

SARIKAYA (KIRKA) BORAT YATAKLARININ OLUŞUMU

Orhan BAYSAL*

Özet

Neojene ait laküstr-volkanik fasiyesli tortulların içinde yer alan Sarıkaya (Kırka) borat yataklarında; boraks, uleksit, kumakovit, hidroterit, tonerit, kolemanit, inderborit, meyerhoferit ve İnyoit mineralleri saptanmıştır.

Yatakların oluşumu ile volkanik faaliyetler arasında sıkı bir ilişki mevcuttur. Zira gerek borat serisinin, gerekse taban ve tavandaki killi kayaç serilerinin içinde tüfit arakat seviyeleri yaygındır. Miyosen sonunda tegekkül eden fay çatlaklarından gelen borikasit, sodyum, magnezyum içeren ekshalasyonlar, keza volkan çamur ve külleri mevcut neojen göllerine direkt karışmışlardır.

Yatakların esasını teşkil eden boraks, aynı zamanda uleksit, kumakovit, hidroterit ve İnyoit değişik fizikokimyasal koşullar sonucu göl sularında primer olarak çökelmiş ve ekshalatf-seâtmanter kökenli Sarıkaya borat yataklarını oluşturmuştur. Yatakların *genç* sedimanlarla Örtülüp gömülmesinden sonra sıcaklık ve basınç koşulları, keza kapiller suyun bileşimi ve hidrostatik basıncı değişmiştir. Bu yeni fizikokimyasal koşullar altında kararlı durumlarını koruyamayan primer boratlardan; uleksit, kolemanit, meyerhoferit, inderborit ve tunelit sekonder olarak teşekkül etmiştir.

Abstract

Sarıkaya borate deposit contains borax, ulexite, kurnakovite, inderite, tunellite, collemanite, inderborite, meyerhofferite and inyoite minerals and these are found within Neogene sediments representing lacustrine-volcanic facies.

Formation of the deposit is mainly controlled by volcanic activity. This relationship is indicated by the presence of widespread tuffite interlayers found both among marly

(*) Doçent Dr. Mineralog, Yerbilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi - Ankara.

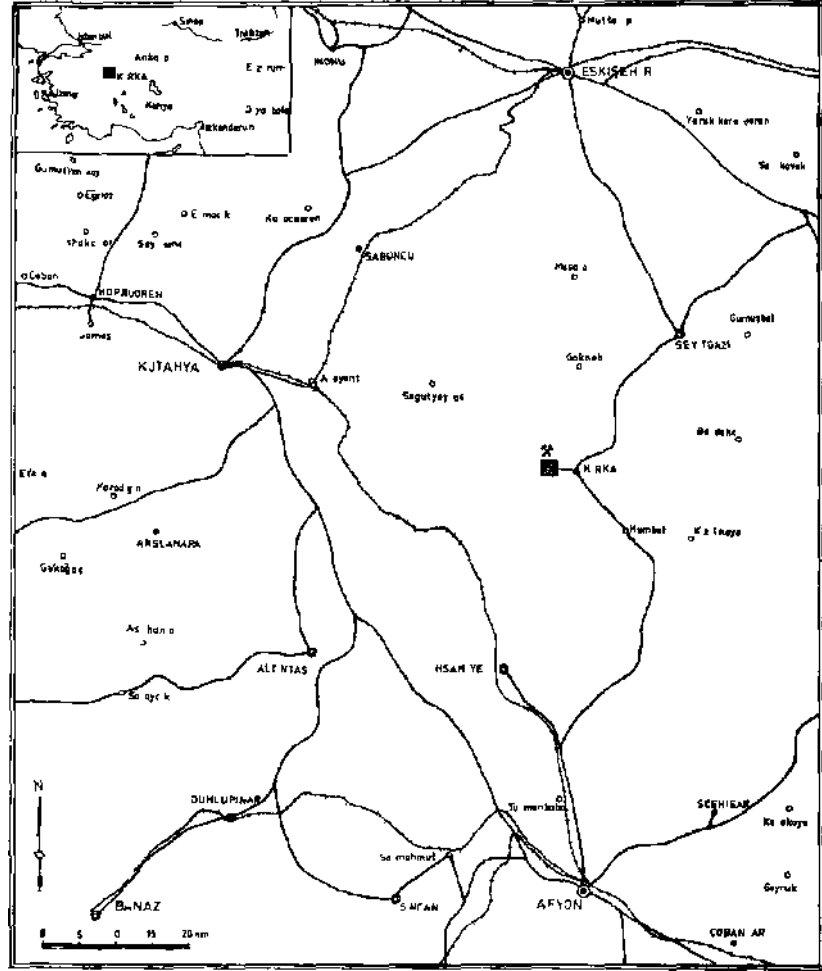
layers forming- top and bottom of the deposit and within the orebody itself. Volcanic exhalations carrying boric acid, sodium and magnesium vapours were risen through fault fractures which were opened during late Miocene times. These exhalations were mixed up with volcanic ashes and muds deposited in Neogene lakes.

Basic mineral **borax** together with **ulexite**, **kurnakovite**, **Inderite** and **tayoite** were primarily precipitated in lakes due to various physical-chemical conditions yielding Sankaya borate deposits of exhalative-sedimentary origin. Temperature-pressure conditions as well as composition and hydrostatic pressure of capillary water were changed after the burial of deposit by younger sediments. Since primary borates have become unstable under new physical-chemical conditions, the secondary **ulexite**, **coUemanite**, **inderborite**, **meyerhofferite** and **tunellite** were formed.

1. Giriş

Eskişehir - Afyon - Kütahya üçgeninin içinde yer alan Sankaya (Kırka) borat yatakları Türkiye'de ilk bulunan Na-borat yataklarıdır (Şekil 1). Yer altında gizli duran maden zenginliklerinin bir kıymet haline getirilebilmesi, işletilebilmesi için, bunların sadece mevcut olduğunun bilinmesi yetmez. Bir yandan yatağın jeolojisi, mineralojisi, petrografisi, diğer yandan jeokimyası ve oluşumunun tam olarak saptanması gerekir. Ancak bundan sonradır ki sıhhatli rezerv hesapları yapılabilir, işletme, zenginleştirme ve istihsal için isabetli adımlar atılabilir, işte bu nedenle, ekonomik kalkınma gayreti içinde bulunan yurdumuzun hayatî bir sorunu olan borat yataklarına ışık tutabilmek için, yazar Sarıkaya borat yataklarım incelemeyi yalnız ilmî değil, aynı zamanda millî bir vazife olarak görmüş ve ele almıştır.

Gerek yapılan sistematik sondaj karotlarından elde edilen, gerekse arazi çalışmaları esnasında toplanan numuneler, mikroskopik, kimyasal, X-ışınları difraksiyon analizleri üe incelenmiştir. Bu suretle; yatakların özellikle mineralojisi, jenezi ayrıntılarıyla gün ışığına çıkarılmış, jeokimyası, petrografisi ve jeolojisi ise genel hatlarıyla saptanmıştır (Baysal, 1972). Burada söz konusu yatakların yalnız jenezi ele alınıp işlenecektir.



Şekil 1 — Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının lokasyon haritası.

Miyosen sonundan itibaren dikey hareketler nedeniyle bölgede 'kırık tektoniği' başlamış, bunun neticesi olarak da faylanmalar, yer yer çökme ve yükselmeler meydana gelmiş, aynı zamanda da saha sürekli volkanik faaliyetlere sahne olmuştur, inceleme sahası Neojen oluşumları ile örtülmüştür. Bunlar dikey hareketlerle meydana gelen tektonik göllerde çökelmiş laküstr-

volkanik fasiyesli tortullardır. Yataklar Neojene ait bu laküstr-volkanik fasiyesli tortulların içinde yer alır.

İncelenen Sarıkaya bölgesinde volkanik kökenli sedimanların yaygın olması, gerek borat serisinin, gerekse taban ve tavandaki killi-kayac. serilerinin içinde sık sık tüfit arakat seviyelerinin bulunması, yatakların oluşumu ile volkanik faaliyetler arasında sıkı bir ilişkinin mevcut olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yatakların oluşmasını mümkün kılan bor getirimi volkanik süreçlerle olmuştur. Volkanik getirimli bor göl sulanna daha çok ekshalasyonlar kanalıyla karışmıştır. Keza sodyum ve magnezyumun büyük bir kısmı ekshalasyonlarla gelmiş, buna karşılık kalsiyum göl sulanna dışarıdan taşınmıştır. Yatakların oluşmasından önceki ve sonraki kalker sedimantasyonu da bunu doğrulamaktadır.

Sarıkaya borat yataklarında, Türkiye'de bilinen diğer yataklardan farklı olarak, başta Na-borat olmak üzere, Na-Ca-, Mg-, Sr- ve Ca-borat minerallerine bir arada rastlanır. Saptanan mineraller; boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), uleksit ($\text{NaCaB}_6\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), kurnakovit ($\text{CaMg}_2\text{B}_4\text{O}_{14} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), inderit ($\text{Mg}^{+2}\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), inderborit ($\text{CaMgB}^+\text{O}^-\cdot 11\text{H}_2\text{O}$), tunelit ($\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kelemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), meyerhoferit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), inyoit'tir ($\text{Ca}^+\text{BeO} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$). Bunlardan boraks yatakların yaklaşık %80'ini tegkü etmektedir.

Volkanik faaliyetler neticesinde mevcut fay çatlaklarından zaman zaman püskürerek göl sularına karışan, kül mertebesinde ve volkanik cam tozları bakımından zengin olan piroklastikler, granulometrik inceliği, camsı yapısının termodinamik kararsızlığı ve ortamın bazik olması nedeniyle hidrolize ('akuatolize') olup çözülmüştür. Bu suretle göl sularına karışan silis, magnezyum, kısmen de alüminyum, P-T koşullarının düşük olmasına rağmen, Mg-montmorillonit'i (hektorit), dolayısıyla taban ve tavandaki, keza arakatlardaki killi kayaçları oluşturmuştur.

Yataklarda saptanan bor-mineralleri arasındaki jenetik ilişkilerden, dolayısıyla yatakların oluşumundan söz etmeden önce, deneysel araştırmalardan elde edilen sonuçların, keza

adı geçen minerallerin arasındaki termodinamik ve jeokimyasal ilişkilerin bilinmesinde yarar vardır.

2. Deneysel Araştırmalar

Kimyasal formülü $\text{NaAO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olan boraks kendi serisinde en fazla su içeren bir mineraldir. Bu, bileşimindeki 5-molekul suyunu vererek tinkalkonit'e, $\text{Na}_3\text{BO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, oda 1-molekü suyunu vermek suretiyle kernit'e, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dönüşür. Sulu Na-tetraboratlardan doğada serbest olarak yalnız boraks, tinkalkonit ve kernit bulunur.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - H_2O , keza Na_2O - B_2O_3 - H_2O sistemleri muhtelif araştırmacılar tarafından incelenmiş ve boraks, tinkalkonit, kernit arasındaki denge ilişkileri sayısız deneysel araştırmaya konu olmuştur (Menzel ve Schulz, 1940; Christ ve Garrels, 1959; Bowser, 1964; vb.). Netice olarak görülmüştür ki, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, keza Na_2O - B_2O_3 - H_2O sisteminde kararlı katı faz olarak yalnız boraks ve kernit mevcuttur. Araştırma sıcaklıklarında (0-100°C) tinkalkonit daima metastabil bir fazdır.

Bowser (1964) 1 atm. hava basıncı altında ve 0 - 100°C arasında $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sistemi için sıcaklık - çözünürlük durumunu incelemiştir. Buna göre; boraks - doymuş çözelti sistemi düşük sıcaklıklarda kararlıdır ve 60,8°C'de metastabil tinkalkonit - doymuş çözeltisine dönüşür. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sistemi hakikî termodinamik dengeye getirildiği zaman, boraks - doymuş çözeltisi kernit - doymuş çözeltisine 58,5°C'de dönüşmektedir.

Bowser (1964), aynı zamanda çözeltide mevcut yabancı bir tuzun Na_2O - H_2O sistemine etkisini saptayabilmek için, 1 atm. basınç altında ve 30-45°C sıcaklık aralığı içinde $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NaCl - H_2O sisteminin deneysel detay çalışmalarını uygulamıştır. Burada da kararlı katı faz olarak yalnız boraks, kernit ve kayatuzu'nun bulunduğu, tinkalkonit'in ise araştırma sıcaklıklarında yine metastabil olduğu görülmüştür. Ayrıca kararlı boraks - kernit dönüşümü için elde edilen yeni sıcaklık 36,8°C, metastabil boraks - tinkalkonit dönüşümü için ise 39,6°C'dir. O halde netice olarak söylenebilir ki, sisteme yabancı bir bileşimin, örneğin suda çözünebilir NaCl ilâvesiyle

yalnız sistemdeki boratların çözünürlüğü ve kristalleşme sıcaklıkları düşmektedir. Düşmenin miktarı tamamen ilâve edülen bileşimin cins ve miktarına bağlı olmaktadır.

Valyashko ve Wlassowa (1969) $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemini 26°C 'de $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ oranım değiştirerek incelemiştir. $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak, çözeltideki polianiyonların gelişimi, izlenen katı fazlar ve ölçülen pH-değerleri Tablo 1'de görülmektedir. Tablodan da anlaşılacağı üzere; $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ oranının büyümesi pH'nın devamlı küçülmesine ve çözeltideki polianiyon tipinin keza devamlı değişmesine sebep olmaktadır. Tabloda dikkati çeken bir ikinci husus da, çalışma sıcaklığında (26°C) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ serisinden katı faz olarak yalnız boraks'ın, yani serinin en yüksek sulu üyesinin oluşmuş olmasıdır. Aynı serinin daha düşük sulu bir ikinci kararlı katı fazı olan kernit teşekkül etmemektedir.

Tablo 1 — $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Sisteminde Değişen $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ Oranına Göre pH-Değerleri, Polianiyon Dağılımı ve İzlenen Katı Fazlar

$\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$	pH	Çözeltide saptanan polianiyonlar	Denge durumunda gözlenen katı fazlar
1	11	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	Monoborat
1,5	11	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3^-$	Boraks
1,5	10,5	$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$	Boraks
2	9	$\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$	Boraks
2,3	8,5	$\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_4^{2-}$	Boraks
3,5	7,5	$\text{B}_7\text{O}_8(\text{OH})_4^{3-}$	Boraks + Pentaborat
4,6	6,5	$\text{B}_8\text{O}_9(\text{OH})_4^{4-}$	Pentaborat
5	6,5	$\text{B}_9\text{O}_{10}(\text{OH})_4^{5-}$	Pentaborat

Kurnakova ve Nikolaev (1948) 25°C 'de $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ dörütlü kapah sisteminde yapmış oldukları deneysel çalışmalarda kararlı katı faz olarak boraks, uleksit ve inyoit'in teşekkül ettiğini gözlemişlerdir. Burada da görülüyor ki, teşekkül eden sulu boratlar kendi serilerinin en yüksek sulu üyesidir. Şöyle ki; boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve inyoit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ serisinin en yüksek sulu üyesidir.

Nikolaev ve Chelishcheva (1940) 25°C'de CaO - B₂O₃ - H₂O ve MgO-B₂O₃-H₂O sistemlerini incelediklerinde; yine serilerinin en yüksek sulu boratı olan **ityoit** ve inderit'in kararlı katı fazlar halinde oluştuğunu gözlemişlerdir.

3. Üçgen Kompozisyon Diyagramları

Christ et al. (1967) literatür verileri üe kendi gözlemlerini birleştirerek, doğada en çok rastlanan sulu borat minerallerini Şekil 2, 3 ve 4'de görülen üçgen kompozisyon diyagramlarında toplamışlardır. Diyagramlardaki mineraller evaporit kökenli sulu boratlar ve onların düşük P-T koşullarında bozulmasından meydana gelen ürünlerdir. Bu mineral toplulukları borat yataklarında ekonomik ve jeolojik en önemli boratları teşkü eder.

Diyagramlarda görüldüğü gibi, adı geçen sistemlere ait mineral topluluklarının ekserisi Sankaya borat yataklarında mevcuttur. Bu nedenle yazar, inceleme sahasında saptayabüdiği: borat minerallerinin termodinamik açıdan denge ilişkilerini gösterebümek için, bunları diyagramlara ilâve etmiştir. Metastabil fazlar diyagramlarda boş dairelerle gösterilmiştir. Diyagramlardaki kesikli çizgiler daha önce belirtilen deneysel çalışmalarla elde edilen fazlan, noktalı çizgiler ise metastabil fazları birbirine bağlamaktadır.

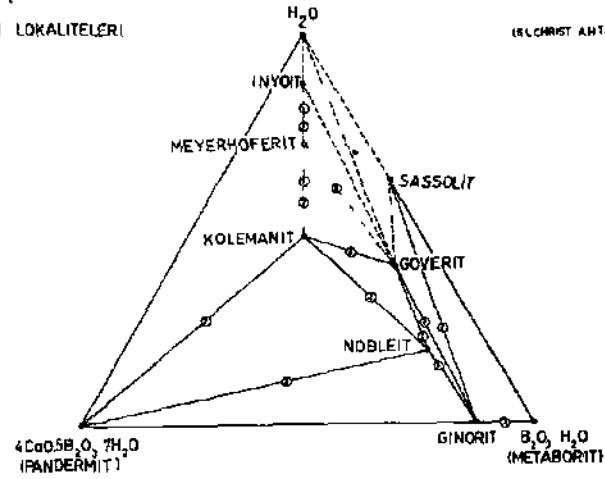
Bir petrolojik sistemin faz kaidesinin açıklanabilmesi, sistemin açık veya kapalı olmasına bağlıdır. Açık ve kapalı sistemlerin jeolojik ve termodinamik kritiğini yapan Thompson (1955) ve Korzhinskü (1965), sulu boratlar için suya açık bir sistemin kabul edilmesinin amaca daha uygun olduğunu belirtirler. Suyu açık bir sistemde, suyun aktivitesi, dolayısıyla suyun kimyasal potansiyeli ortam koşullarmca sisteme dışarıdan tespit edümektedir.

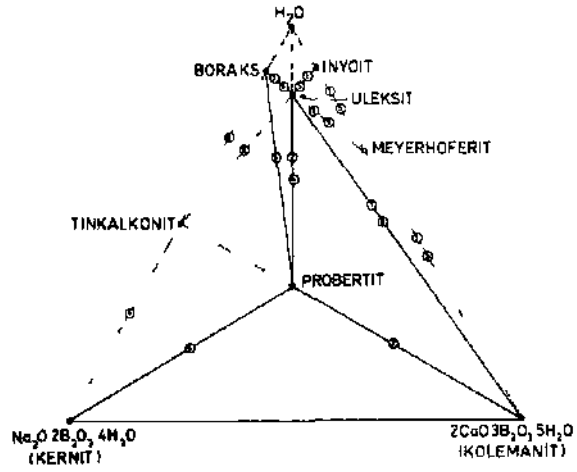
Herhangi bir petrolojik sistemin bir veya daha çok bileşeninin kimyasal potansiyeli dışarıdan sisteme tespit edildiğinde; faz-kaide si şu şekli alır:

$$P \leq (K - K_m) + 2 - F$$

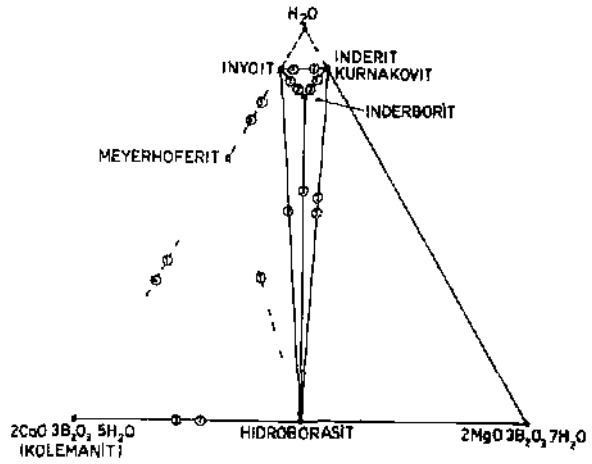
SISTEMLERE AIT DOĞAL BİLEŞİKLERİN LOKALİTELERİ

- ① SARIKAYA (TIRHAI)
- ② FURNACE CREEK (A B D)
- ③ SSCB
- ④ KRAMER (A B D)
- ⑤ KRAMER VE FURNACE CREEK (A B D)
- ⑥ KRAMER DEATH VALLEY (A B D)
- ⑦ DEATH VALLEY (A B D)
- METASTABİL FAZ





ŞEKİL 3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ SİSTEMİNDE GÖZLENEBİLİR BİLEŞİMLER



ŞEKİL 4 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ SİSTEMİNDE GÖZLENEBİLİR BİLEŞİMLER

Burada K_m ortam koşullarınca kimyasal potansiyeli dışarıdan tespit edilmiş bileşen sayısı, F sistemin serbestisi, P ise sistemdeki faz sayısıdır. Şekil 2, 3 ve 4'deki üçlü sistemler suya açık olduğuna göre, $K = 3$, $K_m = 1$ 'dir. O halde yukarıdaki eşitlik söz konusu sistemler için şu şekli alır:

$$P \leq 4 - F$$

Sistemlerde toplam borun değişmediği kabul edilirse, basınç ve sıcaklığın keyfi değerler için $F = 2$, dolayısıyla $P < 2$ 'dir. Bu sonuca göre; sistemlerde denge topluluğu en çok mineral çiftlerinden ibarettir. Bu minerallerin bileşimi, ait oldukları sistemin, dolayısıyla çökdikleri ortamın bileşimine ve ortamca tespit edilmiş suyun aktivitesine bağlı olacaktır.

Şekil 3'de **boraks-tiukalkonit-kernit**, keza **inyoit-meyerhof erit - kolemanit** gibi kompozisyon çizgileri tetkik edilecek olursa, burada sistemin ancak iki bileşenin temsil edildiği görülür. Bu bileşenlerden biri H_2O , diğeri ise bu örneklerde **kernit** veya kolemanit'tır. Diyagramlarda H_2O köşesinden ısınsal çıkan bütün kompozisyon çizgilerinde de durum aynıdır. O halde sistemlerde H_2O köşesinden çıkan kompozisyon çizgileri ayrı ayrı ikili sistem karakterine sahiptir. Suyun aktivitesi ortam tarafından tespit edildiği, yani sistemin suya açık olduğu kabul edildiğine göre, bu tip kompozisyon çizgileri için faz sayısı keyfi sıcaklık ve basınçta şu şekli alır:

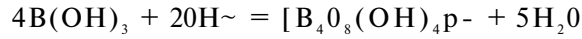
$$P \leq (2-1) + 2 - 2 = 1$$

Bu son eşitlikten anlaşılacağı üzere; sıcaklığın, basıncın ve suyun aktivitesinin değiştiği bir ortamda, sistemlerin H_2O köşesinde birleşen kompozisyon çizgileri boyunca ancak tek bir borat minerali dengede kalabilir. Fakat böyle iki bileşenli borat sistemlerine ait mineral çiftlerine doğada sık sık bir arada rastlanmaktadır. Örneğin Sarıkaya borat yataklarındaki **inyoit ve kolemanit** çiftleri. Yukarıda belirtülen termodinamik esasa göre; bunlardan birinin suyun aktivitesinin ve/veya sıcaklığın (yüzeysel koşullarda basınç genellikle değişmez) sonradan tekrar değişmesiyle diğerinden türediği muhakkaktır. Bu sonucu doğ-

rulayan sayısız gözlemler mevcuttur (Christ et al., 1967; Özpeker, 1969).

4. Aktivite - Aktivite **Diyagramları**

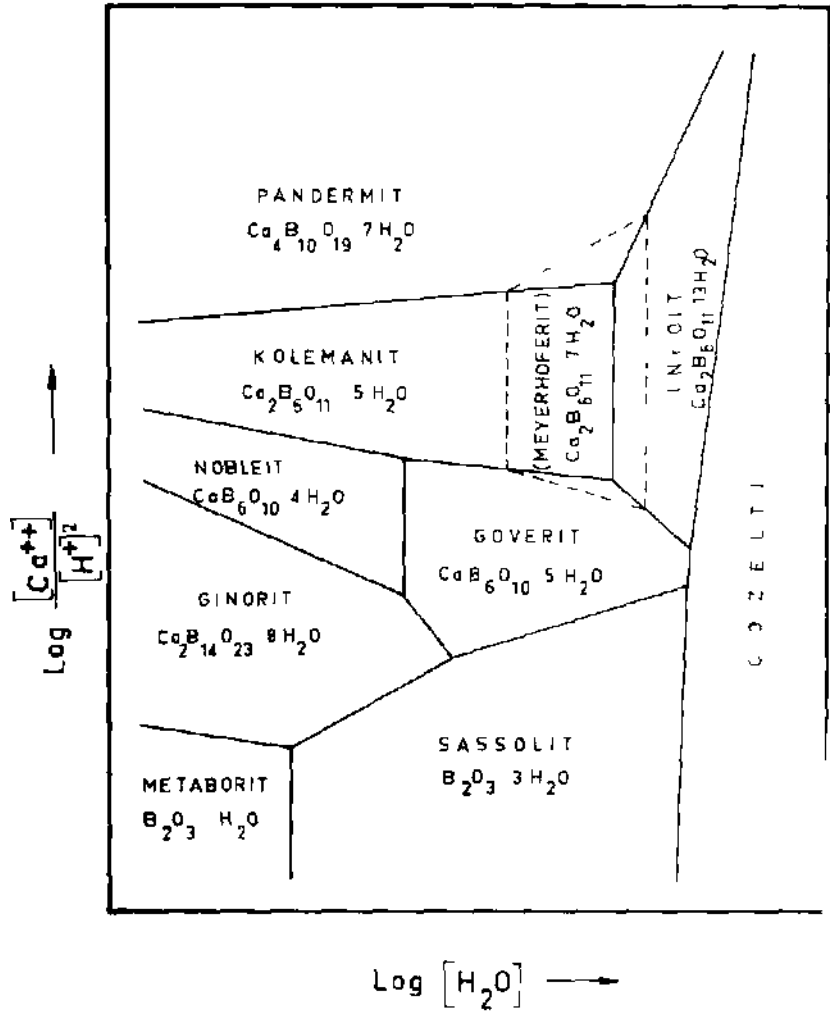
Ingri ve arkadaşları (1963) borat minerallerinin içerdikleri polianiyonların onların çözeltilerinde de aynen mevcut olduğunu saptamışlardır. Çözeltinin pH-değeri değiştirildiğinde başka tip iyon dağılımına geçilmektedir. Herhangi bir polianiyon, belirli sayıda H.O atılması ve OH⁻ ilâve edilmesi neticesinde ortoborikasit'ten uygun sayıda polimerizasyonla türetilmektedir. Aynı zamanda bir polianiyondan bir başka polianiyon da kazanılabilmektedir. Örneğin;



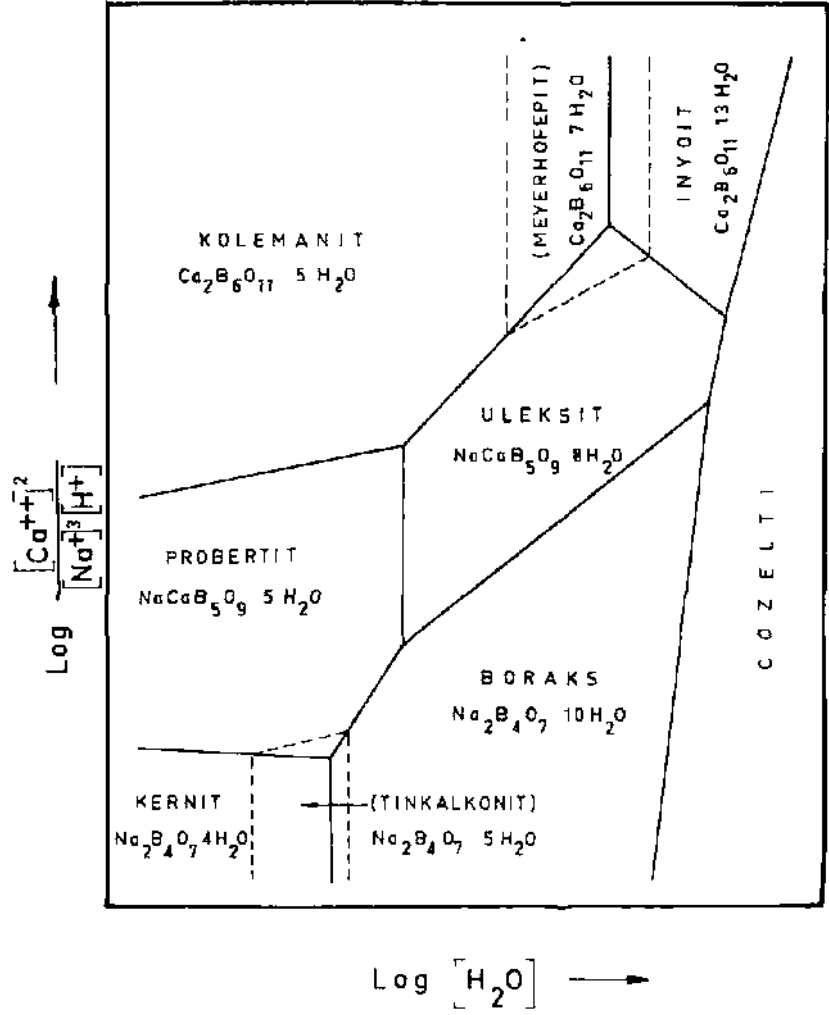
Yukarıdaki polianiyonlardan birincisi boraks'ı oluşturan tetraborat, diğer ikisi de **uleksit**'i oluşturan pentaborat polianiyonudur. Christ et al. (1967) boratların katı ve sulu kimyalarının benzer olmasından, keza polianiyonların polimerleşme özelliğinden faydalanarak, Şekil 2, 3 ve 4'de verilen sistemlere ait aktivite - aktivite diyagramlarını şematik olarak çizmişlerdir (Şekil 5, 6, 7). Diyagramlarda, sistemlerdeki mineral çiftlerinin birbirine dönüşünde toplam borun yine sabit kaldığı kabul edilmiştir. Köşeli parantezler bilindiği üzere aküviteleri ifade etmektedir.

Aktivite - aktivite diyagramları, sistemlerdeki mineral çiftleri arasındaki dönüşümleri ifade eden kimyasal eşitlikler dikkate alınarak çizilmiştir. Bunun için mineral çiftleri arasındaki denge sabiteleri ayrı ayrı bulunarak her sistem için genellemeye gidilmiştir. Diyagramlar şematik olmakla beraber topolojik açıdan doğrudur. Zira denge doğrularının eğimleri bilinmesine rağmen, gerekli birçok denge sabitesi bilinmediğinden, sahaların alanları keyfi esaslara göre çizilmiştir.

Aktivite - aktivite diyagramlarından şu önemli sonuçlar ortaya çıkmaktadır:

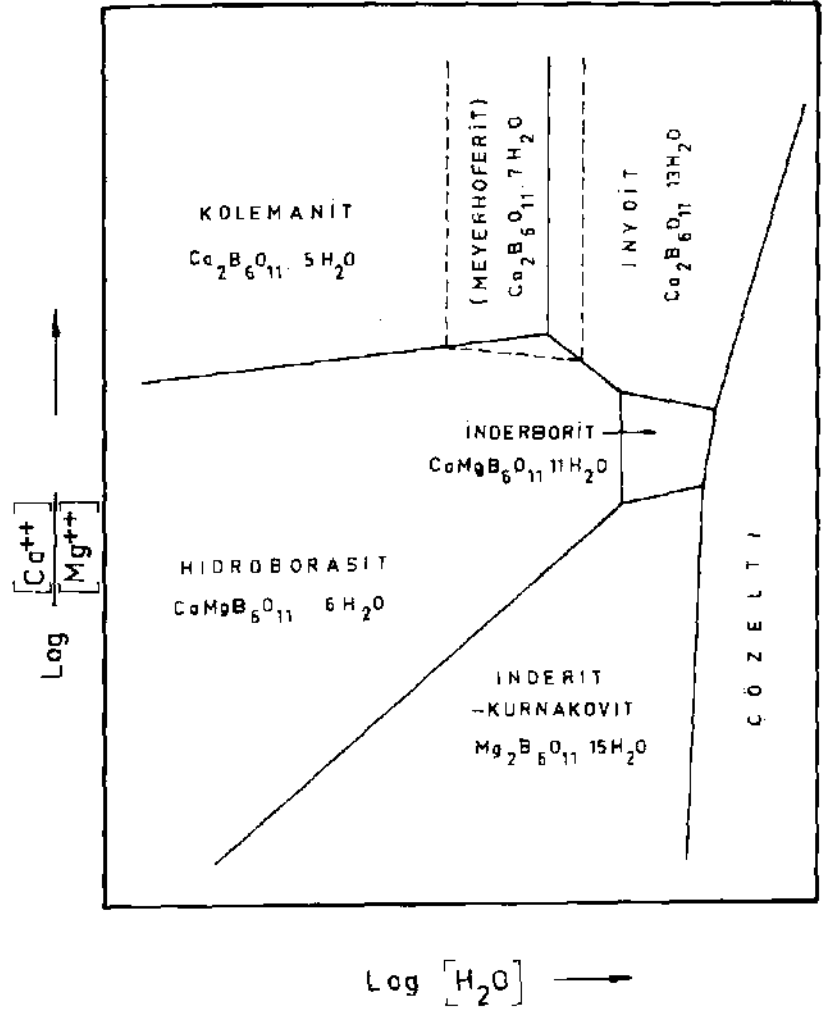


ŞEKİL 5. $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$
 Sistemindeki Faz İlişkilerinin Sematik Görünüşü



SEKİL 6 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ Sistemindeki Faz İlişkilerinin Sematik Görünüşü

(C. L. CHRIST, A. H. TRUESDELL, R. J. ERO (1967) den alınmıştır)



SEKİL 7. $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O - 2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O - H_2O$ Sistemindeki Faz İlişkilerinin Şematik Görünüşü.

- (1) Ca ve Na içeren göllerde, bu elementlerin konsantrasyonuna göre sulu Ca-, Na-Ca- veya Na-boratlar oluşur, ilk oluşanlar yüksek sulu boratlardır.
- (2) Göl suyunda Mg^{++} iyonunun fazla olduğu hallerde oluşacak borat toplulukları $[Ca^{++}] / [Mg^{++}]$ ve $[H_2O]$ oranına bağlı olacaktır.
- (3) Sıcaklığın, basıncın veya suyun buharlaşması sonucu konsantrasyonun artması, yani suyun aktivitesinin azalması, primer oluşmuş yüksek sulu boratların dehidratasyonuna sebebiyet verecek, dolayısıyla süreç düşük sulu bir boratın oluşumuna yönelecektir. Bu, aktivite - aktivite diyagramlarında mineral çiftleri arasındaki denge sınırlarının sağdan sola paralel kayması şeklinde ifadesini bulacaktır.
- (4) Sıcaklık ve basıncın değişmesiyle birlikte, çözeltinin bileşimi de değişirse, denge şuurları yatay eksen boyunca sağdan sola kayabileceği gibi, düşey eksen boyunca da değişim meydana gelecektir.

5. Yatakların Oluşumu

Daha Önce belirtilen deneysel araştırmaların, termodinamik ve jeokimyasal kritiklerin ışığı altında, Sarıkaya borat yataklarındaki boraks'ın oluşum koşullarının genel hatlarıyla saptamak mümkündür. Sulu borat çözeltisindeki polianiyonların, dolayısıyla bunların oluşturacakları katı fazların (poliboratların) tipi; çözeltinin pH-değerine, sıcaklığına, konsantrasyonuna ve çözeltideki muhtelif katyonların mevcudiyetine bağlıdır. Yataklarda **boraks**, göl sularında pH-değerinin geniş sınırlarla 8-11 arasında olduğu zaman çökelmiştir. Oluşumun şiddetle cereyan ettiği pH-değeri 8,5-9 arasında bulunmaktadır.

Göl sularının yalnız boraks çözeltisi içerip, herhangi bir yabancı tuz içermediği bir an kabul edilecek olursa, boraks'ın 58,5°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluşması gerekir. Göllerin volkanik ekshalasyonlarla ve civardan gelen kimyasal çözeltilerle devamlı beslendiği muhakkaktır. Yataklarda yer yer

Ca ve Mg boratların bulunması, killi kayaların piroklastik materialin suda hidrolizi sonucu oluşmuş olması (bak. Baysal, 1972) bunu açıkça göstermektedir. O halde, göl sularında borat polianiyonlarının yamsıra, ayrıca birçok yabancı kationlar da mevcuttur. Bunların suyun aktivitesini düşüreceği, dolayısıyla boraksın denge sınırını daha düşük sıcaklıklara kaydıracağı bir gerçektir. Aynı zamanda yataklarda artıklar halinde dahi kernit oluşumlarına rastlanmamıştır. Bütün bu yargı ve gözlemlerden sonra netice olarak söylenebilir ki, boraks hemen hemen normal yeryüzü sıcaklığında çökmüştür. Sıcaklığın 30-40°C arasında olduğu öngörülebilir. Buradan çıkarılacak bir ikinci netice de, volkanik ekshalasyonların göl sularını hissedilir derecede ısıtacak etkenlikte olmadığıdır.

GÖL sularındaki $BgCVNa_2O$ oranı genellikle bir veya daha küçük, keza 4,6 veya daha büyük değerlere ulaşmamış, çoğunlukla 1,5-3,5 arasında kalmıştır. Bunu yapılan kimyasal analizler de göstermiştir (Baysal, 1972).

Yatakların yaklaşık %80'ini boraks teşkil ettiğine göre, yukarıda boraks için tanımlanan fizikokimyasal koşullar aynı zamanda yatakların oluşması esnasında hâkim olan koşullar olarak kabul edilebilir. Tabiatıyla zaman zaman veya yer yer bu koşullar değişmiş, dolayısıyla diğer primer borat mineralleri çökmüştür. Bunlara aşağıda değinilecektir.

Gerek deneysel araştırmalar, termodinamik ve jeokimyasal kritikler, gerekse sayısız evaporit yataklarındaki gözlemler (Muessig, 1959) göstermiştir ki, yüzeysel sıcaklıklarda her serinin en yüksek sulu boratı primer olarak çökmektedir. Nitekim Sarıkaya borat yataklarında da, yatakların esasını teşkil eden boraks primer bir mineraldir. Boraks kristallerinin içindeki ritmik kil minerali kapanımları, bunların durgun göl sularında direkt çökelerek oluştuğunu kesin olarak kanıtlamaktadır (bak. Baysal, 1972). Tibet, Kaliforniya ve Arjantin'deki borat yataklarında da boraks'm primer olduğu ileri sürülmektedir (Schaller, 1930; Gale, 1946; Muessig, 1959).

Sarıkaya borat yataklarında uleksit'in oluşumu oldukça karışıktır. Bunların tümünü, diğer borat yataklarında olduğu

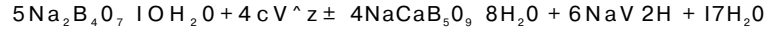
gibi, primer oluşum olarak kabul etmek mümkün değildir. Yapılan gözlemler ve değerlendirmeler, yataklardaki uleksit'in farklı süreçlerle oluştuğunu ortaya çıkarmıştır.

Muhtelif boraks seviyelerinde sık sık izlenen uleksit damar ve yumruları şüphesiz sonradan oluşmuştur, yam sekonderdir. Damarlar genellikle boraks seviyelerini keser durumda olup hiçbir zaman çatlak dolgusu görünüşünde değildir. Uleksit damarları boraks kristallerinin marn aradolgu maddesiyle temas yerlerinde gayrimuntazam şekillerde yayılmakta, zaman zaman çatallanmalar, yer yer düğümlenmeler göstermektedir. Hattâ bazı yerlerde tamamen boraks kristallerinin yerini almış durumdadır (bak. Baysal, 1972).

Jeokimyasal açıdan uleksit boraks ile beraber çözeltilerden aynı anda asla çökelmez. Yüksek Na konsantrasyonuna sahip göllerde boraks çöker. Bu göllerde Ca konsantrasyonu düşük, pH ise yüksektir. Buna karşılık Ca konsantrasyonu nisbeten yüksek göllerde ise uleksit gibi Na-Ca-borat oluşur. Şekil 6'da görüldüğü gibi, göl suyunda Ca^{++} konsantrasyonunun artmasıyla $\log[Ca^{++}]^2 / [Na^+p[H^+]]$ büyüyecek, bu suretle boraks'ın denge sınırı aşılarak uleksit'in kararlı olduğu sahaya ulaşacaktır. O halde uleksit'in çökmesi için gerekli Na^+ , Ca^{++} konsantrasyonlarında, keza pH-değerlerinde boraks'ın çökmesine imkân yoktur. Koşulların zaman zaman değiştiği ve mevcut uleksit'in bu anlara tekabül eden oluşum evrelerinde primer çökeldiği kabul edilecek olursa, uleksit'in boraks ile bir arada, içice girmiş durumda bulunmaması, nisbeten müstakil seviyeler meydana getirmesi gerekir, işte bu nedendir ki, sözü edilen damar ve yumrulardaki uleksit'ler, boraks'ın çökelip yataklanmasından sonra oluşmuştur.

Sekonder uleksit'lerin oluşumu Şekil 6'da görülen aktivite-aktivite diyagramına göre kolaylıkla açıklanabilir. Gözeneklerdeki kapuar suyun bileşimi sirkülasyon ve yeraltı suları nedeniyle zamanla değişmiş, Ca^{++} bakımından zenginleşmiştir. Ortamda bol miktarda marn ve kalker olduğuna göre, kapuar suyun Ca^{++} bakımından zenginleşmesi normaldir. Ayrıca gözlemler göstermiştir ki, bu tip uleksit oluşumları daima boraks'ın marn ile temas yerlerinde bulunmaktadır (bak. Baysal, 1972).

Bu durumda $\text{Log}[\text{Ca}^{++}]^2/[\text{Na}^+]^3[\text{H}^+]$ 'da yükselme olacağından, **boraks'ın** denge smırı aşılarak aleksit'in kararlılık sahasına ulaşılacak ve **uleksit** boraks aleyhine oluşacaktır. Bu, aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilir:



Boraks

Uleksit

Yatakların tavan ve tabanlarında bulunan marn ve kille-
rin içindeki **uleksit** konkresyonları da yazara göre primer oluşumlar değildir. Yataklar oluşup gömüldükten sonra, mevcut litostatik, keza hidrostatik basınç nedeniyle gözeneklerde bulunan kapuar su yatağın yukarı kesimlerine, tavadaki kil ve marn seviyelerine yükselmiştir. **Boraks** suda kolay çözünebilen bir mineral olduğundan, kapilar su **boraks çözeltisi** bakımından oldukça zengindir. Bu çözeltilerin tavan kalkerlerinden sızan kalsiyumbikarbonatça zengin sularla kü seviyesinde karışması neticesinde, konkresyonlar halinde uleksit çökelmiştir. Tabandaki marn-kil seviyesinde izlenen **uleksit** konkresyonları da aynı süreçlerle oluşmuştur. Burada Ca^{++} bakımından zengin kapiller suyun daha alt seviyelerdeki kalkerlerden veya kalkerli marnlardan yukarıdaki kil seviyesine yükselmiş olması kuvvetle muhtemeldir.

Yatakların kenarlarında bulunan uleksit'ler yukarıda belirtilenlerden farklıdır ve primer oluşmuşlardır. Marn ve kil tabakaları arasında muntazam almasıklı bandlar halindeki dağılımları bu yargıyı doğrulamaktadır. Ayrıca bu uleksit bandları içinde yer yer **albit, anortoklas, sanidin, hornblend ve biyotit** gibi detritik mineral kapanından da izlenmiştir (bak. Baysal, 1972). Bunlar da göstermektedir ki, **uleksit** kristalleri göl sularından direkt çökerek oluşmuş ve detritik mineral tanelerini bünyelerine hapsedmişlerdir.

Göl suları genellikle durgun olduğundan, derin kesimlerdeki suların pH'sı, keza BaO , Na_2O konsantrasyonu daima yüksek kalmıştır. Buna karşılık kıyı kesimlerindeki suların pH'sı ve BaO , Na^+ konsantrasyonu göle karışan çevre suları nedeniyle düşmüştür. Bu arada kalsiyum konsantrasyonu ise nisbeten yükselmiştir. Bu değişik jeokimyasal koşullar nede-

trasyonunun yüksek olduğu yerlerde çökelmiştir. Çok ender rastlanması, incelenen yatakların Türkiye'deki diğer yataklardan, hiç olmazsa Bigadiç yataklarından farklı olduğunu açıkça göstermektedir. Bigadiç yataklarının oluştuğu Neojen göl sularında Ca hâkimdir, Na ise ikinci plânda kalmıştır. Dolayısıyla Ca- ve Ca-Na-boratlar çökelmiştir (Özpeker, 1969). Buna karşılık Sarıkaya yataklarının oluştuğu Neojen göl suları Na bakımından oldukça zengin, Ca bakımından ise nisbeten fakirdir. Bütün bu yataklar ekshalatif kökenli olduğuna göre, volkanizmaların karakteri birbirinden farklı olmuştur.

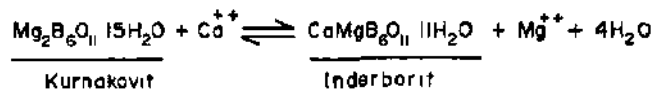
Sarıkaya borat yataklarında meyerhoferit'in inyoit'ten oluşmuş bir psödomorf olması mümkündür. Fakat aralarında herhangi bir petrolojik ilişki izlenmemiştir. Elde edilen tek gözlem, meyerhoferit'in uleksit ile müşterek büyümeler halinde bulunduğudur. Şekil 6'daki aktivite - aktivite diyagramına göre, meyerhoferit'in uleksit'ten veya bunun tersi uleksit'in meyerhoferit'ten oluşması beklenebilir. Yataklarda kapiller suyun zamanla Ca^{++} bakımından genellikle zenginleştiği gözönünde tutulursa, meyerhoferit'in uleksit'ten psödomorf olarak teşekkül etmesi daha akla yakındır. Meyerhoferit'e yalnız sıcaklık ve basınç koşullarının pek değişmediği, buna mukabil Örtü kalkerlerinden devamü sızan Ca^{++} bakımından zengin suların toplandığı tavan kesiminde rastlanması, bu yargıyı nisbeten kuvvetlendirmektedir. Fakat literatürde bu tip bir petrolojik olaya rastlanmamıştır.

Kendi serilerinin en yüksek hidratı olmaları nedeniyle, kurnakovit ve inderit'te yataklarda primer olarak çökelmişlerdir. Bunlardan birincisi triklinal, ikincisi ise monoklinal sistemde kristalleşen polimorflardır. Bunların oluşması Şekil 7'de görüldüğü gibi, tamamen göl suyundaki $[Ca^{++}] / [Mg^{++}]$ ve $[H,0]$ oranına bağlı olmaktadır. Yazara göre; yataklarda devamlı boraks'ın çökmesi neticesinde, oluşumun son evrelerinde göl suları genellikle Ca^{++} ve $Mg^{++} <$ bakımından zenginleşmiştir. Ca^{++} / Mg^{++} oranı kurnakovit veya inderit'in çökmesini mümkün kılacak limite ulaştığında, bu mineraller çökelmiş, bu suretle göl sularında zenginleşmiş Mg^{++} konsantrasyonu nisbeten tüketilmiştir. Kurnakovit ve inderit'e genellikle

yatakların tamamındaki killerin içinde rastlanması da bunu doğrulamaktadır. Bu arada son volkanik faaliyetlerle gelen piroklastik malzemenin Mg bakımından zengin olması da bu minerallerin çökmesinde mühim rol oynamıştır. Yapılan kimyasal analizler yatakların üstündeki mavi ve gri kilin Mg bakımından zengin olduğunu göstermiştir (bak. Baysal, 1972). Bu kil seviyesinin alt kısmında **kurnakovit**, **inderit**, keza yer yer **uleksit** oluşurken, üst kısmında Mg-hidratasyonu ile erken diajenetik dolomitleşme meydana gelmiştir. Bu hususlar dikkate alınacak olursa, **kurnakovit** ve **inderit**'in çökmesini mümkün kılan magnezyumun, hiç olmazsa bir kısmının, bu son volkanik evre piroklastiklerinin hidrolizi neticesinde açığa çıkmış olması kuvvetle muhtemeldir.

Bilindiği üzere **kurnakovit** triklinal, **inderit** ise monoklinal kristalleşen polimorf minerallerdir. Gözlemler göstermiştir ki, **kurnakovit** ve **inderit** yataklarda bir arada beraber çökelmişlerdir. Bu iki polimorf'un müşterek büyümeleri şüphesiz belirli termodinamik ve jeokimyasal durumun neticesidir. Fakat bunlar hakkında şu anda bir yargıda bulunmak mümkün değildir. Zira her iki polimorfun arasındaki jenetik, keza kararlılık ilişkileri henüz bilinmemektedir.

Yataklarda az miktarda izlenen **inderborit** primer Mg-boratlardan, daha çok **kurnakovit**'ten psödomorf olarak teşekkül etmiştir. Zira **inderborit**'in içinde kamalar şeklinde **kurnakovit** artıklarına rastlanmıştır. Jeokimyasal açıdan onun **inderit**'ten de teşekkül etmiş olması mümkündür. Fakat **inderborit** ve **inderit** arasında herhangi bir yapısal ilişki gözlenmemiştir. **Kurnakovit**, yatakların üst kesimlerinde sıcaklık ve basınç koşullarının pek değişmemesine rağmen, kapiller suyun bileşiminde Ca^{++} konsantrasyonunun artmasıyla kararlı durumunu yitirmiş ve neticede aşağıdaki reaksiyon gereğince yer yer **inderborit**'e dönüşmüştür:



İncelenen yataklarda izlenen yegâne Sr-borat tuncüt'tir ($SrB_4O_{10} \cdot H_2O$). Bunun denge koşulları hakkında henüz ber-

rak bir bilgi mevcut değildir. Yapılan araştırmalar bunun **nobleit** ($\text{CaB}_n\text{Q}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile izomorf olduğunu ve birçok özellikleriyle ona benzediğini göstermiştir (Erd et al., 1961). Bu benzerlikleri gözönünde tutan yazar, **tun elit** in aynen **nobleit** gibi oluştuğu kanısındadır. Yazara göre; yataklar gömüldükten sonra artan sıcaklık ve basınçla suyun aktivitesi düşmüş ve Şekil 5'te görülen **nobleit'e** ait bölgeye tekabül eden yere ulaşmıştır. Aynı zamanda borat polianiyonları içeren kapilar sudaki Sr^{++} konsantrasyonu yer yer yükselmiştir. Bu suretle aynı killi kayalar içindeki **uleksit** konkresyonları gibi, yumrular veya idiomorf tek kristaller halinde **tunelit** oluşmuştur.

Tunelit'i oluşturan Sr yazara göre; ya piroklastik materialin hidrolizi neticesinde açığa çıkmış, ya da son volkanik ekshalasyonlarla gelmiş ve killi kayaların gözeneklerinde yer yer zenginleşmiştir. İkinci ihtimal daha kuvvetli görünmektedir. Zira **tunelit** oluşumlarına hemen hemen daima fay çatlaklarına yakın kesimlerdeki küli kayaların içinde rastlanılmıştır.

6. Sonuç

İnceleme sahasında saptanan boratların oluşumları ve birbirleriyle jenetik iligliği yukarıda ayrı ayrı tanımlanmıştır. Bu duruma göre; Sarıkaya borat yatakları netice olarak şu şekilde oluşmuştur: Bir taraftan borikasit, sodyum, magnezyum içeren volkanik ekshalasyonların fay çatlaklarından gelecek göl sularına karışması, diğer taraftan aynı süreçlerle gelen piroklastik materialin hidrolizi, keza akarsularla bazı iyonların taşınması, göl sularında B, Na, Ca elementlerinin zenginleşmesine sebep olmuştur. Bu suretle, yukarıda belirtilen fizikokimyasal koşullar altında başta **boraks** olmak üzere **uleksit**, **kurnakovit**, **inderit**, **inyoit** primer olarak çökelmiş ve **ekshalatif - sedimanter** kökenli yatakları oluşturmuştur. Yatakların gömülmesinden sonra, fizikokimyasal koşullarda değişiklik olmuş ve **uleksit**, **kolemanit**, **meyerhoferit**, **inderborit**, **tunelit** gibi sekonder borat mineralleri teşekkül etmiştir.

Bibliyografik Tanıtım

1. Baysal O. (1972). Sankaya (Kırka) borat yataklarının mineralojik ve jenetik incelenmesi (Baskıda)

2. Bowser C. J. (1964): Geochemistry and petrology of the sodium borates in the nonmarine Evaporite Environment. - Ph. D. Dissertation, University of Texas Press.
3. Christ C. L. and Garrels R. M. (1959): Relations among sodium borate hydrates at the Kramer deposit, Boron, California. - *Am. J. Sci.*, vol. 257, s. 516-528.
4. Christ C. L., Truesdell A. H. and 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. et Cosmochim. Acta*, vol. 31, s. 313-339.
5. Erd R. C., Morgan V. and Clark J. R. (1961): Tunellite, a new hydrous strontium borate from the Kramer borate district, California. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, 424-C, s. 294-297.
6. Gale H. S. (1946): Geology of the Kramer Borate district, Kern County, California. - *California J. Mines and Geology*, vol. 42, s. 325-378.
7. Ingri N. (1963): cit. in Christ et al. (1967).
8. Korzhinskii D. S. (1965): The theory of systems with perfectly mobile components and processes of mineral formation. - *Amer. J. Sci.*, 263, s. 193-205.
9. Kurnakova A. G. and 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. Otd. Khim. Nauk.* 1, s. 377-382.
10. Menzel H. und Schulz H. (1940): Zur Kenntnis der Borsäure und borsäuren Alkalisalze. X. Der Kernit (Rasorit) $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Zs. anorg. und allg. Chem.*, 245, s. 157-220.
11. Muessig S. (1959)- Primary borates in playa deposits: minerals of high hydration. - *Econ. Geol.*, 54, s. 495-501.
12. Nikolaev A. V. and Chelischeva A. G. (1940): The 25° isotherm of the system: $\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Comp. Rend. Acad. Sci. SSSR*, 28, s. 127-130.
13. özpeker I. (1969): Batı Anadolu borat yataklarının mukayeseli je-netik etüdü. İstanbul: Ak Matbaası, 116 s. (Doktora tezi).
14. Schaller W. T. (1930): Borate minerals from the Kramer district, Mohave desert, California, in *Shorter contributions to general geology*. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper* 158, s. 137-170.
15. Thompson J. B. Jr. (1955): The thermodynamic basis of the mineral facies concept. - *Am. J. Sci.*, 253, s. 65-103.
16. Valyashko M. G. und Wlassowa E. W. (1969) : IR-Absorptionsspektren von Boraten und borhaltiger waessrigen Lösungen. *Jenaer Rundschau*, Heft 1, s. 3-11.

