

KIRKA (SEYİTGAZİ-ESKİŞEHİR) BORAT YATAKLARININ JEOLJİK KONUMU, DAĞILIMI VE OLUŞUMU

Hüseyin YALÇIN* ve Orhan BAYSAL**

ÖZ. - Volkanosedimanter gösel kayalardan oluşan Kırka basenindeki Orta-Üst Miyosen yaşlı borat yatakları, dolomitli kilitaşı/marnlar içerisinde mercerler biçiminde bulunmaktadır. Yatağın en alt ve üst kesimlerini ise karbonat kayalardan çevrelemektedir. Borat yatakları temel kayaların oluşturduğu paleotopografik bir eşikle ve/veya düşey yönlü bloklarına hareketleriyle birbirinden ayrılmış bölgenin iki kesiminde yer almaktadır. Basenin kuzeybatısı (Göcenoluk) sadece Ca-borat ile temsil edilirken, güneydoğusunda (Sarkaya) borat mineralleri Na, NaCa ve Ca-borat biçiminde dikey ve yanall mineralojik zonlanma göstermektedir. Borat mineralleri bulunuş şekillerine/biçimlerine ve türlerine göre sinsedimanter, otijenez ve diyajenetik transformasyon gibi farklı süreçler sonucunda oluşmuşlardır.

GİRİŞ

Borat yataklarının bulunduğu volkano-sedimanter Kırka baseni, Seyitgazi ilçesinin güneybatısında, Eskişehir ili sınırları içerisinde yer almaktadır (Şek. 1).

1960 lı yıllarda Türk Boraks A.Ş. tarafından işletmeye açılan ve daha sonraki çalışmalarla dünyanın bilinen en büyük Na-borat yatağı (500 milyon ton görünür rezerv) olduğu belirlenen Kırka madeninin önemi MTA elemanlarınca (Arda, 1969; Baysal, 1972a; Gök ve diğerleri, 1980) onaya konulmuştur. 1971 yılında yatağın Etibank'a devredilmesinden sonra, yataklar birçok araştırmacıya inceleme konusu oluşturmıştır.



Şek. 1 - inceleme alanının bulduru haritası.

Bölgede çalışan araştırmacılar Arda (1969), borat yatağının bulunduğu kesimin ilk jeoloji haritasını yaparak yatağın uzanımını belirlemeye çalışmıştır. Diğer araştırmacılar İnan ve diğerleri (1973) borat yatağının mineralojisini ve kimyasını incelemiş ve çeşitli borat-su bileşimlerinde yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda yarı-kantitatif bir faz diyagramı geliştirmiştir. Yatağı mineralojik ve kökensel açıdan araştıran Baysal (1972a; 1973a) ise borat minerallerinin değişik fiziko-kimyasal koşullar sonucu, göl sularında birincil olarak çökerek ekshalatif sedimanter yataklar oluşturduğunu ortaya koymuştur. Araştırmacıya göre, yatakların genç sedimanlarla örtülüp gömülmesinden sonra sıcaklık ve basınç koşulları, keza gözenek suyunun bileşimi ve hidrostatik basıncı değişmiş, bu yeni fizikokimyasal koşullar altında kararlı durumunu koruyamayan birincil boratlardan itibaren de ikincil borat mineralleri oluşmuştur. Yatakta çalışan bir başka araştırmacı olan Sunder (1980), boratların sialik kabuğun kısmi ergimesiyle gelişen kalkalkali asidik magmadan kaynaklanarak doğrudan göl suyuna karışan ekshalasyonların ürünleri olduğunu, bu oluşuma yüzey ve yeraltı sularının ancak % 2 oranında katkısı olabileceğini ifade etmektedir. Gök ve diğerleri (1980) ise yatağın stratigrafisinin yanı sıra, sondaj verilerine dayanılarak yayılımını da ortaya koymaya çalışmışlardır. Bu çalışmaların dışında, boratlara eşlik eden kil minerallerinin incelenmesi Baysal (1974), Ataman ve Baysal (1978) ile Yalçın ve diğerleri (1989) tarafından yapılmıştır.

Bu çalışmada ise borat yatağının jeolojik konumu, borat minerallerinin dağılımı, oluşumu, diagenetik ve mineralojik-jeokimyasal evrimi yeni verilerin ışığında irdelenmiştir. Bu amaçla jeolojik haritalama ve yüzeysel kesit ölçümlerinin yanı sıra Etibank'a ait 1971-1988 yıllarında açılan ve derinlikleri 100-600 m arasında değişen 81 adet sondajın karotları tanımlanmış ve açık ocaktan da yararlanılmıştır. Ayrıca, alınan 376 örnek optik mikroskop, X-ışınları ve jeokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

JEOLÖJİK KONUM

Kırka baseni ve yakın çevresinde, Miyosen öncesi temel kayaçtan (metamorfik, ofiyolit ve karbonatlar) ile Neojen yaşlı volkanik ve sedimanter birimler yer almaktadır. Bunlardan Neojen istifi Yalçın (1989) tarafından beş litostratigrafi birimine ayrılmıştır. Bu birimler, İdrisyayla volkanitleri (andezit, riyolit ve volkanik breş), Karaören formasyonu (zeolitli tüfler), Sarıkaya formasyonu, Türkmenbaşı bazaltı ve Fetiye formasyonudur (resedimante tüf).

Çalışmanın asıl konusunu oluşturan ve jeokronolojik-paleontolojik yöntemlerle Orta-Üst Miyosen yaşlı olduğu ortaya konulan (Yalçın ve diğerleri, 1988) Sankaya formasyonu 150-300 m (ort. 230 m) arasında değişen kalınlığa sahiptir. Birim, 20-50 m (ort. 30 m) kalınlığında, yer yer santimetrik kilaşı ve tüf bantları içeren, masif-kalın tabakalı ve travertene benzer lifsi yapıdaki kireçtaşları ile başlamaktadır. Bu seviyenin üzerinde ortalama 25 m (10-40 m) kalınlığa sahip ince tabakalı dolomitik kireçtaşları yer almaktadır. Üzerine gelen laminasyonlu kilaşı/marn-dolomit ardalanmasının kalınlığı ortalama 20 m olup 5-40 m arasında değişmektedir. Bozunmuş lifsi yapıda pomza parçaları içeren santimetrik tüf arakatlı, killi-karbonatlı borat zonunun kalınlığı ise 20-160 m (ort. 80 m) arasındadır. Bu zonun üstündeki laminasyonlu kilaşı/marn-dolomit ardalanmasının kalınlığı 5-40 m (ort. 20 m) arasında değişim göstermektedir, özellikle bu seviyede atımları milimetre-metre arasında değişen yüzlerce sinsedimanter normal faylar, tabakalar arası kıvrım ve kırışıklıklar veya kayma yapıları ile yük çökme yapıları bulunmaktadır. Formasyonun üst kesimini dolomitik kireçtaşları (10-40 m, ort. 25 m) ve bol çört yumru/banlı, yer yer lifsi yapıdaki kireçtaşları (20-50 m, ort. 30 m) oluşturmaktadır.

BORAT MİNERALLERİNİN DAĞILIMI

Boratlı zonda değişik türde mineraller gözlenmektedir (Baysal, 1972a; İnan ve diğerleri, 1973; Sunder, 1980; Yalçın, 1988). Bu mineraller-yatak içinde Na, NaCa ve Ca-borat biçiminde mineralojik zonlanma göstermektedir. Bu zonlarda bulunan mineraller ve özellikleri aşağıda belirtildiği gibidir.

Na-borat zonu. _ Mercek biçimindeki borat yatağının ortasında yer almakta ve kalınlığı 2-130 m (ort. 50 m) arasında değişmekte olup egemen mineralini boraks oluşturmaktadır. Boraks, oluşumları-görünümleri bakımından bantlı, camsı ve breşimsi olmak üzere üç farklı şekilde gözlenmektedir. Bantlı boraks, laminasyonlu dolomitli kilaşı/marnlar ile ardalanmalı olarak yatay konumda bulunmaktadır. Saf boraks kristalleri renksiz ve şeffaftır, İçerdikleri kil, karbonat ve tüf kapanımlarına bağlı olarak balmumu, yeşil, siyah, mavi renklerde olabilmektedir. Camsı boraks, bantlı boraksın oluşturduğu tabakalanma düzlemini keser durumda ve yer yer 10 m uzunluğunda, 5 m kalınlığında kütleler halinde bulunmakta, fay ve çatlak gibi zayıf düzlemleri izlemektedir. Camsı boraks ile temas halindeki camsı boraks tabakalarının kıvrılıp büküldüğü

gözlenmiştir. Kilitaşı/marnlar içerisinde kırık dolgusu biçiminde 1-10 cm kalınlığında, metrelerce uzunlukla olabilen camı borakslar da bulunmaktadır. Breşik boraks ise yatakta bantlı boraksların genellikle üst kesiminde yer almakta ve 2-5 m lik seviyeler oluşturmaktadır. Kilitaşı/marnlar içerisinde 1-10 cm büyüklüğünde özşekilli-yarı özşekilli kristaller halinde gözlenmektedir. Killer içerisinde 1-2 cm büyüklüğünde özşekilli boraks kristallerine de rastlanılmaktadır. Boraks minerallerinin killerle dokunak yaptıkları yerlerde yer yer 2-5 cm uzunluğundaki üleksit liflerine, atmosfere açık yüzeylerinde ise ince film şeriti biçiminde tinkalkonite dönüştükleri gözlenmiştir. Na-borat zonunda Baysal ve Ataman (1975) tarafından kernit minerallerinin varlığı da saptanmıştır. Kernit, ince liflerin oluşturduğu farklı yönlerde büyümüş demetler biçiminde bulunmaktadır.

NaCa-borat zonu. _ Na-borat zonunun alt ve üst kesimlerinde bu zonu çevreler durumda yer almakla olup ortalama K) m lik (5-20 m) kalınlığa sahiptir. Ana mineralini üleksit oluşturmaktadır. Alt NaCa-borat zonunda üleksitin yanında kurnakovit ve tunelit, üst zonda ise kurnakovit, inderit, inderborit ve tunelit bulunmaktadır. Üleksitler, beyaz renkli olup masif, yumru/nodül ve çatlak dolgusu biçiminde gözlenmektedir. Metrik kalınlığa kadar çıkan masif üleksitler ince ve iri kristalli bağımsız, tabakalar oluşturmaktadır. 1-5 cm çapındaki yumru üleksitler, karnabahara benzemekte ve tabakalı üleksitlerle birlikte veya genellikle killer içinde bulunmaktadır. Üçüncü tür üleksitlerin ise killerin içindeki 1-3 cm lik çatlak ve boşlukları doldurduğu ve genellikle tabakalanma düzlemine eğik konumda yer aldıkları gözlenmiştir.

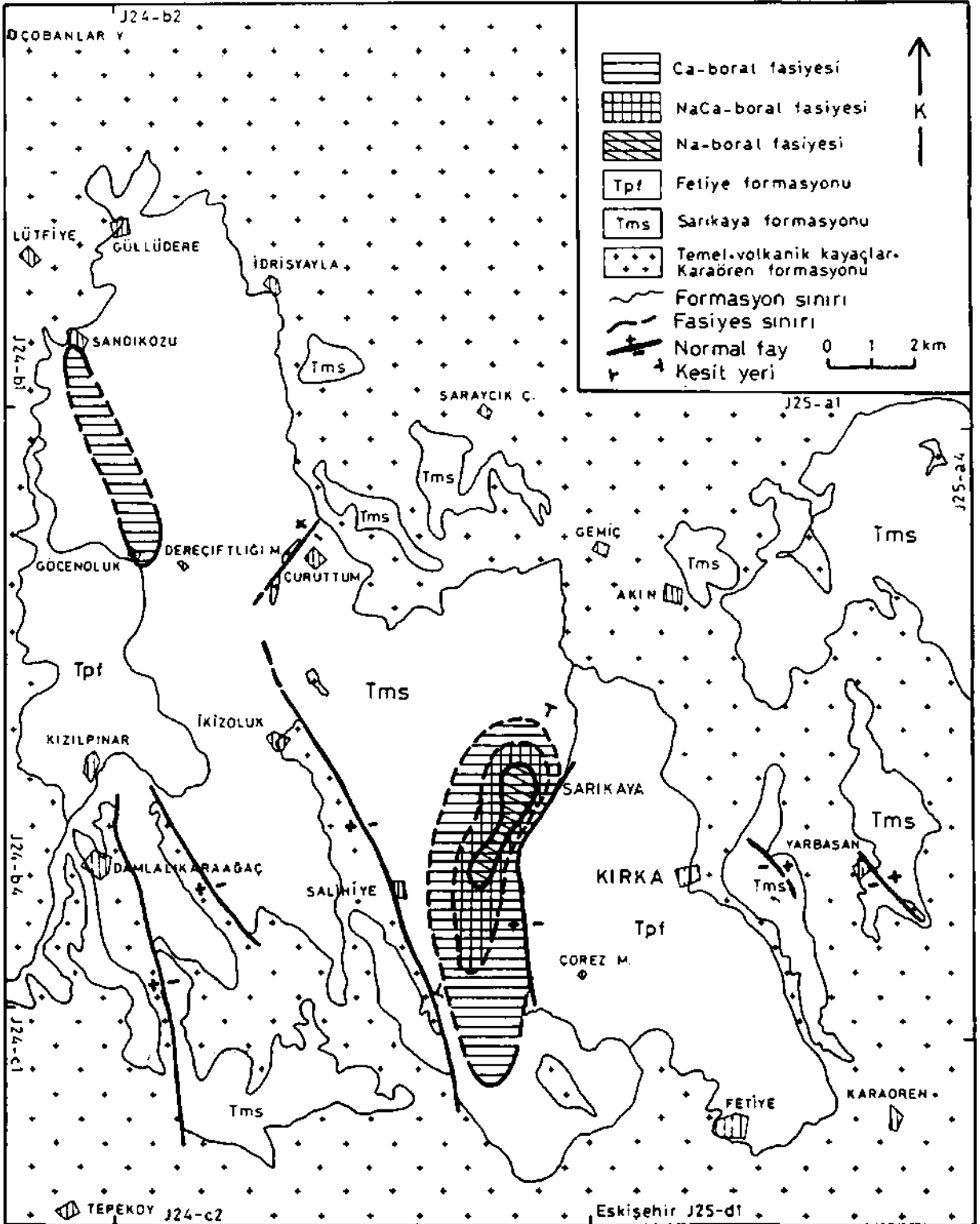
NaCa-borat zonunda bulunan diğer minerallerden kurnakovit, killer içerisinde özşekilli prizmatik, 1-20 cm büyüklüğünde tek kristaller veya kristal toplulukları biçimindedir. Ara/i gözlemleri sırasında üleksitle aralarında yapısal bir ilişkiye rastlanılmamıştır. Kurnakovit Üleksitle beraber veya ayrı seviyeler halinde ardalanmalı olarak bulunmaktadır. İnderit ile inderborit ise killer içerisinde 1-5 cm lik kristaller, ayrıca inderit, kurnakovit üzerinde büyümüş uzun prizmatik mineraller şeklinde gözlenmektedir.

Ca-borat zonu. _ NaCa-borat zonunun alt ve üstünde 2-10 m (ort. 5 m) yer almaktadır. Üst Ca-borat zonunda kolemanil, inyoit, meyerhofferit, pandermit ve lunelit, alt zonda ise kolemanit, inyoit, hidroborasit ve lunelit bulunmaktadır. Kolemanil, Sarıkaya bölgesinde tabakalar halinde gözlenirken, borat yatağının kenar kesimlerine karşılık gelen Çörez ve Göcenoluk bölgelerinde 1-20 çapındaki yumruları oluşturmaktadır. Bu zonda belirlenen hidroborasil, masif veya inyoit ve meyerhofferit gibi killer içinde özşekilli tek veya birçok kristallerin oluşturduğu toplulukları temsil etmektedir. Kırka borat yalağında ilk defa bu çalışmada belirlenen pandermit ise 2 m lik killi bir seviyede yumrular ve masif kütleler biçiminde Ca-borat zonunun en üst kesiminde yer almaktadır.

NaCa ve Ca-borat zonlarında gözlenen tunelitler, muskovit levhalarına benzemektedir. Dolomitli kilitaşı/marnların gözeneklerinde milimetre-sanlimetre büyüklüğünde ve özşekilli kristaller halindeki tunelitler ile diğer borat mineralleri arasında herhangi bir geçiş veya dönüşüme rastlanılmamıştır.

Yukarıda özellikleri açıklanan borat zonlarının alansal dağılımı Şekil 2 de, dikey ve yanal dağılımları ise Şekil 3 de birlikte gösterilmiştir. Borat minerallerinin bu dağılımına çeşitli karbonat ve simektit mineralleri de eşlik etmektedir (Yalçın ve diğerleri, 1989). Borat yatağının uzanımının ve alansal dağılımının belirlenmesinde, boratlarla parajenez oluşturan kil ve karbonat minerallerinin türü büyük önem taşımaktadır. Şöyle ki, borat+ideal dolomit+hcklorit birlikteliği. Kırka baseninin uzantısı niteliğindeki Seyitgazi ve çevresinde yeni borat yalaklarının aranmasında mineralojik bir ölçül oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, diyajenetik kil ve karbonat minerallerindeki Sr ve Li gibi iz elementlerin konsantrasyonlarındaki değişimler de aynı amaç için birlikte kullanılabilir (Gündoğdu ve Yalçın, 1985).

Borat minerallerinin alansal dağılımları, bunların bölgenin iki kesiminde (Sarıkaya ve Göcenoluk) farklı dizilimlere sahip olarak yer aldıklarını göstermektedir. Borat yalaklarının aynı havza içinde birbirinden oldukça u/ak (yaklaşık 10 km) iki kesimde bulunması iki nedenden kaynaklanabilir. Birincisi, bu yalaklar temel kayaçların oluşturduğu bir eşikle (paleotopografya) birbirinden ayrılmış olabilir, ikincisi ve en önemlisi ise düşey yönlü bloklanma hareketleriyle palçogölün derinleştirilerek bölgelere göre farklı fizikokimyasal koşulların dolayısıyla farklı borat dizilimlerinin yaratılmasıdır. Gerçekten basenin önemli bir bölümünde haritalanabilir ve küçük ölçekli olarak gözlenen ve genellikle KB-GD yönlü normal faylar, basamaklı bir fay sistemi oluşturmaktadır. Bu faylar çökeltme ortamına yapısal bir basen özelliği kazandırdığı gibi, sedimantasyon süresince de sinsedimanter faylar olarak işlevlerini sürdürdükleri arazi çalışmalarından anlaşılmaktadır (Yalçın, 1989). Havzanın merkezi kesimlerinde gözlenen volkanik kayaç yükselimleri, farklı borat fasiyesleri içeren all basenlerin



Şek. 2 - Kirka gölsel baseninde borat minerallerinin alansal dağılımı.

oluşmasında her iki mekanizmanın (paleotopografya ve blok faylanması) da birlikte düşünülmesi gerektiğini göstermektedir. Bunun sonucunda bölgenin kuzeybatısında Ca-borat, güneydoğusunda Ca, NaCa ve Na-borat fasiyesleri gelişmiştir. Borat minerallerindeki bu dizilim, basenin kenarlarından merkezî kesimine doğru tuzluluk ve/veya alkalinite ile pH in ve buna bağlı olarak Na/Ca oranının artmasından ileri gelmektedir.

BORAT MİNERALLERİNİN OLUŞUMU

Borat minerallerinin B_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , SrO derişikliğine, uygun pH ve evaporasyon koşullarına ulaşmış çözeltilerden itibaren kapalı tuzlu-alkalin göllerde çökerek ekonomik borat yataklarını oluşturduğu, volkanizma ile borat oluşumu arasında sıkı bir ilişkinin bulunduğu ve hidrotermal getirimlerin ürünleri oldukları, araştırmacılarca değişik biçimlerde ifade edilmiştir (Muessig, 1959; Christ ve diğerleri, 1967; Özpeker, 1969; Baysal, 1972a; İnan ve diğerleri, 1973; İnan, 1975, 1977; Helvacı ve Firman, 1977; Ataman ve Baysal, 1978; Sunder, 1980; Gündoğdu, 1982; Gündoğdu ve Yalçın, 1985; Yalçın ve Gündoğdu, 1987). Doğal borat ve borosilikat minerallerindeki bor izotoplarının dağılımını inceleyen Malinkov ve diğerleri (1982), killi jipslerle birlikte bulunan hidroborasit minerallerinde gerçekleştirdiği bor izotop ölçümleri ($B^{11} \cdot B^{10} = 4.20 \pm 0.09$) ile evaporit yataklarındaki borun kabuksal kökenli olduğunu ortaya koymuştur. Araştırmacıya göre, B /B oranı, evaporitik bor elementinde 4.12 ± 0.05 , manto kökenli borda ise 3.98 ± 0.01 mertebesindedir.

Borun jeokimyasal çevrimine bakıldığında, kil minerallerinin özellikle illit ve simektitlerin, diğer silikat minerallerine oranla daha çok bor içerdikleri görülebilir (Goldschmidt ve Peters, 1932; Kcith ve Degens, 1959; Harder, 1959; Reynolds, 1965; Shaw ve Bugry, 1966; Ohrdorf, 1968; Ataman, 1966, 1967; Gündoğdu, 1982; Seyfried ve diğerleri, 1984). Yerka-buğunda en sık rastlanan kayaçların ppm olarak ortalama B içerikleri (granit 15, bazalt 5, şeyl 100: Krauskopf, 1981; liparit 31. kıltaşı 300: Goldschmidt, 1954) bu görüşe sayısal bir açıklık getirmektedir.

Kırka borat yataklarının oluşumu ile yakından ilişkili olan Karaören ve Sarıkaya formasyonu tüflerinin ortalama ana ve iz element içerikleri genelde üst kıtasal kabuk ile şeyle benzemektedir (Yalçın ve diğerleri, 1988). Bu noktadan hareket ederek piroklastik kayaçları oluşturan kalkalkali volkanizmanın kaynak kayacının üst kıtasal kabuktaki diğer kayaçlarla birlikte killi kayaçlar olduğu belirtilebilir. Karaören formasyonu tüflerinin bor içeriği (114 ppm) bu görüşü güçlendirmektedir. Diğer taraftan, lityumun jeokimyasal çevrimi de bor elementine benzemektedir. Kcith ve Degens (1959), Pensilvaniyen yaşlı denizel ve denizel olmayan şeyllerin sırasıyla 159 ve 92 ppm. Holland ve diğerleri (1976) denizel pelajik killerin 50 ppm, magmatik kayaçların 30 ppm Li içerdiklerini belirtmektedir, inceleme alanında tüflerden itibaren gelişen trioktahedrik simektitlerin Li bakımından zengin olması, borat oluşumunu sağlayan getirimlerin lityumca da zengin olduğunu ve boru veren volkanizmanın kaynak malzemesine killi kayaçların da katkıda bulunduğunu vurgulamaktadır.

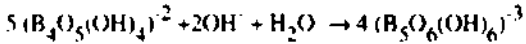
Bu verilerin ışığında, borat minerallerinin kimyasına katılan elementlerden B, Na ve Sr un kıtasal kabuğun kısmî ergimesinden türeyen bir magmadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Buna karşın Ca, çevredeki karbonat kayaçlarından; Mg ise ofiyolitlerden taşınma ile göl sularına karışmış, evaporasyon yardımıyla konsantrasyonları artmış ve böylece Kırka borat yatağının oluşumunda kullanılan gerekli kalyonlar sağlanmıştır. Ayrıca, tüflerdeki volkanik camın killeşmesi sırasında açığa çıkan borun da önemli düzeyde olabileceği gözden u/ak tutulmamalıdır.

Borat minerallerinin oluşumunu inceleyen çok sayıdaki araştırmacının (Christ ve diğerleri, 1967; Özpeker, 1969; Baysal, 1972ü; Ataman ve Baysal, 1978; Yalçın ve Gündoğdu, 1987; Temci, 1987, v.b.) çalışmaları da dikkate alınarak, bu minerallerin sinsedimanter, otijenez ve diyajenetik transformasyon olmak üzere üç farklı mekanizma ile oluşabilecekleri görüşü ileri sürülebilir. Bunlardan sinsedimanter neoformasyon ve otijenez birincil, diyajenetik transformasyon ise ikincil kökeni temsil etmektedir. Oluşacak borat minerallerinin türünü denetleyen parametreler, göl suyuna katılan Na, Ca, Mg ve Sr gibi hidrotermal, pirojenik ve detritik kaynaklardan türeyen katyonların içeriği, konsantrasyonu ve katyon oranları (Ca/Na+H, Ca/H, Ca/Mg, Sr/H, Mg/H gibi), gözenek suyunun kimyasal bileşimi, H_2O 'un aktivitesi ve sıcaklığıdır. Bu parametreler ise tuzluluk, borlu getirimlerin miktarı ve bileşimine, evaporasyon ve basenin beslenme rejimine bağlı olarak değişmektedir. pH ise gölün ve/veya gözenek suyunun kimyasal bileşimini özellikle katyon oranlarını, dolayısıyla borat minerallerinin cinsini kontrol etmektedir.

Yukarıdaki temel görüşler çerçevesinde inceleme alanında gözlenen borat minerallerinin oluşumu aşağıdaki biçimde değerlendirilmiştir:

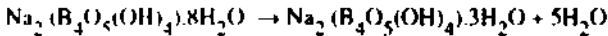
Belirlenen mineralojik zonların ana minerallerinden boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ile tali minerallerinden inyoit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) kendi serilerinin en yüksek sulu borat mineralleri olması nedeniyle kimyasal olarak çökdikleri çoğu araştırmacılarca kabul edilmektedir (Christ ve diğerleri, 1967; Baysal, 1972a, 1973a; İnan ve diğerleri, 1973; İnan, 1975). Kumakova ve Nikolacv (1948) 25°C de $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ sisteminde yapmış oldukları deneysel çalışmalarda, kararlı katı faz, olarak boraks, üleksit ve inyoitin oluştuğunu gözlemişlerdir. Na-O-sisteminde 26°C de çalışan araştırmacılar Valyashko ve Wlassowa (1969). $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 1.5-2.3. pH ın 8.5-11 arasındaki değerlerinde çözeltideki polianyon tipi değişmesine rağmen sadece boraksı elde etmişler, bu mineralin polianyonuna $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 2, pH ın 9 olduğu koşullarda ulaşılmıştır. Nikolacv ve Chelisheva (1940). 25°C de $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemlerinde inyoit ve inderitin oluştuğunu belirlemiştir. Deneysel çalışmalardan görüldüğü gibi, çözelti ile denge durumunu koruyan borat mineralleri, serilerinin en yüksek su molekülleri içeren üyeleridir. Ayrıca, bu minerallerde OM incelemeleri ile gözlenen pirojenik ve otijenik mineral kapanımları, bunların birincil olarak oluştuğuna işaret eden diğer bir veridir. Ancak, bulunuş şekilleri birbirinden farklı borat minerallerinin oluşum mekanizmaları da farklıdır. Örneğin, tabakalı boraks ve üleksitin göl suyunda doğrudan kimyasal çökme; kıltaşı/marnlar içerisinde yumrular ve özşekilli kristal veya kristal toplulukları biçimindeki boraks, üleksit, inyoit, kolemanit, kurnakovit, inderit ve tunelitin otijenik; tabakalı boraksları keser durumdaki camı boraksların ise post-diyajenetik süreçler ile oluştuğu düşünülmektedir.

Na-borat zonunda el örneği düzeyinde kil/mam ile dokunak yaptığı kesimlerde yer yer gözlenen boraks-üleksit geçişlerinin de ikincil olmayıp diyajenetik süreçler sonucunda ortaya çıkmış olmaları gerekmektedir. Şöyle ki, boraksın $(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4)^{2-}$ (Morumolo, 1956), üleksitin ise $(\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6)^{3-}$ (Clark ve Appleman, 1964) polianyonlarına sahip olması. bu minerallerin katı-katı fazda, aşağıda verilen reaksiyon sonucu (Christ ve diğerleri, 1967) oluşmaları mümkün görülmektedir.



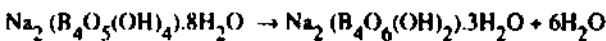
Bu tür geçişler, boraksın killerin gözeneklerindeki Na/Ca oranı ve nispeten pH'ı düşük çözeltilerle denge durumunu koruyamayıp, çözünmesi ve bu çözeltilerden itibaren de üleksitin oluşumu ile ilgilidir.

Diğer Na borat minerallerinden tinkalkonit, yaklağı birincil olarak gözlenen bir mineral değildir. Açık ocaktan çıkarılan boraks, atmosferik koşullarda aşağıdaki reaksiyon gereğı dehidratasyona uğrayarak hızlı bir biçimde (örneğin bir-iki hafta) tinkalkonite dönüşmektedir.



Tinkalkonitin polianyonunun $(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4)^{2-}$ (Christ ve Garrels, 1959). boraksınki ile aynı olması nedeniyle bu dönüşüm yapısal bir değişikliği gerektirmemektedir.

Bir Na-borat minerali olan kernit, serisinin en düşük sulu üyesi olup, $(\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2)^{2-}$ tipi polianyona (Christ ve Garrels, 1959) sahiptir. Baysal ve Ataman (1975) gözlemlerine dayanarak kemitin oluşumunun kink sistemleri ile ilgili nispeten sıcak post sedimanter çözeltilere bağlamaktadır. Sunder (1980) ise yataklı gözlediğini ifade ettiği sülfat minerallerinin (jips, anhidrit, globerit) varlığına ve Bowser'in (1964) bulgularını esas alarak, kemitin NaCl'ca zengin bir ortamda başlangıç çözeltilisinden itibaren oluştuğu görüşünü benimsemiştir. Bilindiğı gibi Bowser (1964), yaptığı deneysel çalışmalar ile $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{NCI}-\text{H}_2\text{O}$ sisteminde boraks+halitin. 36.8°C de kemit+halite, 39.6°C de tinkalkonit-halite dönüşüğünü saptamıştır. Ancak, Bowser'in (1964) belirttiğı parajenezlerin Kırka borat yatağında gözlenmemesi. Sunder'in (1980) görüşlerinin geçerliliğini zayıflatmaktadır. Kemitin, kurnakovit (Mg-borat) ve tunelitin (Sr-borat) bol olarak bulunduğu alt NaCa-borat zonuna yakın kesimlerde gözlenmesi, bu mineralin oluşumunda Mg ve Sr'un etkilerinde araştırmaya değer olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, boraks ve kernitin farklı polianyonlara sahip olması, aşağıda verilen reaksiyon gereğı ikincil bir dönüşümü olanaksız kılmaktadır.

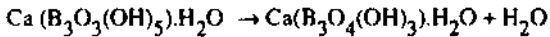
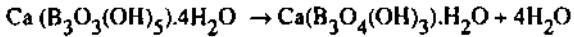


Dolayısıyla bu iki mineralin oluşumunda suyun aktivitesini denetleyen Mg ve Sr gibi elementlerin önemli olduğu düşünülmektedir.

Ca-borat zonunun en bol minerali olan kolemanitin ($\text{Ca-B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oluşumu da diğer borat mineralleri gibi tartışmalıdır. Türkiye'deki ve dünyanın diğer ülkelerindeki borat yatakları incelendiğinde (Schaller, 1930; Gale, 1946; Muesig, 1959; Smith, 1960; Aristarian ve Hurlbut, 1972; Baysal, 1972a; İnan ve diğerleri, 1973; Helvacı ve Firman, 1977; Gündoğdu, 1982; Yalçın, 1984; Yalçın ve Gündoğdu, 1987; Temel, 1987), bu yataklarda inyoit veya meyerhofferit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) yerine kolemanitin egemen olduğu görülür. Bu durumu, İnan (1975) ile özpeker ve İnan (1978) kolemanitin duyarlılık alanının inyoitinkinden çok daha geniş olmasına bağlamakta ve yataklar gömüldükten sonra inyoitin suyunu kaybederek kolemanite dönüştüğünü ileri sürmektedir. Kırka basenindeki kolemanitler de İnan ve diğerlerine (1973) ve Sunder'e (1980) göre ikincil olup genellikle üleksitten, bir kısmı da inyoitten türemiştir.

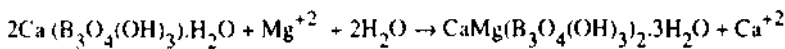
Boratların kökenini açıklamak için Nikolaev ve Chelischeva (1940), Kumakova ve Nikolaev (1948) tarafından yapılan ve içeriği yukarıdaki paragraflarda belirtilen deneysel çalışmaların dışında, İnan ve diğerleri (1973) ile Ataman ve Baysal (1973) tarafından yapılan deneysel araştırmalar da bulunmaktadır. Bu araştırmacılar İnan ve diğerleri (1973), değişik basınç ve sıcaklıklarda $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde, 1 atm basınç ve 38°C 'in üzerinde inyoitin meyerhofferite, aynı sıcaklık ve 500 atm basınçta ise kolemanite dönüştüğünü belirleyerek, çalışılan basıncın, borat yatağının oluşumundaki beklenen basınçtan fazla olduğunu, jeolojik ortamlara uygulanamayacağını ifade etmişlerdir. Ataman ve Baysal (1973) ise değişik sıcaklıklarda yaptıkları çalışmalar sonucunda, inyoit \rightarrow meyerhofferit, inyoit \rightarrow kolemanit, meyerhofferit \rightarrow kolemanit dönüşümlerinin gerçekleşmediğini gözlemişlerdir. Diğer araştırmacılar İnan (1977), inyoit \rightarrow kolemanit + su reaksiyonunun basınç-sıcaklık (PT) diyagramından giderek, inyoitin yüzeysel koşullarda, 34°C 'nin (± 3) üstündeki sıcaklıklarda kolemanite geçebileceğini belirtmekte, bu mineralin oluşumu için gömülmenin önemli olmadığını, asıl etkenin sıcaklık olduğunu ifade etmektedir.

Diğer taraftan, inyoit ve meyerhofferitin aynı $(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_3)^{-2}$ (Clark, 1959; Christ ve Clark, 1960), kolemanitin ise $(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)^{-2}$ (Christ ve diğerleri, 1958) farklı bir polianiyondan oluşması, inyoit \rightarrow meyerhofferit geçişinin sıcaklığa bağlı bir dehidratasyon sonucunda gerçekleşebilme olasılığını artırmaktadır. Buna karşın, inyoit veya meyerhofferitten ibaren kolemanitin oluşabilmesi için,



reaksiyonlarının gerçekleşerek bu mineraldeki polianyonların parçalanıp yeniden düzenlenerek kolemanitin polianyonuna dönüşmesi gerekmektedir. Borat yataklarının bu değişimi sağlayacak sıcaklık ve basınç (gömülme) koşullarına ulaşılmadığı bilindiğine göre Ca-borat serisinin yüksek sulu üyelerinden itibaren kolemanitin katı fazdaki bir dönüşüm sonucu oluşması mümkün görülmemektedir. Yalçın ve Gündoğdu (1987) tarafından da belirtildiği gibi bu dönüşümü sağlayan ana parametre suyun aktivitesi olup kolemanitin yüzeysel koşullarda, yani sediman-su yüzeyi sınırında özellikle buharlaşmaya bağlı olarak daha az sulu bir ortamda kararlı durumunu koruyamayan inyoitin çözünmesi sonucu oluşan çözeltilerden itibaren veya yine yüzeysel koşullarda aşırı doygun çözeltilerden kimyasal yolla çökmesi olası görülmektedir. Kolemanitlerde gözlenen değişik mineral kapanımları ve bu mineralin özellikle yumrular biçiminde büyümesi, ayrıca başka borat minerallerinden türediğini gösteren psödomorflara rastlanılmaması, Ca-borat minerallerinin killi seviyelerle birbirinden ayrılmış olarak gözlenmesi, bu mineralin birincil olduğu görüşünü geçerli kılmaktadır.

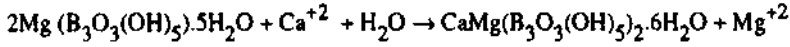
Ca-borat zonunda kolemanit ile birlikte bulunan hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) yapısını, Rumanov ve Ashirov'a (1964) göre $(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)^{-2}$ polianyonu oluşturmaktadır. Bu mineralin kolemanitten diyajenetik transformasyon ile oluşması, benzer polianyonlara sahip olmaları nedeniyle olasıdır. Aşağıdaki reaksiyondan da kolayca görüleceği gibi, bu dönüşüm için Mg^{+2} iyonunun Ca^{+2} un yerine geçmesi ve 2 molekül su eklenmesi yeterli olmaktadır.



Kırka borat yatağında Mg un zenginliği gözönüne alınırsa bu oluşum mekanizmasının geçerli olacağı düşünülebilir. Ancak, yanal devamlılığı olan ve killilerle kolemanitlerden ayrılmış tabakalı hidroborasitlerin oluşumu, bu mekanizma dışında tutulmalıdır. Bu tür hidroborasitler ise gölün Mg/Ca oranının yüksek olduğu dönemlerin birincil ürünleridir.

Diğer Ca-borat minerallerinin pandemit, $(Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O)$ Christ ve diğerlerine (1967) göre $(B_3O_7(OH)_3)^{4-}$ tipi polianyona sahiptir. Ayrıca bu mineral, basende gözlenen serisinin diğer üyelerine göre daha fazla CaO daha az H_2O içermektedir. Pandemitin, Sarıkaya formasyonunda Ca/Mg oranının giderek arttığı boratlı zonun üst kesiminde gözlenmesi, bu mineralin Ca/H oranının yüksek olduğu dönemlerin diyajenetik ürünleri olduğuna işaret eder niteliktedir.

Kırka borat yataklarında gözlenen Mg-boratlardan kurnakovit ve inderit aynı kimyasal bileşime ve polianyona $(B_3C_2(OH)_3)$ (Da-Nean, 1965; Rumanov ve Ashirov, 1964a) sahiptir. Ancak kurnakovit triklinal, inderit monoklinal sistemde kristalleşir. Mg-boratlar ile aynı zonda bulunan inderboritin $(CaMgB_6O_{11} \cdot 11 H_2O)$ yapısında kurnakovit ve inderitte olduğu gibi aynı polianyon (Christ, 1960) gözlenmektedir. Bu minerallerden kurnakovit ve inderitin genellikle killer içinde özşekilli kristaller halinde gözlenmesi ve serilerinin en yüksek sulu üyeleri olmaları nedeniyle birincil minerallerdir. inderitin yer yer de kurnakovit mineralleri üzerindeki büyümeleri, diyajenetik süreçler sırasındaki fiziko-kimyasal değişimler sonucu, inderitin kurnakovitten türediği düşünülebilir, inderborit ise Baysal'ın (19736) gözlemlerine göre, kurnakovitten oluşmuş psödomorflardır. Ancak, bu mineralin oluşumu, mekanizma açısından kolemanit — hidroborasit dönüşümüne benzemekte, bu dönüşümde ise Ca^{+2} iyonu yapıya girmekle, Mg^{+2} un bir kısmı yapıyı terketmektedir. Bu durum aşağıdaki kimyasal reaksiyonda ifadesini bulmaktadır.



inceleme alanında, tek Sr-borat minerali olan tunelitin yapısal formülü Clark (1964) tarafından $(OH)_3 \cdot 3H_2O$ olarak verilmiştir. Kırka borat yatağındaki tunelitler (Baysal, 1972b), İnan ve diğerlerine (1973) göre ikincil, Sunder'e (1980) göre birincildir. Bu araştırmacılar İnan ve diğerlerinin (1973) yataktaki tunelit dahil özşekilli bütün borat minerallerinin ikincil olduğunu ileri sürmesi dikkati çekicidir. Tunelit, yatakta Ca ve NaCa-borat zonlarında killer içinde özşekilli kristal toplulukları halinde bulunmakta, diğer borat mineralleri ile arasında dokusal-yapısal bir geçiş gözlenmemektedir. Bu da tunelitin, diğer boratların oluşumu sırasında killi-karbonatlı kayaçların gözeneklerindeki Sr/Ca oranı yüksek çözeltilerden otijenik olarak oluştuğuna işaret etmektedir. Basenin Sr bakımından zenginliği ve mineralojik-jeokimyasal evrimi gözönüne alındığında, tunelitin de diğer bütün borat, karbonat ve simektit mineralleri gibi neoformasyon mekanizmasının ürünleri olduğu sonucuna varılabilir.

SONUÇLAR

Bu çalışma ile aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır:

- 1 - Orta-Üst Miyosen yaşlı Kırka borat yatakları, volkanosedimanter bir dizilimde yer almakta olup kıtasal kabuğun önemli miktarda katkıda bulunduğu bir magma ile ilişkilidir.
- 2 - Borat minerallerinden boraks, üleksit ve kolemanit sinsedimanter; kemit, inyoit, meyerhofferit, pandemit, kurnakovit ve tunelit diyajenez-otijenez; inderit, inderborit ve hidroborasit ise otijenez ve/veya diyajenetik transformasyon mekanizmasının ürünleridir.
- 3 - Borat mineralleri, basenin kuzeybatısında Ca-borat, güneydoğusunda ise yanal ve dikey yönde Na, NaCa ve Ca-borat biçiminde mineralojik zonlanma göstermektedir. Bu mineralojik-kimyasal değişim, yatağın paleotopografik yükselimi ve-veya faylanmalar ile havzanın iki alt havzaya ayrılarak farklı fiziko-kimyasal ortamların ortaya çıkarılmasının bir sonucudur.
- 4 - Borat minerallerine Sr ve Li bakımından zengin kil ve karbonat mineralleri (hektorit+ideal dolomit) eşlik etmektedir. Boratlarla birlikte bulunan bu mineraller, çevredeki olası yeni yatakların bulunmasında mineralojik bir ölçüt oluşturmaktadır.

KATKI BELİRTME

Bu araştırmacının arazi çalışmaları ile ilgili bölümü Etibank Genel Müdürlüğü Kırka Boraks işletmeleri Müessese Müdürlüğü'nün, laboratuvar çalışmaları ile ilgili bölümü ise Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği ve Araştırma Fonu

Başkanlığının desteği ile gerçekleştirilmiştir. Yazarlar adı geçen kuruluşlara, Etibank Genci Müdür Yardımcısı Gürsel Karaca'ya. Müessese Müdürleri Hüsnü Çağlayan ve Mustafa Karacaoğlu'na, ayrıca çalışmanın çeşitli aşamalarında görüş ve önerileri ile katkıda bulunan Hacettepe Üniversitesi öğretim üyelerinden Doç. Dr. Hasan Bayhan ve Doç. Dr. M. Niyazi Gündoğdu'ya teşekkürü bir borç bilirler.

Yayına venildiği tarih, 27 Şubat 1990

DEĞİNİLEN BELGELER

- Arda, T., 1969. Kırka-Sarıkaya boraks yatağının jeolojik etüdü: MTA Rap., 4158 (yayımlanmamış), Ankara.
- Aristarian, L.F. ve Hurlbut, Jr. C.S., 1972, Boron minerals and deposits. Part I Lses. Distribution and economic minerals of boron: Min. Record. 3. 165-172.
- Ataman, G., 1966, Geochimie des mineraux argileux dans les bassins sedimentaires marins. Etudes sur le bassin Triassique du Jura: Mem. Serv. Carte Geol. Als. Lorr, 25. 237s.
- , 1967, La geochimie du bore et du gallium dans les mincraux argillcux: Chem. Geol., 2, 297-307.
- ve Baysal, O., 1973, Bazı bor minerallerinin termik reaksiyonları ve bunların atom yapısına etkisi: Cumhuriyetin 5ü. Yılı Yerbilimleri Kong. Bült. MTA Yayl., 537-565.
- ve———, 1978, Clay mineralogy of Turkish borate deposits: Chem Geol., 22, 233-247
- Baysal, O., 1972a.. Sankaya (Kırka) borat yataklarının mineralojik ve jenetik incelenmesi: Doçentlik tezi, H.Ü Müh Fak, 157s. (yayımlanmamış), Beytepe, Ankara.
- , 1972b, Sankaya (Kırka) boratlarında yeni bir stronsiyum borat minerali: Tunelit: MTA Derg., 79, 22-30.
- , 1973a. Sankaya (Kırka) borat yataklarının oluşumu: Türkiye Mad Bil. Tek III. Kong . 255 277.
- , 1973b, Türkiye'deki yeni bulunan sulu magnezyum-borat mineralleri: Kumakova, inderit, inderborit: MTA Derg., 80, 89-99.
- , 1974, Kırka borat yataklarındaki kil mineralleri üzerine ön çalışma: Türkiye Jeol. Kur. Bull , 17. 17-30.
- ve Ataman, G., 1975, Türkiye'de yem bir bor minerali: Kemit ve oluşumunun tartışması: Türkiye Jeol. Kur. Bült., 18, 3-10.
- Bowser, C.J., 1964, Geochemistry and petrology of the sodium borates in the non-marine evaporite environment: Ph. D. Dissertation, University of California, Los Angeles, 110s
- Christ, C.L., 1960, Crystal chemistry and systematic classification of hydrate borate minerals: Amer. Min., 45. 334-340.
- ; Clark, J.R. ve Evans, H.T.Jr., 1958, Studies of borate minerals (III): The crystal structure of Colemanite, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Acta Cryst., 11. 761-770.
- ve Garrels, R.M., 1959, Relations among sodium borate hydrates at Kramer deposits, Boron, California: Amer. J. Sci., 257, 516-528.
- ve Clark, J.R., 1960. Studies of borate minerals (IX): The crystal structure of meyerhofferite, $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Z. Krist., 114, 321 - 342.
- ; Truesdell, A.H ve Erd, R.C., 1967, Borate mineral assemblages in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$: Geochim. Cosmochim Acta, 31, 313-337.
- ve Hostetler, P.B., 1970, Studies in the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (II): The activity-product constant of magnesite: Amer. J. Sci., 268. 439-453.
- Clark, J.R., 1959, Studies of borate minerals (IV): The crystal structure of inyoite, $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Acta Cryst., 12, 162-170.
- . 1964, The crystal structure of tunellite. $\text{SrB}_6\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Amer. Min., 49, 1549-1568.
- ve Appleman, D.E., 1964. Pentaborate polyanion in the crystal structure of ulexite. $\text{NaCaB}_5\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Science, 145, 1295-1296.

- Da-Nean, Y., 1965, The structure of kurnakovite: *Scientia Sinica*. XIV, 1086-1089.
- Gale, U.S., 1946, Geology of the Kramer borate district. Kern County, California: *Calif. J. Mines Geol.*, 42, 325-378.
- Goldschmidt, V.M., 1954, *Geochemistry*: Oxford Univ. Press, 730s.
- _____ ve Peters, C., 1932, The geochemistry of boron *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-Physik, Ki.* 402-407, 528-545.
- Gök, S.; Çakır, A. ve Dündar, A., 1980, Kırka civarında boratlı Neojen'in stratigrafisi petrografisi ve tektoniği: *Türkiye Jeol. Kur. Bült.*, 2, 53-62.
- Gündoğdu, M.N., 1982, Neojen yaşlı Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi: Doktora tezi, H.Ü. Fen Bil. Enst., 386 s. (yayımlanmamış), Beytepe, Ankara.
- _____ ve Yalçın, H., 1985, Possible use of Strontium in borate exploration: An example from Bigadiç and Emel Neogene basins of Turkey: I. World Congress on Non-metallurgical Minerals, Belgrade, Yugoslavia, 15-19 April, Summary, 2, 289-300.
- Harder, H., 1959, Contribution to the geochemistry of boron: ü. Boron in sediments: In *Benchmark Papers in Geology/23*, 1975, C.T. Walker (Ed.), Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, 83-105.
- Helvacı, C. ve Firman, R.J., 1977, Emel borat yataklarının jeolojik konumu ve mineralojisi: *Jeol. Müh. Derg.*, 2, 17-29.
- Holland, H.D.; Quirk, R.F. ve Motll, M.J., 1976, The non-importance of reverse weathering reactions in an ocean: Abstracts with Programs, *Geol. Soc. Amer. Ann. Meeting*, 8, p. 922.
- İnan, K., 1975, Sulu bor mineral yataklarının oluşum modeli: *Türkiye Jeol. Kur. Bull.*, 18, 165-168.
- _____, 1977, Su taşıyıcı bor mineralleri arasındaki denge ilişkileri: TÜBİTAK V. Bilim Kong. Tebliğleri, 185-195.
- _____; Dunham, A.C. ve Esson, J., 1973, The mineralogy geochemistry and origin of the Kırka borate deposit, Eskişehir province, Turkey: *Inst. Min. Mel.*, 82, 114-123.
- Kcith, M.L. ve Degens, E.T., 1959, Geochemical indicators of marine and fresh water sediments: In *Researchs in Geochemistry*, P.H. Aberson (Ed.), John Wiley and Sons, 38-61. New York.
- Krauskopf, K.B., 1981, *Introduction to geochemistry*: McGraw Hill, 721 s.
- Kumakov, A.G. ve Nikolaev, A.V., 1948, The solubility isotherm of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C: *Akad. Nauk. SSSR Izv. Old. Khim. Nauk*, I, 377-382.
- Malinkov, S.V.; Lisitsyn, A. Ye. ve Sumin, L.V., 1982, Boron-isotope distribution in natural borates and borosilicates as an indicator of conditions their genesis: *Doklady Earth Sci. Sec.*, 267, 193-195.
- Morumolo, N., 1956, The crystal structure of borax: *Min. J. Japan*, 2, 1-18.
- Muessig, S., 1959, Primary borates in playa deposits: Minerals of high hydration: *Econ. Geol.*, 54, 495-501.
- Nikolayev, A.V. ve Chelishcheva, A.G., 1940, The isotherm of the systems: $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgO}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$: *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*-28. 127-130.
- Ohrdorf, R., 1968, Einbeitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 191-208.
- Özpeker, I., 1969, Batı Anadolu borat yataklarının mukayeseli jenetik etüdü: İTÜ Doktora tezi, 116s. İstanbul.
- _____ ve İnan, K., 1978, Balı Anadolu borat yataklarında izlenen mineral birliklerinin yalak evrimiyle ilişkileri: *Türkiye Jeol. Kur. Bült.*, 21, 1-10.
- Reynolds, R.C., 1965, The concentration of boron in Precambrian seas: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1-16.
- Rumanov, I.M. ve Ashirov, A., 1964a, The determination of the crystal structure of inderile: *Sov. Phys. Crystl.*, 8, 414-428.
- _____ ve _____, 1964b, Determination of the crystal structure of hydroboracite, $(\text{CaMgB}_3\text{O}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: *Sov. Phys. Crystl.*, 8, 665-680.

- Schaller, W.T., 1930, Borate minerals from the Kramer district. Mohave Desert, California: U.S. Geol. Survey Prof. Paper. 158-1.137-170.
- Seyfried, Jr. W.E; Janecky, D.R. ve Mottl, M.J.. 1984, Alteration of the oceanic crust: implications for geochemical cycles of lithium and boron: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48,557-569.
- Shaw, D.M. ve Bugry, R., 1966, A review of boron Sedimentary geochemistry in relation lo new analyses of some North American shales: *Can. J. Earth Sci.* 3. 49-63.
- Smith, W.C, 1960, Borax and borates: In *Industrial Minerals and Rocks*. Amer. Inst. Min. Mec Pet. Eng.. 103-122.
- Sunder, M., 1980, Sankaya (Kırka-Eskişehir) borat yataklarının jeokimyan: *Türkiye Jeol. Kong. Bült*, 2, 19-34.
- Temel, A., 1987, Bigadiç baseni merkezi kesiminin mineralojik-petrografik. jeokimyasal incelenmesi ve neoformasyon minerallerinin dağılımı: *Yük. Mah. tezi*, H.O. Fen Bil. Enst. 163 s. (yayımlanmamış), Beytepe, Ankara.
- Valyashko, M. ve Wlassowa, E.W.. 1969. IR-absorpbonspektren von boraten und borhaltiger Waessrigen Lösungen: *Jenaer Rundschau*. 1. 3-11.
- Yalçın, H., 1984, Emet Neojen gösel baseninin jeolojik ve mineralojik-petrografik incelenmesi: *Yük. Müh. tezi*, H.O. Fen Bil. Enst.. 269 s. (yayımlanmamış), Beytepe. Ankara.
- , 1988, Kırka (Eskişehir) yöresi volkanosedimanter oluşumlarının mineralojik-petrografik ve jeokimyasal incelenmesi: *Doktora tezi*, H.O. Fen Bil. Enst. 209 s. (yayımlanmamış), Beytepe, Ankara.
- , 1989. Neojen yaşlı Kırka (Eskişehir) volkanosedimanter gösel baseninin stratigrafik ve tektonik özellikleri: *C.O. Yerbilimleri Derg.*, 6/7. 1 (baskıda).
- ve Gündoğdu, M.N., 1987. Neojen yaşlı Emet gösel volkanosedimanter baseninin mineralojik-petrografik incelenmesi: *Neoformasyon minerallerinin oluşumu ve dağılımı: Yerbilimleri*, 14.45-65.
- ; Liewig, N.; Bayhan, H. ve Gündoğdu, M.N.. 1988, Kırka (Seyügazi-Eskişehir) yöresi volkanik-volkanosedimanter kayaçların jeokronolojisi ve jeokimyan: *H.O.'de Yerbilimlerinin 20. Yılı Semp.*, H.O. Müh. Fak., Bildiri özleri, s. 56, Beytepe. Ankara.
- ; Gündoğdu, M.N. ve Liewig, N., 1989. Relationships between smectite and carbonate minerals in the Kırka volcanosedimentary basin, Eskişehir, Turkey: *Ixth International day Conference, Strasbourg, France, Abstract*, p. 437.