals, *in* Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas): Bailey, S.W. ed., Washington DC, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, v.19, p. 225-294.
- Fawcett, T. G., Crowder, C. E., Brownwell, S. J., Zhang, Y., Hubbard, C., Schreiner, W., Hamill, G. P., Huang, T. C., Sabino, E., Langford, J. L., Hamilton, R., Lou-R, D. 1989. In *Methods and Practices in X-ray Powder Diffraction*, edited by R. JENKINS, Section 13.3. International Centre for Diffraction Data, Swathmore, USA.
- Foster, M.D. 1962. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. U.S. Geological Survey Professional Paper, 414-A, 1-33 p.
- Gençoğlu, H., Bayhan, H., Yalçın, H. 1989. Bilecik-Söğüt yöresi kaolin yataklarının mineralojisi ve kökeni. IV. Ulusal Kil Sempozyumu, C.Ü. Sivas, 20-23 Eylül, Bildiriler Kitabı (Eds. D.Boztuğ ve H.Yalçın), 97-112.
- Göncüoğlu, M.C., Dirik, K., Kozlu, H. 1997. Pre-Alpine and Alpine Terranes in Turkey: Explanatory notes to the Terrane Map of Turkey. Ed.D. Papanikolaou, F.P. Sassi, IGCP Project No:276 Final Volume: Terrane Maps and Terrane Descriptions. *Annales. Géol.Pays Helléniques*, 37, 515-536.
- Görür, N., Tüysüz, O., Şengör, A.M.C. 1998. Tectonic evolution of the Central Anatolian Basins. *International Geology Review*, 40, 831-850.
- Gündoğdu, M.N., Yalçın, H., Temel, A., Clauer, N. 1996. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of zeolite deposits associated with borates in the Bigadiç, Emet and Kırka Neogene lacustrine basins, Western Turkey. *Mineralium Deposita*, 31, 492-513.
- Hemley, J.J., Montoya, J.W., Marinenko, J.W., Luce, R.W. 1980. Equilibria in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes: *Economic Geology*, v. 75, p. 210-228.
- Hinckley, D.N. 1963. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals*, 11, 22-235.
- Kadir, S., 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., Erkoyun, H. 2013. Genesis of the hydrothermal Karaçayır kaolinite deposit in Miocene volcanics and Palaeozoic metamorphic rocks of the Uşak-Güre Basin, western Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 22(3), 444-468.
- Kadir, S., Erman, H., 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.
- Kadir, S., Külah, T., Eren, M., Önalgil, N., Gürel, A. 2014. Mineralogical and geochemical characteristics

- and genesis of the Güzelyurt alunite-bearing kaolinite deposit within the Late Miocene Gördeles ignimbrite, central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 62, 486-508.
- Kalkancı, Ş. 1974. Étude géologique et pétrochimique du sud de la région de Suşehri. *Geochronologie du massif syénitique de Köseadağ (Sivas Turquie)*. These de doctoral de 3^e cycle, L'université de Grenoble, 135 p.
- Kalkancı, Ş. 1978. Suşehri güneyinin jeolojik ve petrokimyasal etüdü. Köseadağ siyenitik masifinin jeokronolojisi (NE Sivas-Türkiye). *TJK* 32. Bilimsel ve Teknik Kurultayı, Bildiri Özetleri, 33-34.
- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., Temel, A. 2001. Kaolin occurrences in Erenler Dağı volcanics, southwest Konya Province, Turkey. *Int. Geol. Rev.* 43/8, 711-722.
- Keller, W.D. 1976. Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin-I: *Clays and Clay Minerals*, v. 24, p. 107-113.
- Kuszniir, N. J., Park, R.G. 1987. The extensional strength of the continental lithosphere: its dependence on geothermal gradient, and crustal composition and thickness. In: Coward, M.P., Dewey, J.F., Hancock P.L., (eds.) *Continental Extensional Tectonics*, Blackwell, Oxford, pp. 35-52.
- Millot, G. 1970. *Geology of Clays*. (trans. W.R.Farrand and H.Paquet). Springer Verlag, New York, Berlin, 429pp.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C.JR. 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University, 378 p.
- Murray, H. H. 1988. Kaolin minerals: their genesis and occurrences. In: Bailey SW (ed) *Reviews in mineralogy, hydrous phyllosilicates*. Mineralogical Society of America Publication no. 19.
- Murray, H. H., Smith J. M. 1973. The geology and mineralogy of the Grahamstown, South Africa kaolin deposit. In: *Programs and abstracts, 22nd annual clays minerals conference*, Clay Minerals Society.
- Murray, H.H., Keller, D. W. 1993. Kaolins, kaolins and kaolins; In *Kaolin genesis and utilization*. Special publication no. 1. The Clay Minerals Society, pp 1-24
- Sayın, Ş.A. 1987. Türkiye'nin farklı bölgelerine ait kaolinitlerde kristalleşme derecesi. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 21-27 Eylül 1987, s. 57-72.
- Sudo, T., Shimoda, S., Yotsumoto, H., Aita, S. 1981. *Electron Micrographs of Clay Minerals*: Elsevier, Tokyo, *Developments in Sedimentology*, v. 31, 203 p.
- Şener, M., Gevrek, A. I. 2000. Distribution and significance of hydrothermal alteration minerals in the Tuzla hydrothermal system, Canakkale, Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 96(3), 215-228
- Şengör, A.M.C., Yılmaz, Y. 1981. Tethyan evolution of Turkey: A plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75, 181-241.
- Tüysüz, O. 1993. Karadeniz'den Orta Anadolu'ya Bir Jeotravers: Kuzey Neo-Tetisin Tektonik Evrimi. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 5, 1-33.
- Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F. 1980. The structural investigation of a kaolin mineral by X-ray powder pattern-fitting. *Mineralogical Journal (Japan)*. 10, 4, 168-180
- Uysal, Ş., Bedi, Y., Kurt, İ., Kılınc, F. 1995. Koyulhisar (Sivas) dolayının jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 9838*, 120 s (yayımlanmamış).
- Ünal, Ercan, H., Işık, Ece, Ö., Schroeder, P. A., Karacık, Z. 2016. Differentiating Styles of Alteration Within Kaolin-Alunite Hydrothermal Deposits of Çanakkale, NW Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 64(3), 245-274.
- Yalçın, H. 1991. Hidrotermal kaolinitlerin morfolojisi ve kimyası : Eskişehir ve Malatya yörelerinden örnekler. V. Ulusal Kil Sempozyumu, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 16-20 Eylül, *Bildiriler Kitabı (Ed. M.Zor)*, 74-86.
- Yalçın, H., Gümüşer, G. 2000. Mineralogic and geochemical characteristics of of Late Cretaceous bentonite deposits at the north of Kelkit valley, Northern Turkey. *Clay Minerals*, 35, 807-825.
- Yalçın, H., Bozkaya, Ö. 2003. Sivas Batısındaki (Yıldızeli-Akdağmadeni) hidrotermal kaolin ve I-S oluşumlarının mineralojisi ve jeokimyası. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 46, 1-23.
- Yalçın, H., Bozkaya, Ö., Tetiker, S. 2005. Kangal kömür yatağının kil mineralojisi ve jeokimyası. 12. Ulusal Kil Sempozyumu, Yüzüncüyıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül, *Bildiriler Kitabı*, s. 16-31.
- Yılmaz, A., Okay A., Bilgiç T. 1985. Yukarı Kelkit Çayı yöresi ve güneyinin temel jeoloji özellikleri ve sonuçları. *MTA Rapor No: 7777*, 124 s.
- Yıldız, A., Başaran, C. 2015. Sediment-Hosted Kaolin Deposit from Çakmaktepe (Uşak, Turkey): its Mineralogy, Geochemistry, and Genesis. *Clays and Clay Minerals*, 63(4), 235-261.