

ANDEZİTİK PİROKLASTİKLER İLE İLİŞKİLİ OLUŞMUŞ HALLOYSİT YATAKLARINA BİR ÖRNEK: SOĞUCAK HALLOYSİT YATAĞI (YENİCE-ÇANAKKALE)

AN EXAMPLE TO THE HALLOYSITE DEPOSITS FORMED ASSOCIATED WITH THE ANDESITIC PYROCLASTICS: SOĞUCAK HALLOYSITE DEPOSIT (YENİCE-ÇANAKKALE)

Davut LAÇİN¹ - Mefail YENİYOL²

¹ İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 34320, Avcılar - İstanbul

² İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 34320, Avcılar - İstanbul
e-mail: davut@istanbul.edu.tr

ÖZ: Çanakkale İli, Yenice İlçesine bağlı Sarıçayır köyü civarında Alt Triyas yaşlı Karakaya Karmaşığında ait temel kayalar mostra verir. Karakaya Karmaşığı fillit, şist ve bunlar içinde yer alan Permian yaşlı kireçtaşı bloklarından oluşmaktadır. Temel kayalar üzerinde ise Alt Miyosen yaşlı volkanojenik istif yer alır. Volkanojenik istif andezitik piroklastik ve andezitik lavlardan oluşmaktadır. Tersiyer yaşlı granitik sokulumlar ise hem Karakaya Karmaşığını hem de volkanojenik istifin tabanını teşkil eden andezitik piroklastikleri sıcak dokanak ile keserler. Volkanojenik istif içinde kireçtaşları ile ilişkili olarak oluşmuş halloysit zuhuru mevcuttur. Halloysit zuhuru Sarıçayır köyünün yaklaşık 2 km. kuzeybatısında yer alır. Uzanımı K-G olan zuhurun eni yaklaşık 45-50 m., uzunluğu 125-130 m. olup izlenebilen derinliği yaklaşık 12-15 m'dir. Zuhur içinde farklı boyutlarda kireçtaşı blokları da yer almaktadır. Halloysit, zuhurun ana bileşeni olup 10Å halloysit karakterlidir. Halloysitin yanı sıra bileşime kaolinit, smektit, illit, alünit, jakopsit, pirokroit, hematit, götit ve birnessit gibi mineraller de katılmaktadır. Halloysitleşmenin meteorik ve / veya magmatik kökenli hidrotermal çözeltilerin faylar boyunca yükselerek andezitik piroklastikleri etkilemesi ile oluştuğu düşünülmektedir. Kireçtaşları ise ortamın pH'ını kontrol etmek suretiyle halloysit oluşumuna en önemli katkıyı sağlamıştır.

Anahtar Sözcükler: Halloysit, smektit, kaolinit, hidrotermal çözelti, Yenice

ABSTRACT: The base rocks belonging to Lower Triassic Karakaya Komplex crops out in the vicinity of the Sarıçayır village of the Çanakkale country, the Yenice town. The Karakaya Complex consists of the phyllite and schists together with blocks of Permian limestones within them. Lower Miocene aged volcanogenic sequence overlies the basement rocks. Volcanogenic sequence consists of andesitic pyroclastic and andesitic lavas. Tertiary aged granitic intrusions cut by hot contacts both the Karakaya Complex and the andesitic pyroclastics founded at base of the volcanogenic sequence. The halloysite deposit appears to have formed associated with the limestones within the volcanogenic sequence. The halloysite deposit is located at nearly 2 km. northwest of the Sarıçayır village. The deposit which trends north-south is nearly 45-50 m. wide and 125-130 m. long reaching a thickness of 12-15 m. It is located adjacent to the limestone blocks of different dimensions within the deposit. The halloysite mineral is the main mineral of the deposit and is of the character of 10Å halloysite. Besides the halloysite mineral, the kaolinite, smectite, illite, alunite, jacobsonite, pyrochroite, hematite, geothite, byrnessite, pyrite and alunite minerals also accompany the composition. It is considered that the halloysitization within the study area were formed by hydrothermal fluids originated from meteoric and/or magmatic sources and moved through the faults. The limestones are the most important contributors to the halloysite formation by controlling pH of the environment.

Key Words. Halloysite, smectite, kaolinite, hydrothermal fluid, Yenice

GİRİŞ

Kaolinit grubu minerallerden biri olan halloysit minerali kaolinit minerali kadar yaygın değildir ve

oluşması için çok özel koşullar gerektirir. Ayrıca önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstride ve seramik sanayiinde yaygın olarak kullanılan bir

minereldir. Bu nedenle birçok çalışmacı halloysit mineralinin köken kayası ve oluşum koşullarını araştırmışlardır.

Dünya'da Yeni Zelanda, Japonya, ABD, Fransa, Fas, Çin, Türkiye ve Filipinler gibi ülkelerde halloysit yatakları bulunmaktadır.

Halloysiti tanımlayan ilk kişi Berthier (1826)'dir ve halloysiti "kireçtaşlarındaki erime boşluklarında oluşan mavi renkli bir mineral" şeklinde tanımlamıştır. Daha sonra Ross ve Kerr (1935) halloysitin " alünitte birlikte kireçtaşlarındaki erime boşluklarında oluşan bir oluşuk" olduğunu belirtmişlerdir. Halloysitin feldspatlar (Prodanoviç 1984, Anand, v.d., 1985, Banfield and Eggleton 1990, Romero, v.d.,1992) ve volkanik camın (Kirkman, 1981) alterasyonu ile oluştuğu ve volkanik camdan türeyen halloysitlerin çoğunlukla küresel kristal şekli sergilediği (Kirkman 1981) fakat feldspatlar gibi kristalin minerallerden türeyen halloysitlerin morfolojisinin ise tüp şeklinde olduğu kaydedilmiştir (Prodanoviç 1984, Anand vd., 1985, Banfield and Eggleton 1990, Romero, v.d.,1992).

Morris 1968; Amerika'daki Utah-Tintic Dragon bölgesinde oluşan halloysitlerin dolomitler içine yerleşmiş olduğunu, demir-mangan oluşukları, gibsit ve pirit gibi mineraller de içerdiğini söylemektedir. Yazar ayrıca halloysitin, asitik çözeltiler tarafından dolomitlerin ornatılmasıyla oluşmuş bir oluşuk olduğunu, alüminyum ve silis kaynağının ise yakındaki monzonitlerden kaynaklandığını ileri sürmektedir.

Nevada'daki (ABD) Terraced Hills-Washoe Country halloysit yatağının iki bazalt akıntısı arasında yer alan andezitik tüfün hidrotermal alterasyonu ile oluştuğu ileri sürülmektedir (Papke 1971).

Japonya'daki halloysit yataklarının ise piroksenli andezitlerin hidrotermal alterasyonu sonucu oluştuğu ileri sürülmüştür (Nakagawa ve Shirozu 1983).

Schwaighofer ve Müler (1987), Tanzanya'daki Rugu Hill yatağının Prekambriyen yaşlı meta anortozitlerin alterasyonu sonucunda oluştuğunu ileri sürmektedir.

Yeni Zelanda'nın kuzeyinde yer alan Maungaperarua yatağının, Pliyokuvaterner yaşlı riyolitlerin hidrotermal etki sonucunda ayrışması sonucu oluştuğu söylenmektedir (Harrey ve Murray 1990). Harrey ve Murray 1990, kaolin ve alfofan ile birlikte bulunan halloysitin volkanik cam ve feldspatların alterasyonu sonucu oluştuğuna dikkat çekmiştir.

İncelenen diğer bir yatak ise replasman tipi Pb-Zn ve manganez mineralleri kapsayan Sırbistan'daki Novo Brdo cevher sahasıdır (Belo Brdo ve Farbani Potok). Farbani Potok'ta cevherin işletilmesi esnasında büyük bir saf halloysit kütlesi bulunmuştur (Maksimoviç and Brindly 1980). Farbani Potok cevheri, Paleozoyik metamorfizmasının kontak zonunu izlemektedir. Cevher kütleleri şist-mermer, şist-andezit ve mermer-andezit kantağında fakat bütün bunlardan

başka metasomatik replasmanın bir sonucu olarak mermerler içinde yer alır. Halloysit çevre kayalar içinde 5 m'den 60 m'ye kadar değişen kalınlıkta damarlar ve kütleler oluşturur. Halloysit sülfür cevher kütleleri çevresinde, cevher ile çeşitli şistler arasında, mermerler ile şistler arasında ve şistler içinde oluşmaktadır. Bazı durumlarda, kaya tamamen halloysite dönüşmesine rağmen, şistlerin dokusu hala korunmaktadır. Pb-Zn mineralizasyonunun bu kısmında, halloysit rezervlerinin 1.5 milyon tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (Jankoviç 1990). Maksimoviç ve Brindley (1980)'e göre, halloysit, faylar ve çatlak zonları boyunca aşağı inen asit çözeltilerin hareketi süresince oluşmuştur. Şistlerin halloysite dönüşümü oldukça hızlı bir işlemdir. Halloysit beyaz ile soluk gri, oldukça yumuşaktır fakat çevre kayaların yakın kantağında genellikle çok sıklıdır. Halloysit Pb-Zn cevher yataklarında yer almasına rağmen, Pb, Zn ve Fe içeriği çok düşüktür.

Fuji ve diğ (1995), Soğucak halloysit yatağında yaptıkları incelemelerde yatağın yan kaya ile olan dokanaklarının keskin oluşunu ilksel volkanik kayaların farklılığına bağlamışlardır.

Uygun (1999); Kuzeybatı Anadolu'da yaptığı incelemelerde halloysitin düşük pH'lı, silis ve alüminyumca zengin çözeltilerden oluştuğunu ileri sürmektedir.

Laçın 2003; Bölgede bulunan halloysit yataklarında yaptığı incelemelerde; halloysit ve alunit oluşuklarının, granitlerle ilişkili hidrotermal çözeltilerin halloysitlerin ana kayası olan andezitik karakterli piroklastikleri etkilemesiyle oluştuğunu ileri sürmüştür.

İncelemenin konusunu oluşturan Çanakkale İli, Yenice İlçesine bağlı Sarıçayır köyü civarında Alt Triyas yaşlı Karakaya Karmaşığında ait temel kayaları mostra verir. Karakaya Karmaşığı fillit, şist ve bunlar içinde yer alan Permiyen yaşlı kireçtaşı bloklarından oluşmaktadır. Temel kayaları üzerinde ise Alt Miyosen yaşlı volkanojenik istif yer alır. Volkanojenik istif andezitik piroklastik ve andezitik lavlardan oluşmaktadır. Tersiyer yaşlı granitik sokulumlar ise hem Karakaya Karmaşığını hem de volkanojenik istifin tabanını teşkil eden andezitik piroklastikleri sıcak dokanak ile keserler. Volkanojenik istif içinde kireçtaşları ile ilişkili olarak oluşmuş halloysit zuhuru mevcuttur.

Halloysit, zuhurun ana bileşeni olup 10Å halloysit karakterlidir. Halloysitin yanı sıra bileşime kaolinit, smektit, illit, alünit, jakopsit, pirokroit, hematit, götit ve birnessit gibi mineraller de katılmaktadır.

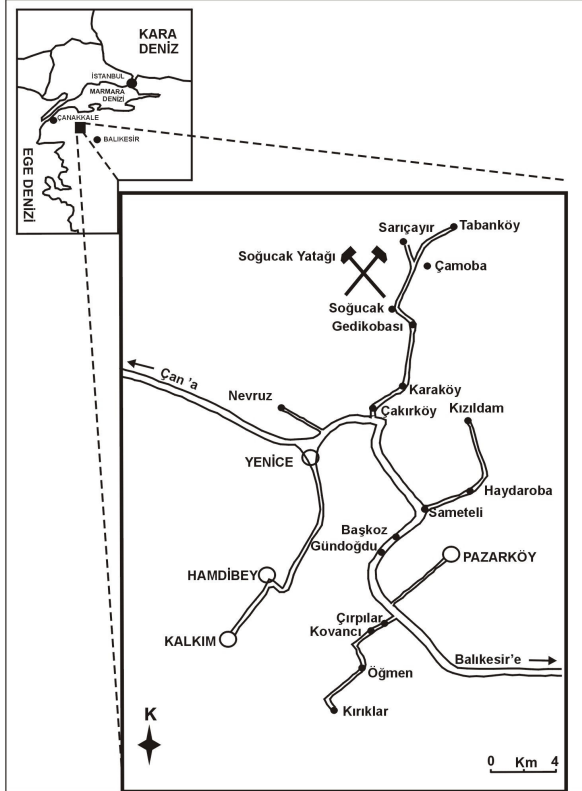
Görüldüğü gibi halloysit minerali köken kayası ve oluşum koşulları bakımından farklı ortamlarda gelişebilmekte dolayısıyla kökeni konusunda çok değişik görüşler ileri sürülmüştür.

Bu çalışmanın amacı; fillit, şist ve kireçtaşlarından oluşan temel bir kaya üzerine uyumsuz

olarak gelen andezitik piroklastikler içinde kireçtaşlarıyla ilişkili olarak oluşmuş halloysit mineraline Biga Yarımadası'ndan örnek vererek oluşumunu irdelemektedir.

JEOLJİK ORTAM

İnceleme alanı, Türkiye'de, Biga Yarımadasında, Çanakkale İli Yenice İlçesi'ne bağlı Soğucak Köyü'nün yaklaşık 2 km. kuzey batısında yer alır (Şekil 1).



Şekil 1: İnceleme alanının yer bulduru haritası.

Figure 1: Map showing the location of the study area.

Halloysit yatağı civarındaki en yaşlı kayaları Alt Triyas yaşlı Karakaya Kompleksi oluşturmaktadır. Karakaya Kompleksi başlıca düşük dereceli fillit, şist ve bunlar içinde bloklar şeklinde yer alan rekrystalize kireçtaşlarından oluşur. Karakaya Kompleksi içerisinde Koca Dere'de dar bir alanda (yaklaşık 200-250 m²) kalsilikatik plajiolklas- epidot- granat hornfels karakterli bir kayaç mostra vermektedir. Ayrıca haritalanamayacak kadar küçük bir mostradan alınan kayaçtan yapılan ince kesit bu örneğin granit olduğunu

göstermiştir. En üstte ise Karakaya Kompleksi üzerine uyumsuzlukla gelen Alt Miyosen yaşlı andezitik piroklastikler yer alır (Şekil 2).

Fillit- Şist: Bu kayaçların ayrışma yüzeyi; koyu gri, yeşilimsi gri ve siyahımsı renkli olup serisit - kuvars fillit ve serisit- kuvars şist karakterlidir.

Kireçtaşı: Karakaya Kompleksi içinde bloklar şeklinde yer alan bu kayaçların ayrışma yüzeyi; gri ve bej renkli olup taze yüzeyde ise mavimsi gri ve açık bej renklidir. Kayaç başlıca kalsit mineralinden oluşmaktadır.

Granit: Granit sahada Koca Dere'de harita ölçeğine göre oldukça küçük bir mostrada gözüktüğü için haritalanamamıştır. Kayaç taze yüzeyde yeşilimsi gri renklidir. Granitten yapılan petrografik ince kesitte kuvars, plajiolklas, K-feldspat, serisit, kalsit ve opak mineraller saptanmıştır.

Hornfels: Koca Dere'de dar bir alanda mostra vermektedir. Kayaç başlıca kalsit, plajiolklas, epidot, granat, serisit ve kuvars minerallerinden oluşmaktadır. Kalsilikatik plajiolklas - epidot - granat hornfels karakterlidir.

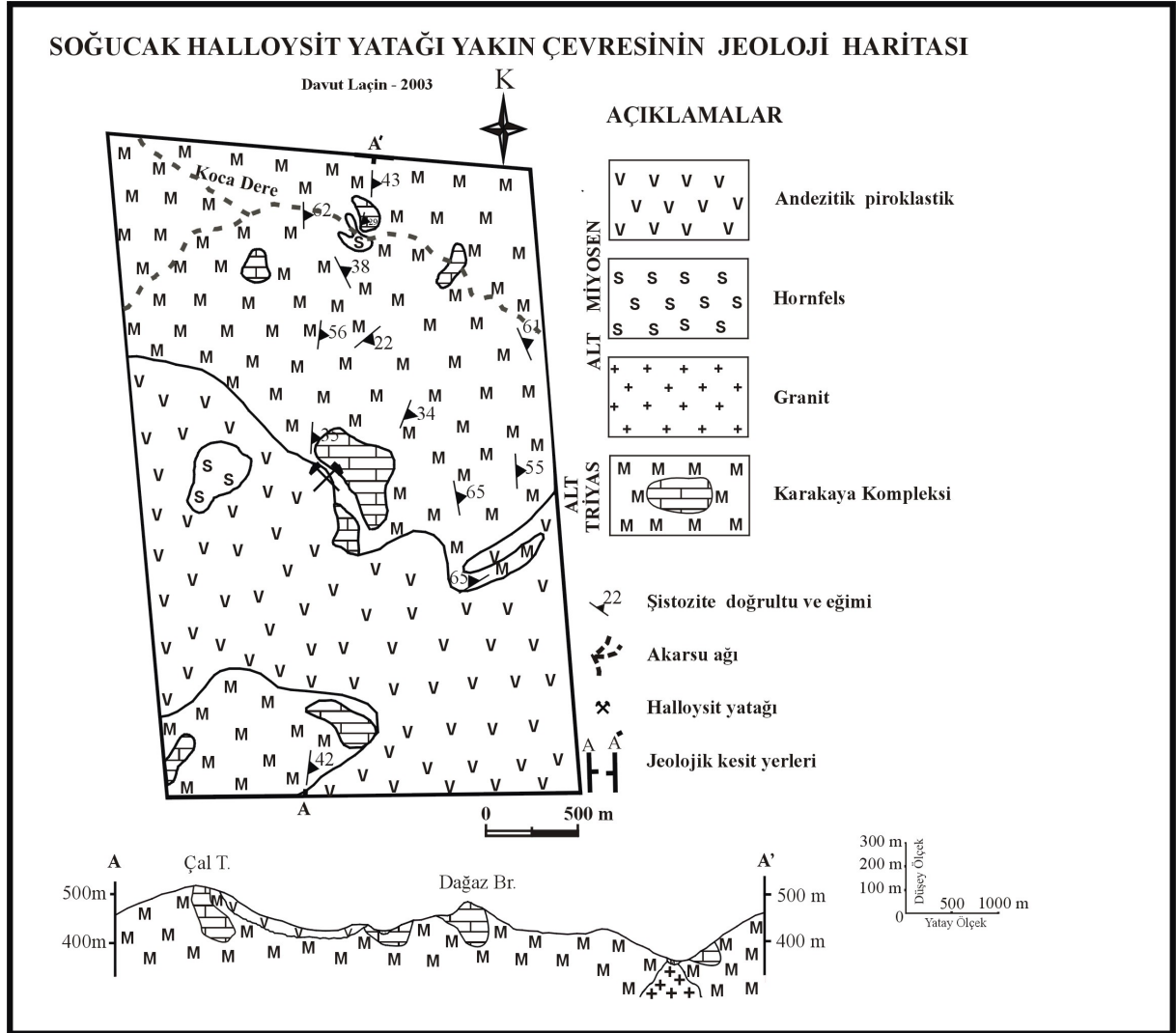
Andezitik piroklastik: Ayrışma yüzeyleri açık kahve, bej ve kırmızımsı kahverengidir. Halloysit yatağının çevresindeki andezitik karakterli kayaçlardan yapılan ince kesitlerde kayacın başlıca plajiolklas, biyotit, cam, magnetit ve eser miktarda piroksenden oluştuğu görülmüştür. Kayaç porfirik dokuludur.

MATERYAL VE METOD

Bu çalışma yukarıda kısaca açıklanan amaç doğrultusunda saha ve laboratuvar çalışmaları şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Saha çalışmalarında halloysitlerin gerek ana ve çevre kayaçlarından gerekse de halloysit yatağından litolojiyi temsil eden çok sayıda örnek toplanmıştır.

Laboratuvar çalışmalarında ise halloysitlerin ana ve çevre kayaçlarından toplanan örneklerden petrografik ince kesitler yapmak suretiyle mineralojik, dokusal ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca sahada yer alan volkanik ve magmatik kayaçların gerekli görülenlerinden parlatma kesitleri de hazırlanarak bu kayaçlar içinde bulunan opak minerallerin türü ve dokusal ilişkileri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Halloysit yatağından sistematik olarak örnekler alınmış ve daha sonra örneklerin XRD, DTA, kimyasal analiz ve SEM analizleri yapılmıştır. Analizler İstanbul Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2: Çalışma alanının jeoloji haritası.
Figure 2: Geological map of the study area.

Halloysit yatağından sistematik olarak alınan örneklerin gerekli görülenlerinden yönlenmemiş ve yönlenmiş örnekler hazırlanmıştır.

Doğal durumdaki numunelerden yönlenmemiş örnekler hazırlamak için; yeteri kadar (yaklaşık 10 gr) örnek alınmış ve akik havada öğütülerek toz haline getirilmiş ve 200 meş elekten geçirilerek XRD analizleri yapılmıştır.

Yönlenmiş örnekler hazırlamak için ise; önce doğal haldeki numuneden hassas terazide 10 gr tartılarak bir beherin içine 500 ml destile suya konup 1gr kalgon (sodyumheksametafosfat) eklenerek 1 gece bekletilmiştir. Ertesi gün numune mekanik karıştırıcıda yaklaşık 20 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra numune cam tüpler içine konarak 2µ altı ve 2µ üstü malzemeyi ayırmak için 2000 devir / dakika santrifüj hızında 2 dakika santrifüjlenmiştir.

Sedimentasyon zamanları ve dispersiyon işlemleri ile ilgili daha geniş bilgi Tanner and Jackson (1947), Jackson (1956, 1958,1964), Van Olphen, H., (1963,1977) ve Kunze (1965)'den alınabilir. Bu işlem sonucunda tüplerin üstünde kalan 2µ altı malzeme boş bir beher kabına aktarılmıştır. Tüplerin ve beherin dibinde kalan malzeme 2µ üstü malzemedir. Tüplerin dibindeki 2µ üstü malzeme içinde 2µ altı malzeme kalma olasılığına karşı tüpler üzerine damıtık su eklenerek mekanik karıştırıcıyla karıştırılmış ve tekrar santrifüjlenmiştir. Bu işlem 3 defa yapılmıştır ve böylece 2µ üstü ve 2µ altı malzeme ayrılmıştır. Bu işlemlerden sonra yeni beherdeki 2µ altı malzeme, tüplerin üzerinde berrak bir su kalana kadar santrifüjlenmiştir. Tüplerin üstündeki berrak su dökülerek tüplerin dibinde kalan 2µ altı malzeme sıvama yöntemiyle cam lamel

üzerine sıvanarak 4 adet yönlenmiş örnek hazırlanmıştır. Bu örnekler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Sonra yönlenmiş örneklerden birinin $2\theta = 3 - 30^\circ$ arasında XRD kaydı alınmıştır. Yönlenmiş diğer örnek Etilen glikol ile şişirilmiştir. Bunun için bir kabın içine etilen glikol doldurularak desikatörün tabanına oturtulmuştur. Daha sonra desikatörün havası boşaltılmış ve 55°C da etüvde yaklaşık 16 saat boyunca bekletilmiştir. Ertesi gün hızlıca bunların XRD kaydı alınmıştır. Diğer bir örnek 550°C 'da fırında 2 saat ısıtılarak hemen kaydı alınmıştır. Kalan 4.örnek ise yedek olarak saklanmıştır. Glikolle doyurulmuş kil fraksiyonlarının semikantitatif analizleri Reynolds (1989)'un metodları kullanılarak yapılmıştır.

XRD analizleri; Philips marka PW-1730 model cihazda Cu K α radyasyonu, Ni filtre, 36 kV gerilim, 20 mA akım, $2\theta = 1^\circ/\text{dk}$ gonyometre hızı, 2 cm / dk kağıt hızı ve belli Count Per Second (C.P.S.) koşullarında yapılmıştır. Elde edilen difraktogramlar Joint Committee On Powder Diffraction Standarts (JCPDS-1972) kartlarıyla değerlendirilerek mineral tayinleri yapılmıştır.

Sahadan derlenen numunelerden DTA'sı çekilecek örnekler önce akik havanda toz haline getirilmiş ve 325 meş elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir. Daha sonra 2 mg örnek hassas terazide tartılarak DTA kaydı alınmıştır. DTA analizleri Shimadzu marka, Thermal Analyzer DT-30 model cihazda, $25-1100^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında ve $10^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızında yapılmıştır.

Kimyasal analizler toz haline getirilen ve etüvde 55°C 'de 2 saat kurutulan örneklerden Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi yöntemiyle yapılmış ve element oksit değerleri tayin edilmiştir.

Sahadan derlenen kil örneklerinden taramalı elektron mikroskop analizi (SEM) yapılmıştır. Karbonla kaplanan numunelerin mikroskop incelemeleri, Jeol JSM-T330 model cihazla yapılmıştır.

BULGULAR

Soğucak halloysit yatağının jeolojisi, mineralojisi, morfolojisi ve mineral kimyası

Halloysit zuhuru Sarıçayır köyünün yaklaşık 2km. kuzey batısında yer alır. Uzanımı K-G olan zuhurun eni yaklaşık 45-50m. ve uzunluğu 125-130m. olup izlenebilen derinliği yaklaşık 12-15 m. dir. Zuhur içinde farklı boyutlarda kireçtaşı blokları da yer almaktadır.

Soğucak halloysit yatağı içerisinde ve çevresinde başlıca şu birimler bulunur: Şist, kireçtaşı, kaolinleşmiş şist, demir boyamalı kaolinleşmiş şist, andezitik piroklastik, halloysit, demir boyamalı halloysit (Şekil 3).

Şist: Ayrışma yüzeyleri yeşilimsi gri ve yeşil, taze yüzeyi ise açık yeşil ve gri renklidir. Şistler, başlıca serisit, kuvars, granat, kalsit ve opak minerallerden meydana gelmektedir. Yatağın en alt kesimini oluşturan şistlerde deformasyonlara bağlı olarak bükülmeler ve kırıklanmalar gelişmiştir.

Kireçtaşı: Karakaya Kompleksi içinde bloklar şeklinde yer alan bu kayaların ayrışma yüzeyi gri ve bej, taze yüzeyi ise mavimsi gri ve açık bej renklidir. Kayaç başlıca kalsit mineralinden oluşur ve rekristalizedir. Kireçtaşlarının kaolinleşmiş şist ile olan dokanaklarında demir ve mangan mineralleri gelişmiştir. Demir ve mangan mineralleri oldukça sert ve breşik yapılıdır.

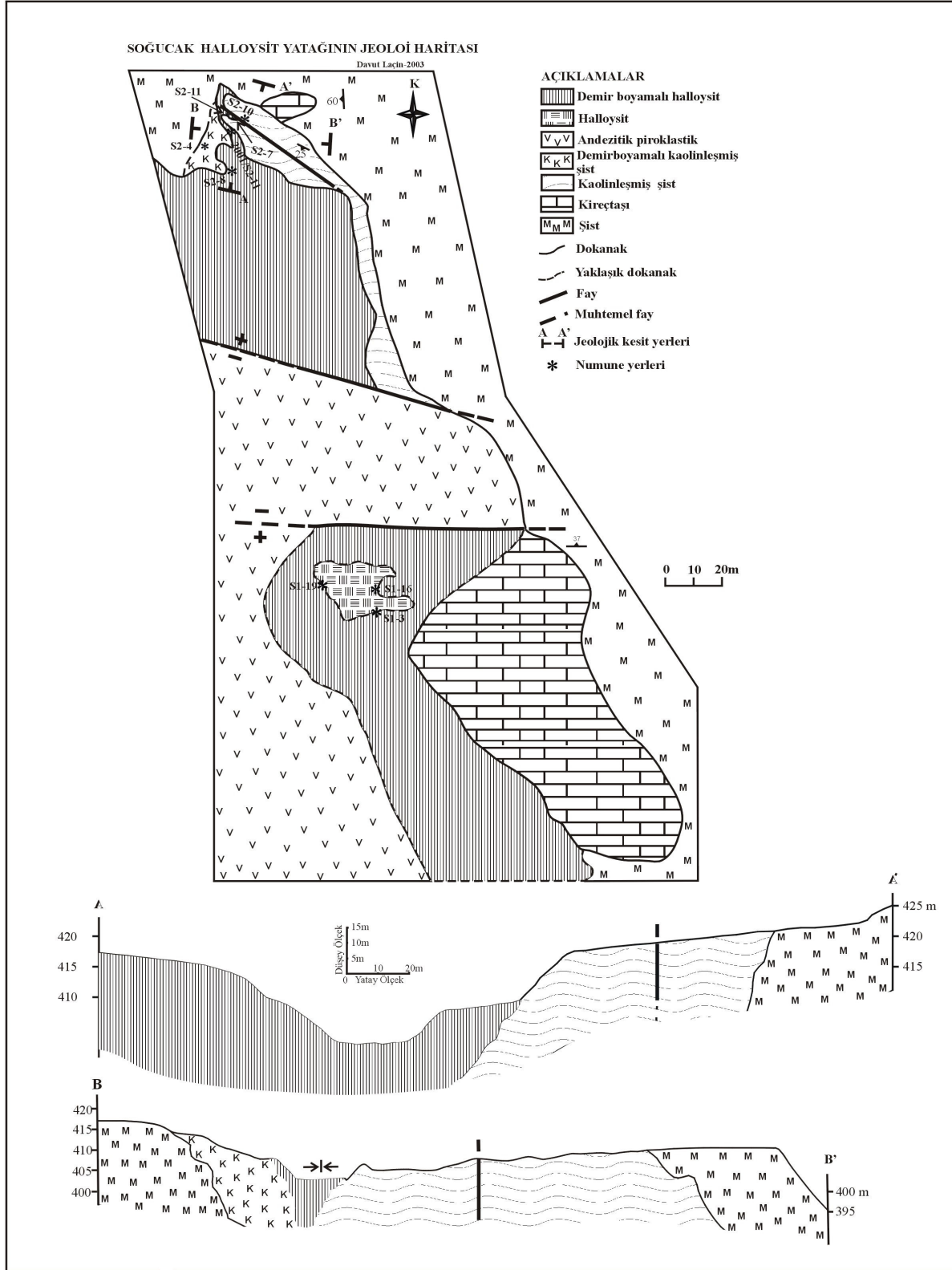
Kaolinleşmiş şist: Kayacın korunmuş kesimlerinde ilksel dokusunu görmek mümkündür. Yaygın olarak kaolinit ve illite dönüşmüşlerdir. Ayrıca, mercerler şeklinde demir ve mangan mineralleri de gözlenmektedir. Yapılan XRD analizlerinde bu minerallerin birnessit, götit, jakopsit, pirokroit ve hematit ile birlikte feldspat, kuvars, klorit ve kuvars minerallerinden oluştuğu saptanmıştır. Kaolinleşmiş şist, demir boyamalı halloysit, şist, kireçtaşı ve andezitik piroklastik ile dokanak halinde olup keskin sınırlıdır. Bunu kesen K55B doğrultulu fay boyunca gelen hidrotermal çözeltilerin taşıdığı demir ve manganlı mineraller çökelmiş ve bu mineraller ayrışarak kırmızımsı kahverengi boyamalar yapmıştır. Demir ve manganlı mineraller genellikle kaolinleşmiş şistin kireçtaşlarıyla olan dokanaklarında gelişmiştir.

Kaolinleşmiş şistten alınan S₂-10 numunesinin yönlenmiş örneğinin XRD analizinde başlıca kaolinit, az illit, çok az karışık katman (kısmen dehidrate halloysit) tespit edilmiştir (Şekil 4). Örnek etilen glikolle şişirildikten sonra herhangi bir değişim olmamıştır. Isıtılma sonucu kaolinit kaybolmuş ve illit ise yerinde kalmıştır.

Halloysit: Ana kayası andezitik piroklastiktir. Halloysit nemli iken açık mavi, mavimsi yeşil, grimsi yeşil ve beyaz renklidir. Oldukça sıklıdır. Konkoidal kırılma yüzeylidir. Kuru iken beyaz renkli ve yüzeyi kolay ufalanabilir. Demirce zengin çözeltilerin hareket ettiği yerlerde rengi kırmızımsı kahverengiye dönmektedir ve bu çözeltiler kolloform yapılar oluşturur. Yataktaki demir boyamalı halloysitin altında yer alır ve bununla tedrici geçişlidir.

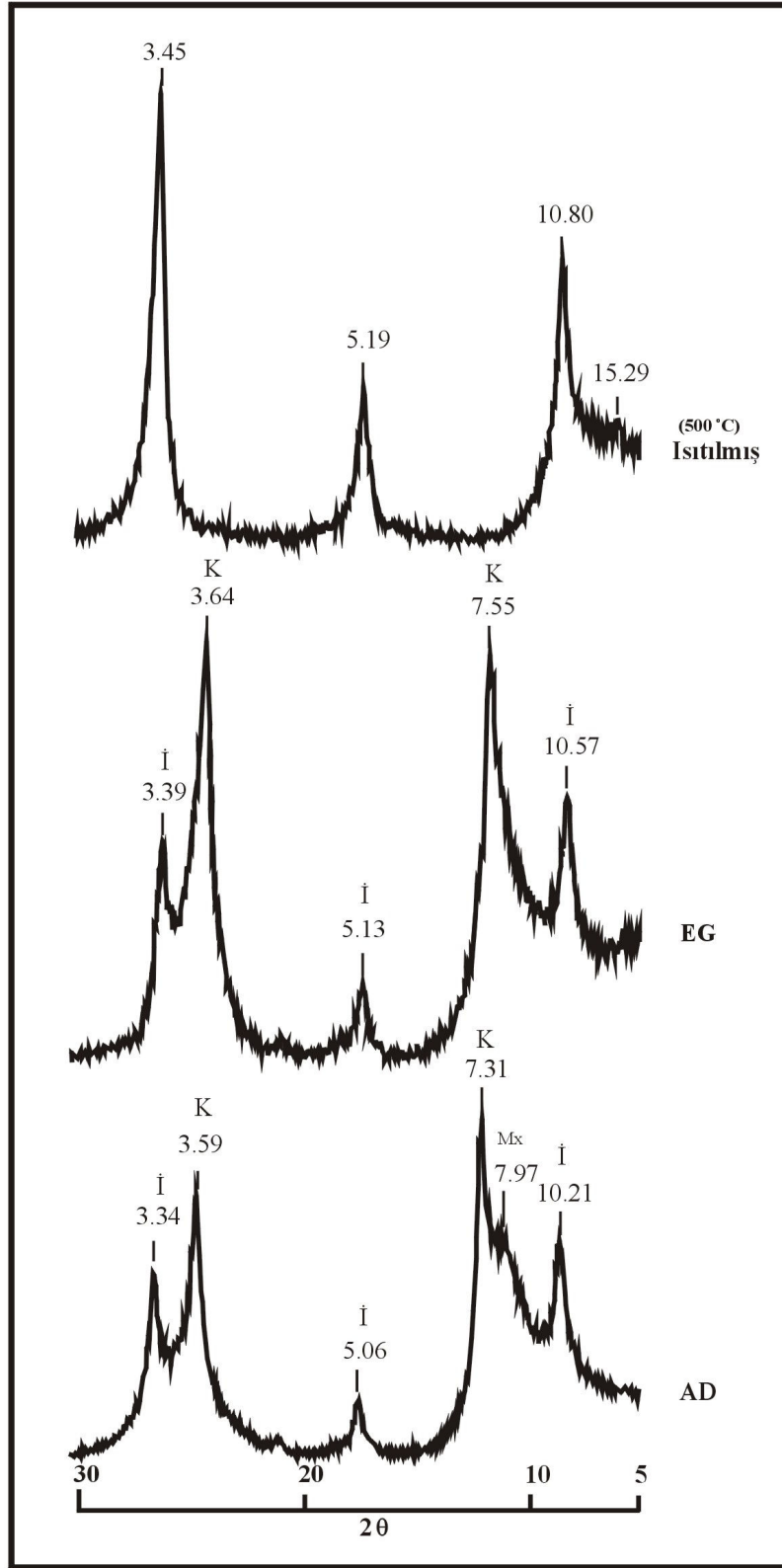
Halloysitden alınan S₁-3 örneğinin binoküler mikroskopta incelemesinde kalıntı tuf dokusu gösterdiği görülmüştür. Dolayısıyla halloysitin ana kayasının tuf malzemesi olduğu saptanmıştır.

S₁-3 örneğinin Elektron mikroskopu fotoğrafında ise; tüp şekilli halloysit minerallerinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 5).



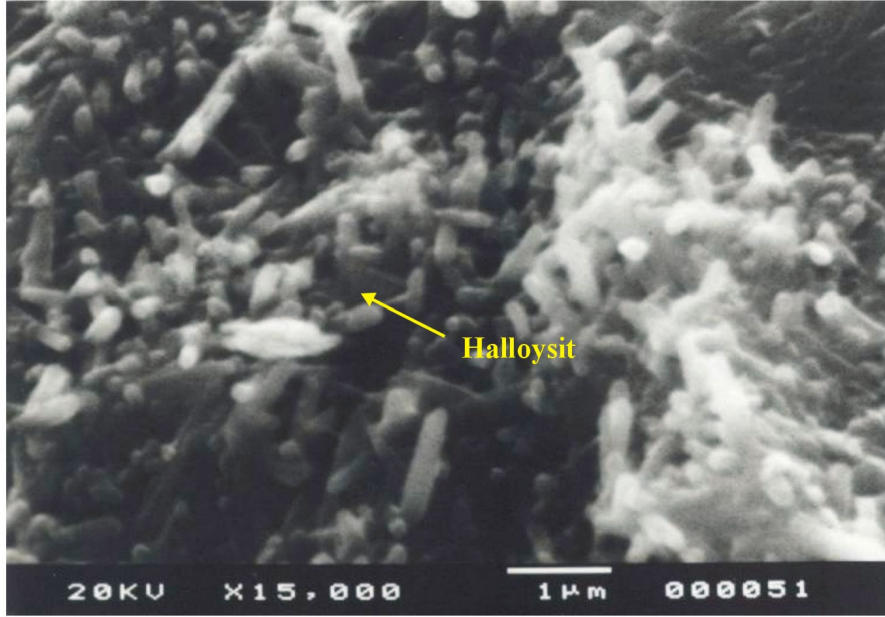
Şekil 3: Halloysit yatağının jeoloji haritası.

Figure 3: Geological map of the halloysite deposits.



Şekil 4: S₂-10 örneğinin yönelmiş XRD desenleri (Mx: karışık katman (kısmen dehidrate halloysit), K: kaolinit, İ: illit).

Figure 4: The oriented XRD patterns of the S₂-10 sample (Mx: mixed layer (partly dehydrated halloysite), K: kaolinite, İ: illite).



Şekil 5: S₁-3 örneğinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü. Tüp şekilli halloysit mineralleri görülmektedir.
Figure 5: SEM image of S₁-3 sample. Tube shaped halloysite minerals are shown.

Demir boyamalı kaolinleşmiş şist: Ayrışma yüzeyi mavimsi gri, beyazımsı gri renklidir. Taze yüzeyde ise mavimsi gri renklidir. Yoğun şekilde kaolinleşmiştir. Birimden alınan S₂- 4 örneğinin yönlenmiş XRD analizinde başlıca kaolinit, klorit, smektit, çok az karışık katman (illit/smektit) ve illit mineralleri saptanmıştır (Tablo 1) (Şekil 6). Örnek etilen glikolle şişirilince 12.36 Å mesafede görülen smektit şişerek 16.06 Å mesafeye kaymıştır. Kaolinit, illit ve klorit mineralleri ise şişmemiştir. Isıtılma sonucu karışık katman 12.90 Å mesafeye inmiş, kaolinit ise yok olmuştur. Kaolinleşmiş şist biriminden farklı olarak breşik yapılu demir ve mangan mineralleri gelişmemiştir. Şist ve demir boyamalı halloysitle dokanak halindedir. Şist ile olan dokanağı tedrici geçişli, demir boyamalı halloysit ile keskin sınırlıdır.

Andezitik piroklastik: Halloysitin ana kayasını oluşturmaktadır. Ayrışma yüzeyi; açık kahve, bej ve kırmızımsı kahverengidir. Taze yüzeyde ise kahverengi ve beyazımsı bej renklidir. Andezitik piroklastiklerden alınan kayaçlardan yapılan petrografik ince kesitlerde kayacın başlıca plajiolas, biyotit, cam, manyetit, pirit ve eser miktarda piroksenden oluştuğu görülmüştür. Kayaç porfirik dokuludur.

Demir boyamalı halloysit: Pembe, kahve ve beyaz renkli olan demir boyamalı halloysitin, halloysit biriminden farklılığı yoğun şekilde demirli çözeltiler ile boyanmış olması ve breşik demir-mangan mineral oluşuklarını içermesidir. Demirli çözeltiler çatlaklarda

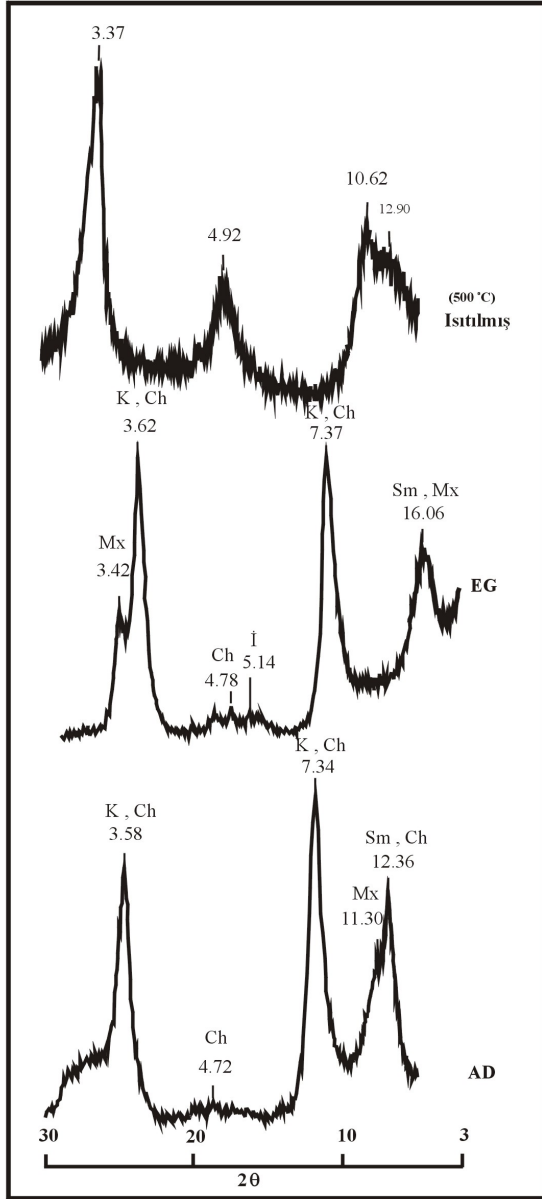
dolaşarak kolloform dokular meydana getirmiştir. Breşik demir-mangan oluşukları ise yer yer oldukça sert, yer yer de yumuşak ve eli boyarlar ve boyutça 20 cm.den 3-5 m. ye kadar varabilmektedirler.

Demir boyamalı halloysitin, halloysit ve andezitik piroklastik ile sınırı dereceli geçişli, diğer birimlerle keskin sınırlıdır.

Buradan alınan S₁- 16 örneğinin yönlenmiş örneğinin XRD analizinde başlıca halloysit ve kaolinit mineralleri saptanmıştır (Şekil 7). Örneğin 9.86 Å mesafede görülen halloysit piki etilen glikolle muamele sonucu 10.55 Å mesafeye kaymıştır.

S₁- 19 örneğinin yönlenmiş XRD analizinde başlıca kaolinit, smektit, klorit ve çok az illit mineralleri tespit edilmiştir. Örneğin etilen glikolle muamelesi sonucunda 12.45 Å mesafede görülen smektit şişerek 16.73 Å mesafeye kaymıştır. Kaolinit, illit ve klorit minerallerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Örnek ısıtıldıktan sonra kaolinit minerali kaybolmuş illit ve klorit ise yerinde kalmıştır.

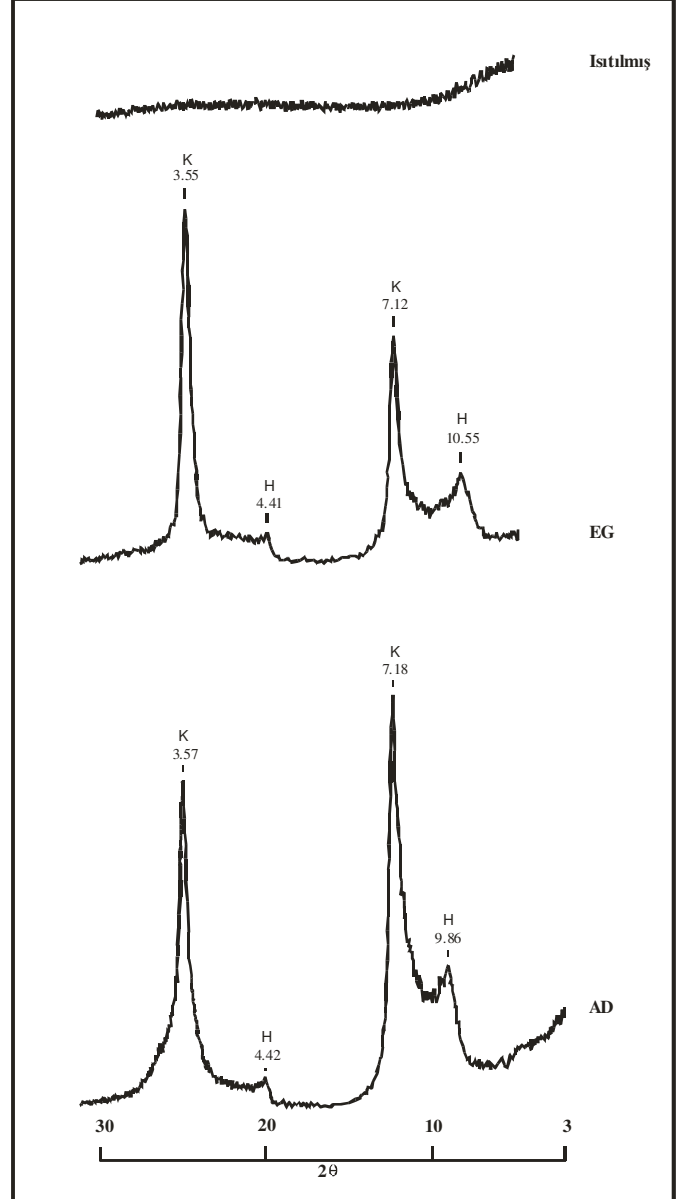
2001/S₂ - 11 örneğinin yönlenmemiş örneğinin XRD analizinde başlıca halloysit (10 Å) (Şekil 8), S₂.7 örneğinin yönlenmemiş örneğinin XRD analizinde başlıca klorit, az götit, zeolit, pirokroit ve çok az birnessit ve jakopsit, S₂.8 örneğinin yönlenmemiş XRD analizinde başlıca halloysit (10Å) ve S₂.11 örneğinin yönlenmemiş örneğinin XRD analizinde ise başlıca hematit, jakopsit, götit, az pirokroit ve kuvars mineralleri saptanmıştır.



Şekil 6: S₂-4 örneğinin yönlendirilmiş XRD desenleri (Sm: smektit, Ch: klorit, Mx: karışık katman (illit / smektit), K: kaolinit, İ: illit).

Figure 6: The oriented XRD patterns of S₂-4 sample (Sm: smectite, Ch: chlorite, Mx: mixed layer (illite / smectite), K: kaolinite, İ: illite).

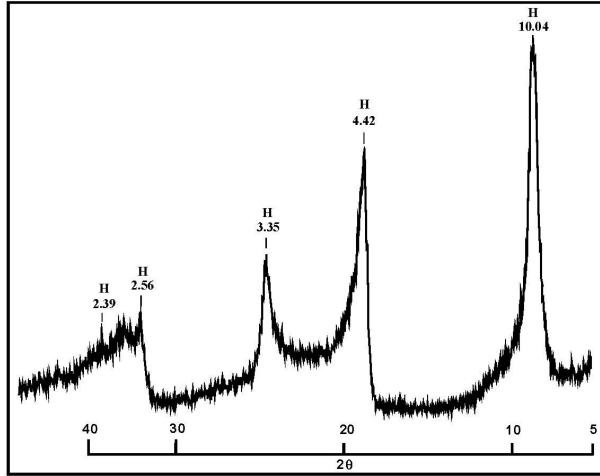
Halloysit yatağından derlenen temsilci halloysit örneklerinin XRD analiz sonuçları aşağıda sunulmuştur (Tablo 1). S₂-8 örneğinin kimyasal analiz sonucu (Tablo 2) ve DTA eğrisi (Şekil 9) aşağıda verilmektedir.



Şekil 7: Demir boyamalı halloysitten alınan S1- 16 örneğinin yönlendirilmiş XRD desenleri (H: halloysit, K: kaolinit).

Figure7: The oriented XRD patterns for S1-16 sample collected from the iron-painted halloysite (H: halloysite, K: kaolinite)

S₂-8 örneğinin DTA eğrisinde, örneğin halloysit mineralinden oluştuğu görülmektedir. Halloysit 120, 530 ve 970 °C de üç endotermik, 985 °C de ise bir ekzotermik reaksiyon vermiştir.



Şekil 8: 2001/S₂ - 11 örneğinin yönlenmemiş XRD deseni (H: halloysit).

Figure 8: The unoriented XRD pattern for 2001/S₂-11 sample (H: halloysite)

Tablo 1: Soğucak halloysit yatağı örneklerinin XRD analiz sonuçları.

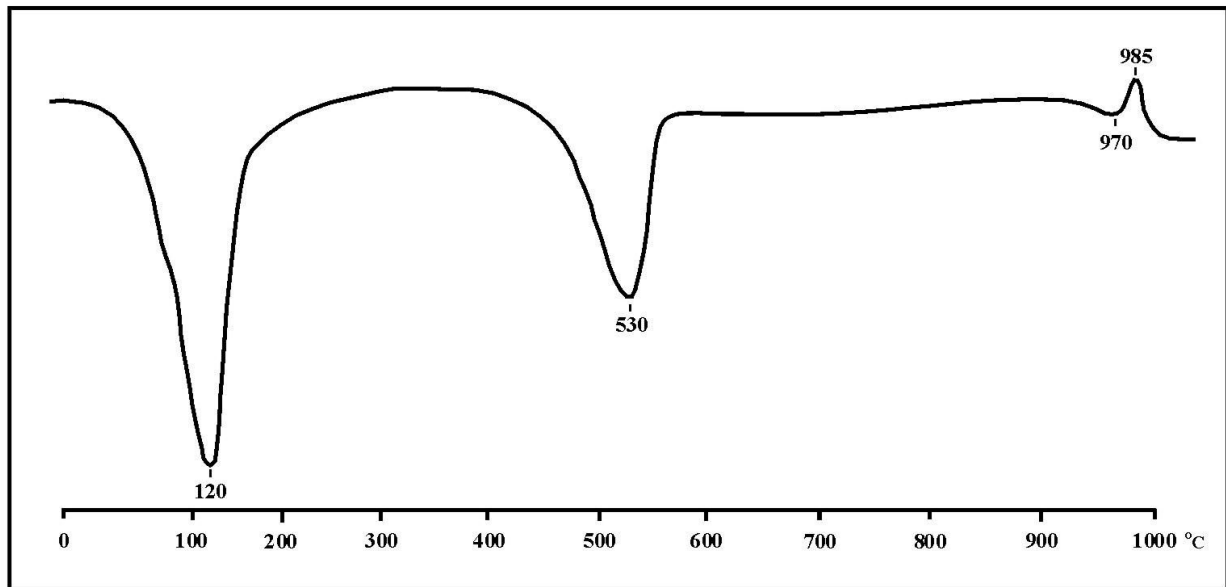
Table 1: Results of XRD analyses of Soğucak halloysite deposit samples.

Örnek Numarası	Mineral Bileşimi
S ₁ - 16	halloysit, kaolinit
S ₁ - 3	halloysit
2001/S ₂ - 11	halloysit
S ₂ -8	halloysit

Tablo 2: Halloysit yatağından alınan halloysit örneğinin kimyasal analiz sonucu (Kimyasal analizler 55 C° de 2 saat kurutulmuş örneklerden yapılmıştır).

Table 2: Results of chemical analysis of halloysite samples from halloysite deposits (Chemical analyses were performed on samples dried for 2 hours at 55 centigrade degree).

Örnek No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K	Toplam
S ₂ -8	42.80	38.30	1.28	-	-	0.02	0.15	0.008	17.34	99.90



Şekil 9: S2-8 örneğinin DTA eğrisi.

Figure 9: DTA pattern of S2-8 sample.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Halloysitin kökeni ile ilişkili olarak; pirit ve sülfirik asitin olduğu ortamlarla bir ilişkisinin olup olmadığı, oluşumunda kireçtaşının da rolünün bulunup bulunmadığı, halloysit yataklarında gözlenen demir-mangan minerallerinin neden kireçtaşlarının dokanalarında yoğunlaşma gösterdiği, çökelme şartları, demir-mangan ilişkisi, demir-manganın kaynağı, yatağın dışına doğru halloysitleşmenin nasıl geliştiği, devamlılığı, halloysit-kaolinit-smektit ilişkisi, kaolinitleşme-smektitleşmenin konumu, yatakların oluşumunda hidrotermal alterasyonun yanı sıra fayların alterasyonda rol oynayıp oynamadıkları gibi sorular tartışmanın ana eksenini oluşturmaktadır.

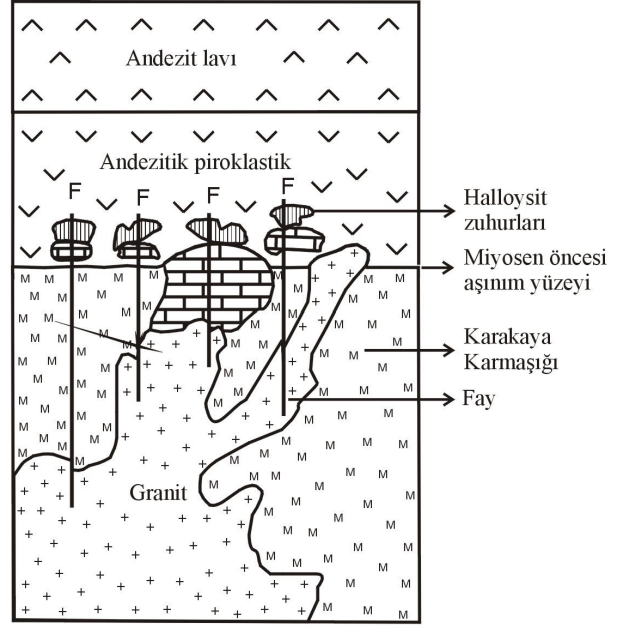
Soğucak halloysitinin ana kayası ince kesitlerden de saptandığı gibi andezitik piroklastiklerdir. Andezitik piroklastik litoloji, tüf ve blok boyutunda fragmentlerden oluşmaktadır. Çünkü tüf ve fragmentlerin andezitik lava kıyasla boşluk oranının fazla, tane boyutunun küçük, kırılma ve faylanmalara karşı daha az dayanımlı olması nedeniyle daha hızlı altere olmuşlardır. Dolayısıyla yataklarda muhtemelen granitlerden serbestleşen hidrotermal çözeltiler andezitik piroklastikleri kolaylıkla halloysite dönüştürürken, andezitik karakterli lavlar alterasyona karşı direnç göstererek halloysitlerin üzerinde şapka şeklinde kalmıştır. Bu andezitik lavları çalışma sahasının 2 km. dışında Gedikoba Köyü civarında görmek mümkündür.

Faylar halloysitleşmeyi oluşturan çözeltilerin serbestçe hareket edebilmelerini sağlamıştır. Dolayısıyla halloysitleşmede etkin rol oynadıkları düşünülmektedir. Bu etki çatlak ve kırıklar boyunca kolay olmuştur (Şekil 10).

Halloysit örnekleri XRD kayıtlarında 10 Å civarında refleksiyon vermiş (Şekil 7), taramalı elektron mikroskop fotoğrafları tüp şeklinde morfoloji göstermiş (Şekil 5), DTA analizlerinde tipik halloysit eğrileri vermiş (Şekil 9) ve feldspatların alterasyonu sonucu oluşmuştur. Alexander ve diğ. (1941)'ne atfen Grim (1968), nötr veya hafif asit ortamda ve suyun varlığında, plajyoklasların halloysit'e dönüşebileceğini vurgulamıştır. Hill (1987, 1990) hidrate halloysitin, sülfirik asitin montmorillonit ile reaksiyona girmesiyle oluşabileceğini söylemiştir.

Halloysitin feldspatlar (Prodanoviç 1984, Anand, vd., 1985, Banfield and Eggleton 1990, Romero, vd., 1992) ve volkanik camın (Kirkman 1981) alterasyonu ile oluştuğu kaydedilmiştir. Volkanik camdan türeyen halloysitler çoğunlukla küresel kristal şekli sergilerken feldspatlar gibi kristalin mineralden türeyen halloysitin morfolojisi tüp şeklindedir. Ancak Soğucak halloysit yatağındaki halloysit minerallerinin hiç birisinin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları küresel şekil vermemiş, tüp şeklinde morfoloji

göstermiştir (Şekil 5). Dolayısıyla halloysitlerin feldspatların alterasyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 10: Halloysit yatağının oluşum modeli.

Figure 10: The model formation of halloysite deposits.

S₂-8 örneğinin DTA eğrisinde örneğin halloysit mineralinden oluştuğu görülmektedir. Halloysit 120, 530 ve 970 °C de iki endotermik reaksiyon, 985 °C de ise bir ekzotermik reaksiyon vermiştir (Şekil 9). 120 °C' deki birinci pik katman arası suyun kaybıyla oluşan endotermik etkidir, böylece 10 Å halloysit (Al₂Si₂O₅ (OH)₄ · 2H₂O) 7 Å halloysite (Al₂Si₂O₅ (OH)₄) dönüşür. Dehidratasyonun bu işlemi için saptanan aktivasyon enerjisi 45 kJ mol⁻¹ dür (Prodanoviç 1984). 530 ve 970 °C' deki ikinci ve üçüncü endotermik pik yapının dehidroksilasyonu ile ilgilidir. 985 °C deki ekzotermik pik mullit fazının oluştuğunu gösterir.

Halloysit örneğinin majör oksit değerlerine bakılacak olursa (Tablo 2); silisyum oksit değeri alüminyum oksit değerinden büyüktür. Bu durum yatakdaki diğer halloysit örneklerinde değişmemektedir. Fe₂O₃ değerinin biraz yüksek çıkmasının nedeni ise demirli çözeltilerle boyanma nedeniyledir.

Halloysitleşmenin oluşmasında pirit minerali önemli rol oynamıştır. Faylar boyunca gelen muhtemelen granitlerden kaynaklanan hidrotermal çözeltiler içindeki H₂S'in volkanitlerdeki demirli mafik mineralleri ve/veya manyetit gibi opak mineralleri etkileyerek pirit mineralini oluşturduğu düşünülmektedir. Pirit, sülfirik asiti meydana getirmekte ve oluşan sülfirik asit ise kayaların ayrışmasına neden olmaktadır. Andezitik lavlardan yapılan parlatma

kesitlerinde de pirit oluşuklarına rastlanmıştır. Bateman (1950), pirit mineralinin kimyasal reaksiyonlarda önemli görev yaptığını ve hemen hemen bütün cevher oluşumlarında bulunduğunu belirtmektedir. Hill (1987, 1990, 1995) sülfür izotopu verilerinden yola çıkarak asitik çözeltilerin H_2S 'ün oksidasyonundan türeyebileceğini ileri sürmektedir. Bu oluşumda düşük pH, yeterli oksidasyon ve sülfat aktivitesi gereklidir (Rye, et.al., 1992).

Halloysitleşmede kireçtaşları önemli rol oynamıştır. Halloysit yatağındaki kireçtaşları erime yapısı gösterirler bu nedenle parmak uçları arasında çok kolay şekilde ufalanabilmektedir. Bu erime sonucunda ortamın pH'ını değiştirmek suretiyle halloysitin oluşması için gerekli dengeyi sağlamışlardır (Aynı şartların olduğu fakat kireçtaşının bulunmadığı durumlarda halloysit yerine kaolinit gelişmektedir). Halloysit, kireçtaşlarının erime boşluklarında da gelişebilmektedir (Berthier 1826, Ross and Kerr 1935).

Halloysit yatağında gözlenen demir ve manganlı oluşuklar (götüt, jakopsit, pirokroit, hematit, birnessit, v.s) ise çoğunlukla kireçtaşlarının halloysitlerle olan dokanaklarında yoğunlaşma göstermiş ve kireçtaşlarının dıştan içe doğru ornatarak gelişmiştir. Çünkü suda çözültü halinde bulunan demir ve mangan iyonlarının katı halde tutunmaları ancak bazik ortamda gerçekleşmektedir ki, bu bazik ortamı da kireçtaşı sağlamıştır. Çünkü mangan (Mn^{2+}), derin ortam koşullarında Fe^{2+} iyonuna ve yüzeysel ortam koşullarında ise Ca^{2+} iyonuna benzer özellikler ve dağılım gösterir. Sulu ortamlarda mangan iyonlarının hareketlilikleri demir iyonlarına göre yüksektir. Bozunma sırasında mangan çözültüye erken geçer ve olağan Eh ve pH koşullarında mangan, Mn^{2+} iyonu şeklinde çözültüde kalırken, demir oksitli mineraller oluşturarak tutuklanır. Mangan mineralleri demir minerallerine göre daha bazik ($pH > 7$) ve oksidan ortam koşullarında çöker. Bunun sonucunda derin ortam koşullarında yakın beraberlik gösteren Fe ve Mn iyonları yüzeysel koşullarda birbirinden ayrılırlar (Gökçe, 1995).

Yataktaki demir ve manganlı oluşuklar muhtemelen yataktaki volkanitlerin ana minerallerinden olan biyotit, hornblend, magnetit, hematit ve piroksenlerden kaynaklanmıştır. Çünkü mangan, magmanın kristallenmesi sırasında Fe^{2+} iyonu ile birlikte mafik minerallerin yapısına girmekte ve özellikle amfibol grubu minerallerin ve biyotitlerin yapısında zenginleşmektedir (Gökçe, 1995).

Kireçtaşlarının halloysitlerle olan dokanaklarında demir ve manganlı oluşukların birikmesi ve kireçtaşlarının yerine geçmesi nedeniyle demir ve manganlı oluşukların halloysitleşmeyle eş yaşlı olduğu düşünülmektedir.

Halloysit yatağının dışına doğru alterasyon yanal ve düşey yönde değişmemekte ve kaolinitleşme, smektileşme, illitleşme, kloritleşme ve alüinitleşme şeklinde izlenmektedir. Tabana doğru ise alterasyon halloysitleşme şeklindedir.

Smektit mineralleri 12.36 Å mesafede ilk bazal piklerini vermişlerdir. Etilen glikolle muameleden sonra sırasıyla yaklaşık 17 Å mesafeye kaymış, ısıtma işleminden sonra mika yapısı kazanmıştır (Şekil 6).

Soğucak halloysit yatağındaki smektit ve kaolinit mineralleri halloysitin ana kayası olan cam içeren volkanik tüflerin ve/veya feldspatların ayrışmasından türemiş olmalıdır. Bu piroklastik ve volkanik kayalar su ile etkileşimin bir sonucu olarak halloysit, smektit ve kaolinit gibi kimyasal olarak farklı sulu silikatlara dönüşmeye meyillidirler (Nagasawa 1978, Allen and Hajeck 1989, Chamley 1989). Çünkü volkanik ve camsı kayalar hidrotermal alterasyonla smektite ve zeolite dönüşürler (Iijama 1980, Senkayı vd., 1984, Hay and Guldman 1987, Altaner and Grım 1990, Christidis vd., 1995). Smektit alkali ortamda gelişirken kaolinitin oluşması için asit ortam koşulları gereklidir ve bu ortam alkali iyonların yıkandığı yerde gerçekleşir (Kuzvart 1984). Christidis (2001), yaptıkları araştırmada SEM incelemeleri sonucunda smektitin volkanik camın alterasyonu ile oluştuğunu gözlemlemiştir.

Volkanik camın bozuşmasını kontrol eden faktörler; Si aktivitesi, pH, alkalinite, alkali aktivitesi ve alkali toprak elementleri, sıcaklık, basınç ve suyun kısmi basıncıdır (Iijama 1980, Hay 1977). Alkalilerin filtrelenmesi ve yüksek Mg aktivitesi smektit oluşumuna yardımcı olur (Senkayı vd., 1984, Hay 1977). Filtrelenme etkili olmadığı zaman, jelden genellikle zeolitler kristallenir (Mariner and Surdam 1970, Steefel and Van Cappellen 1990). Hay and Guldman 1987 ve Sheppard and Gude 1973'e göre smektit çoğunlukla alterasyonun ilk aşamalarında oluşur. Burada sıvı fazın ($Na^+ + K^+$) / H^+ aktivite oranı düşüktür. ($Na^+ + K^+$) / H^+ nın yüksek aktivite oranı smektit yerine zeolitlerin oluşmasına neden olur (Hess 1966).

Halloysit yatağında gözlenen minerallerden biri olan alünit mineralinin hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalar üzerine etki etmesiyle geliştiği düşünülmektedir. Hidrate halloysit gibi kaolinit grubu minerallerle birlikte bulunan alünit mineralinin farklı asit-sülfat ortamlarında oluştuğu bilinmektedir (Rye, Bethke and Wassermann 1992). Höller (1967), alunitin illitten türeyebileceğini ileri sürmüştür. Palmer ve Palmer (1992) halloysit ile birlikte bulunan alunitin, sülfirik asit hareketi nedeniyle oluşan bir alterasyon ürünü olduğunu ve karbonat kayalarının erimesiyle ilişkili olduğuna dikkat çekmiştir.

Deneyisel çalışmalar (Hemley vd., 1969) ile termokimyasal değerlendirmeler (Knight 1977), sülfirik asit etkisiyle oluşan ayrışmaların ve bu ayrışma

ürünlerinden biri olan alunit oluşumunun, yüksek oranda H₂SO₄ ün 400 °C ve altındaki sıcaklıklarda yan kayalar üzerindeki yoğun kimyasal çözündürme etkisi ile gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Sonuç olarak; halloysitleşmenin meteorik ve/veya magmatik kökenli hidrotermal çözeltilerin faylar boyunca yükselerek andezitik piroklastikleri etkilemesi ile oluştuğu düşünülmektedir. Kireçtaşları ise ortamın pH' ını kontrol etmek suretiyle halloysit oluşumuna en önemli katkıyı sağlamıştır.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği tarafından **942/090597** sayılı proje ile desteklenmiştir. Kendilerine bu vesileyle teşekkür ederiz. Ayrıca yazarlar, projenin yürütülmesi sırasında lojistik destek sağlayan Kalemaden Endüstriyel Hammaddeler San.Tic. A.Ş. yetkililerine teşekkür eder.

SUMMARY

The basement rocks belonging to Lower Triassic Karakaya Complex crops out in the vicinity of the Sarıçayır village (Yenice-Çanakkale). The Karakaya Complex consists of the phyllite and schists together with blocks of Permian limestones within them. Lower Miocene aged volcanogenic sequence overlies the basement rocks. Volcanogenic sequence consists of andesitic pyroclastic and andesitic lavas. Tertiary aged granitic intrusions cut by hot contacts both the Karakaya Complex and the andesitic pyroclastics founded at base of the volcanogenic sequence. The halloysite deposit appears to have formed associated with the limestones within the volcanogenic sequence.

Halloysite occurrences have developed within the andesitic pyroclastics as irregular masses. In this formation, the hydrothermal liquids associated with young granitic intrusions, the faults, the limestone and pyrite have played an important role. The faults played an important role for hydrothermal alteration of the andesitic pyroclastics. Halloysite is the main mineral of the deposit and is of the character of 10Å halloysite and have developed by the thin grained, broad reaction surfaced and occurred via alteration of the permeabl tuff material. Besides the halloysite mineral, the kaolinite, smectite, illite, alunite, jacobsonite, pyrochroite, hematite, goethite, byrnessite, pyrite and alunite minerals also accompany the composition.

Alunite mineral have developed by effect of hydrothermal fluids to alkalifeldspar within the andesitic rocks. In addition, kaolinite and smectite minerals also accompanies to the halloysite mineral straight ahead from low to high codes within the deposits. Furthermore, the limestone contacts with the andesitic rocks and halloysite within the halloysite deposits.

It is considered that the halloysitization within the study area were formed by hydrothermal fluids originated from meteoric and/or magmatic sources and moved through the faults. The limestones are the most important contributes to the halloysite formation by controlling pH of the environment. Otherwise, kaolinite grows up instead of the halloysite.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Alexander, L.T., Hendricks, S.B. and Faust, G.T., 1941;** Occurrence of Gibbsite in Some Soil-forming Materials, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 6: 52-57.
- Allen, B.L. and Hajeck, B.F., 1989;** Mineral occurrence in soil environments. In: Dixon JB, Weed SB, editors. Minerals in soil environments. Wisconsin: Soil Sci Soc Am. p. 199-278.
- Altaner, S.P. and Grim, R.E., 1990;** Mineralogy, chemistry and diagenesis of tuffs in the Sucker Creek Formation (Miocene), Eastern Oregon. Clays and Clay Minerals, 38, 561-572.
- Anand, R.R., Gilkes, R.J., Armitage, T.M. and Hillyer, J.W., 1985;** Feldspar weathering in a lateritic saprolite: Clays and Clay Miner, 33, 31-43.
- Banfield, J.F. and Eggleton, R.A., 1990;** Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite and K-feldspar weathering: Clays and clay minerals, 38, 77-99.
- Bateman. A.M., 1950;** "The Formation of Mineral Deposits," syf: 226-245
- Berthier, P., 1826;** Analyse de l' halloysite. Ann Chim Phys, 32: 332-334.
- Chamley, H., 1989;** Clay formation through weathering. In: Chamley H, editor. Clay sedimentology. New York: Springer. p. 21-50.
- Christidis, G., Scott, P.W. and Marcopoulos, T., 1995;** Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece. Geological, mineralogical and geochemical evidence. Clays and Clay Minerals, 43, 63-67.
- Christidis, G.E., 2001;** Formation and growth of smectites in bentonites: A case study from Kimolos Island, Aegean, greece, Clays and Clay Minerals, V. 49, No. 3, 204-215.
- Fuji, N, Kayabalı, İ. And Saka, A.H., 1995;** Data book of ceramic raw materials of selected areas in Turkey, General Directorate of Mineral Research and Exploration, Monography Series, No:1.
- Gökçe, A., 1995;** Maden yatakları, Cumhuriyet Üniversitesi yayınları, No: 59, II. Kısım; sayfa: 225-237.

- Grim, R.E., 1968;** Clay Mineralogy, Secon Edition, McGraw-Hill Book Company.
- Harrey, C. ve Murray, H., 1990;** The geology, mineralogy and exploitation of halloysite clays of Northland, New Zeland; in Keller (1990) ed. Kaolin Symposium, Kaolin genesis and Utilisation, Pub. Clay. Mineral Soc., p. 233-248.
- Hay, R.L. and Guldman, S.G., 1987;** Diagenetic alteration of silisic ash in Searles lake, California. *Clays and Clay Minerals*, 35, 449-457.
- Hay, R.L., 1977;** Geology of zeolites in sedimentary rocks. Pp. 53-64 in: *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* (F.A. Mumpton, editor). Reviews in Mineralogy, 4. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Hemley, JJ, Hostetler, PB, Gude, AJ, and Mountjoy, WT, 1969,** Some stability relations of alunite: *Econ. Geol.*, V. 64, p. 599-612
- Hess, P.C., 1966;** Phase equilibria of some minerals in the $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at 25C° and 1 atmosphere. *American Journal of Science*, 264, 289-309.
- Hill, C., 1987;** Geology of carlsbad caverns and other caves in the guadalupe mountains, New Mexico and Texas. *New Mex Bur Mines Miner Resour Bull* 117. 150p.
- Hill, C., 1990;** Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad Cavern and its relationship to hydrocarbons. Delaware Basin, New Mexico and Texas. *Am Assoc Petrol Geol Bull* 74, 1685-1694.
- Hill, C., 1995;** Sulfur redox reactions: hydrocarbons, native sulfur, Mississippi Valley-type deposits, and sulfuric acid karst, Delaware Basin, New Mexico and Texas. *Environ Geol* 25, 16-23.
- Höller, H., 1967;** Experimentelle bildung von alunit-jarosit durch die einwirkung von shwefelsaure auf mineralien und gesteine. *Contrib Mineral Petrol* 15: 309-329.
- Iijama, A., 1980;** Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*, pp. 103-118.
- Jackson, M.L., 1956;** Soil Chemical Analysis-Advanced Course. Published by the author, Dep. Of Soil Science, University of Wisconsin, Madison, Wis., U.S.A.
- Jackson, M.L., 1958;** Soil Chemical Analysis. Prentice- Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A.
- Jackson, M.L., 1964;** Soil clay mineralogical analysis. Chapter 8, pp. 245-295 in *Soil Clay Mineralogy* (C.I. Rich and G.W. Kunze, Eds.). University of North Carolina Pres, Chapell Hill, North Carolina, U.S.A.
- Jankoviç, S., 1990;** The ores deposits of Serbia, Belgrade Univ., 760 pp. (in serbian, abstr, English).
- Kirkman, J.H., 1981;** Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephros: *Clays and Clay Minerals*, 29, 1-9.
- Knight. J.E., 1977;** A thermochemical study of alunite - enargite - luzonite - tennantite deposits, *Econ. Geol.*, V. 72, p.1321-1336.
- Kunze, G.W., 1965;** Pretreatment in mineralogical analysis, in *Methods of Soil Analysis*, Part 1, pp. 568-577. American Society of Agromony, Madison, Wis., U.S.A.
- Kuzvart, M., 1984;** Orıın of indusrial minerals and rocks, p. 21-74, *Industrial Minerals and Rocks*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
- Laçin, D., 2003;** Biga Yarımadası (Çanakkale-Balıkesir) halloysitlerinin yataklanma özellikleri, mineralojisi ve oluşumları (Yayınlanmamış Doktora Tezi), İstanbul Üniversitesi.
- Maksimoviç, Z., Brindly, G.W., 1980;** Hydrothermal alteration of a serpentinite near Takovo, Yu, to chromium-containing illite, smectite, kaolinite, tosudite and halloysite. *Clays Clay Miner*, 28, 295-302.
- Marner, R.H. and Surdam, R.A., 1970;** Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, 170, 977-980.
- Morris, H.T., 1968;** The main Tintic mining district, Utah in *Ore Deposits of the United States, 1933-1967*, Vol. 2. New York.
- Nagasawa, K., 1978;** Weathering of volcanic ash and other pyroclastic reactions of aluminum. *Soil Sci Soc Am Proc* 38: 235-244.
- Nakagawa, M. ve Shirozu, H., 1983;** *Nendo Kagaku Journal of the Clay Science Study of Japan*, Vol. 23. No. 3, p. 92-102.
- Palmer, A.N. and Palmer M.V., 1992;** Geochemical and petrologic observations in Lechuguilla Cave, New Mexico. In: Ogden AE, editor. *Abstracts of the 1992 Friend of Karst*; Cookeville, TN. P. 25-26.
- Papke, K.G., 1971;** Halloysite deposits in the Terrecad Hills Washoe Country, Nevada: *Clays and Clays Minerals*, Vol. 19, p. 71-74.
- Prodanoviç, D., 1984;** Kinetics and mechanism of mullite formation in the kaolinite-aluminium powder system, Ph. D. thesis, University of Belgrade.
- Reynolds, R.C., 1989;** Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In *CMS Workshop Lectures, Vol 1. Quantitative Mineral Analysis of Clays*. D.R. Pevear and F.A. Mumpton, eds. Evergreen, Colorado: The Clay Minerals Society, 4-36.

- Romero, R., Robert, M., Elsass, F. And Garcia, C., 1992;** Abundance of halloysite neof ormation in soils developed from crystalline rocks. Contribution of transmission electron microscopy. Clay Miner, 27: 35-46.
- Ross, CS. and Kerr, PF., 1935;** Halloysite and allophane. US Geological Survey Professional Paper 185-G. 148p.
- Rye, Ro., Bethke, Pm. And Wassermann, Md., 1992;** The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. Econ Geol 87: 225-262.
- Schwaighofer, B. ve Müller, H.W., 1987;** Mineralogy and genesis of the Ruga Hill kaolin deposit, Tansania: Clay Minerals, Vol. 22, No. 4, p. 401-409.
- Senkayi, A.L., Dixon, J.B., Hossner, L.R., Abder-Ruhman, M. and Fanning, D.S., 1984;** Mineralogy and genetic relationships of tonstein, bentonite and lignitic strata in the Eocene Yegna Formation of East-Central Texas. Clays and Clay Minerals, 32, 259-271.
- Sheppard, R.A. and Gude, A.J. 3rd, 1973;** Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona. U.S. Geological Survey Professional Paper, 830, 36pp.
- Steefel, C.I. and Van Cappellen, P., 1990;** A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors and Ostwald ripening. Geochemica et Cosmochimica Acta, 54, 2657-2677.
- Taner, C.B. and Jackson, M.L., 1947;** Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 12, 60-65.
- Uygun, A., 1999;** Kuzeybatı Anadolu'da karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı halloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu, MTA Dergisi 121, sayfa, 141-155.
- Van Olphen , H., 1963;** Introduction to Clay Colloid Chemistry. John Wiley and Sons, New York, London.
- Van Olphen , H., 1977;** Introduction to Clay Colloid Chemistry. John Wiley and Sons, New York, London.

Yayına Geliş - Received : 23.02.2006

Yayına Kabul - Accepted : 20.06.2006