

YER BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ ALANINDA ARAŞTIRMA YÖNTEMLERİ VE YENİLİKÇİ UYGULAMALAR



EDİTÖR
PROF. DR. GÖKHAN DURMUŞ



9 786258 513387

DOI:10.5281/zenodo.18092879

**Yer Bilimleri ve Mühendisliği Alanında
Araştırma Yöntemleri ve Yenilikçi
Uygulamalar**

Editör

Prof. Dr. Gökhan DURMUŞ

İmtiyaz Sahibi
Platanus Publishing®

Editör
Prof. Dr. Gökhan Durmuş

Kapak & Mizanpaj & Sosyal Medya
Platanus Yayın Grubu

Birinci Basım
Aralık, 2025

Yayımcı Sertifika No
45813

ISBN
978-625-8513-43-1

©copyright

Bu kitabın yayım hakkı Platanus Publishing'e aittir. Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin alınmadan hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Adres: Natoyolu Cad. Fahri Korutürk Mah. 157/B, 06480, Mamak,
Ankara, Türkiye.

Telefon: +90 312 390 1 118
web: www.platanuspublishing.com
e-mail: platanuskita@gmail.com



Platanus Publishing®

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1	5
----------------------	----------

Aliağa (İzmir) Bazaltlarının Alkali Silika Reaksiyonu Yönünden İncelenmesi

Okan Çelik & Hakan Elçi

BÖLÜM 2	15
----------------------	-----------

Skarn Yataklarının Petrojenezine Genel Bir Bakış

Çiğdem Şahin Demir

BÖLÜM 3	53
----------------------	-----------

**Kalsine Edilmiş Kil Mineralleri: Sürdürülebilir Çimento İkamesi Olarak
Yüksek Performanslı Beton Çözümleri**

Zeynel Başıbüyük & Gökhan Ekincioğlu & Serdar Korkmaz &
İlkay Kaydu Akbudak

BÖLÜM 1

Aliağa (İzmir) Bazaltlarının Alkali Silika Reaksiyonu Yönünden İncelenmesi

Okan Çelik¹ & Hakan Elçi²

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü
ORCID: 0000-0003-2158-3156

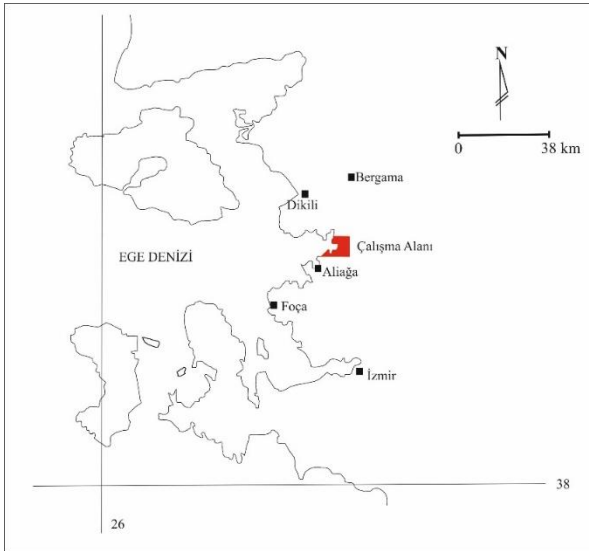
² Dokuz Eylül Üniversitesi Torbalı Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü
ORCID: 0000-0003-2945-2548

1. Giriş

Alkali-silika reaksiyonu (ASR), çimentodaki alkali hidroksit ile belirli agregalardaki reaktif silika arasında betonda meydana gelen zararlı bir reaksiyondur (Ghanem, vd., 2012). Bu reaksiyon, betonun ilk priz almasından sonra şişmeye devam edebilen bir alkali-silika jel üretir ve bu da genişleme basınçlarına, mikro çatlaklara, parçalanmaya ve sonunda beton yapının bozulmasına neden olur. Genişleme genellikle neme maruz kaldıktan birkaç yıl sonra zirveye ulaşır, ancak bu aşamada kaybedilen beton miktarı azdır ve bundan sonra daha fazla bozulma genellikle daha düşük bir oranda gerçekleşir. ASR'nin betonda meydana getirdiği gerçek zarar on yıllar sürebilir, ancak ASR riski ve uzun vadeli sonuçları hala önemli bir endişe kaynağıdır. Bu nedenle, bu fenomeni kontrol etmek önemlidir ve agregaların kimyasal ve jeolojik yapısı anlaşılmalıdır (Abbas vd., 2022).

Bazalt agregada, değişken oranlarda reaktif camsı fazların ve plajiyoklaz ve piroksen gibi kayaç oluşturan minerallerin varlığı ASR riskini etkileyebilir. Bu özellikler, geçirgenlikleri ve özgül yüzey alanları ile birlikte nem ve gözenek çözeltisinin taşınmasını ve alkali iyonların yüzey difüzyon derecesini modüle edebilir. Bazalt camı, çökelmiş ürünlerle kaplanabilen hidratlanabilir bir faz oluşturur ve parçacık boyutu bu etkileşimin derecesini belirleyebilir. Bu nedenle ASR, bazaltta daha karmaşık, ikinci dereceden bir süreç olarak kabul edilir.

Bu çalışmada, İzmir ili, Aliğa ilçesi, Çaltıldere ve yakın çevresinde yüzeyleyen bazaltların (Şekil 1) alkali agregat reaktifliği mineralojik, petrografik ve kimyasal özellikleri ile birlikte ASTM C-1260-23, (ASTM, 2023) standardında önerilen harç çubukları ile değerlendirilmiştir.



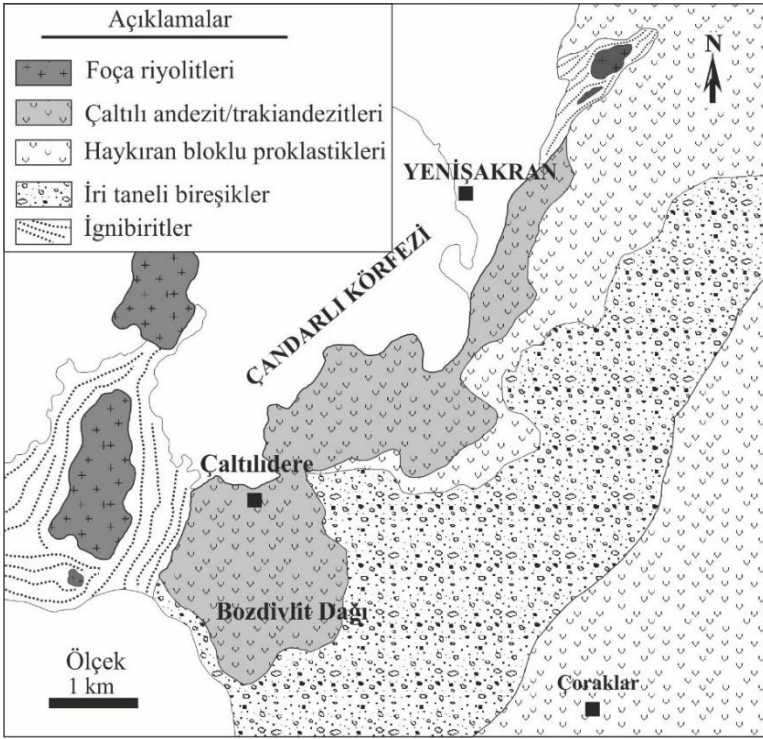
Şekil 1. Çalışma alanı yer bulduru haritası

2. Jeolojik Özellikler

Aliağa ve yöresi, Batı Anadolu'nun genç volkanik kayaları ve Neojen çökel toplulukları ile temsil edilir. Bölge ile ilgili geçmiş dönemlerde yapılan çalışmalar; Batı Anadolu genç magmatizması, evrimi üzerine yapılan çalışmalar (Ercan vd., 1984; Yılmaz, 1989; Savaşçın ve Güleç, 1990) ve bölge tektonizması ve çökelme-volkanizma gelişimi üzerinedir (Kaya, 1979; 1981). Bölgedeki kayalar başlıca iki kaya grubundan oluşmaktadır; volkanik ve çökel kayalar. Volkanik kayalar, egemen olarak andezit-latit türü lav ve bunların piroklastiklerinden oluşmaktadır. İstifte yer yer dasit, riyolit, traki-bazalt lavları da gözlenir. Çökel kayaları ise, gölsel ortam ürünü bitümlü şeyl, marn, kıltaşı, çamurtaşı ve silttaşı aralanmasından oluşur (Genç ve Yılmaz, 2000). Volkanik kayalar, bölgede en yaygın birimdir (Şekil 2). Aliağa havzasının yüzeyi volkanik aktivite, sedimantasyon, erozyon ve tektonizm tarafından şekillendirilmiştir. Volkanik aktivite sırasında, bölge kalın lav akıntıları ve volkanojenik sedimanter dolguların birikmesiyle sedimanter havzalar oluşturmuştur. Volkanojenik sedimanların varlığı, bölgenin volkanik tarihi boyunca patlayıcı aktivitenin yerel bir olay olmadığını, ancak dolgulara önemli bir katkı sağladığını göstermektedir. İzmir, Aliağa'daki bazaltlar, olivin, plajiyoklaz, augit ve klinopiroksen içeren bir mineralojik bileşime sahiptir. Camsı olmayan ana kütle, plajiyoklaz, klinopiroksen, mikrolitik augit ve değişken miktarlarda opak minerallerden oluşur. Bu dokusal ve mineralojik özellikler, Aliağa volkanizmasının Ege uzantı sistemi boyunca Miyosen volkanizmasıyla yakından ilişkili olduğunu ve bölgenin jeolojik evriminde önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Genç ve Yılmaz, 2000; Akay, 2000).

3. Materyal Metod

Çalışmada öncelikle bazaltların litolojik özellikleri (mineralojik, petrografik özellikleri ve kimyasal özellikleri) belirlenmiştir. İkinci olarak da bu bazaltlardan hazırlanan agregaların alkali silika reaktivliği belirlenmiştir.



Şekil 2. Çalışma alanının jeoloji haritası (Akay, 2000)

Sahaya ait kayacın petrografik özellikleri için sahanın genelini temsil edecek şekilde örnek alınmış ve her kayaç örneğinden iki adet ince kesit hazırlanmıştır (Şekil 3). Hazırlanan ince kesitlere TS 10088 EN 932-3 (TSE, 2006)’a göre Olympus CX31 marka polarizan mikroskop ile farklı büyütmelerde petrografik analiz yapılmıştır. Petrografik analiz sonucunda kayacın mineral bileşenleri, mineral yüzdeleri dokusu, kristal boyutu, gözenek varlığı gibi özellikleri belirlenmiştir. Kayacın kimyasal özellikleri ise Endüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometresi (ICP ES) metodu (ASTM C1301, 2014) kullanılarak ana oksitleri yüzdeleri belirlenmiştir Sahadan alınan bloklar balyoz yardımıyla 5 cm daha küçük boyuta indirgenmiştir. Bu kayaç parçaları, laboratuvar tipi çeneli kırıcı ile kırılarak agrega haline getirilmiştir.

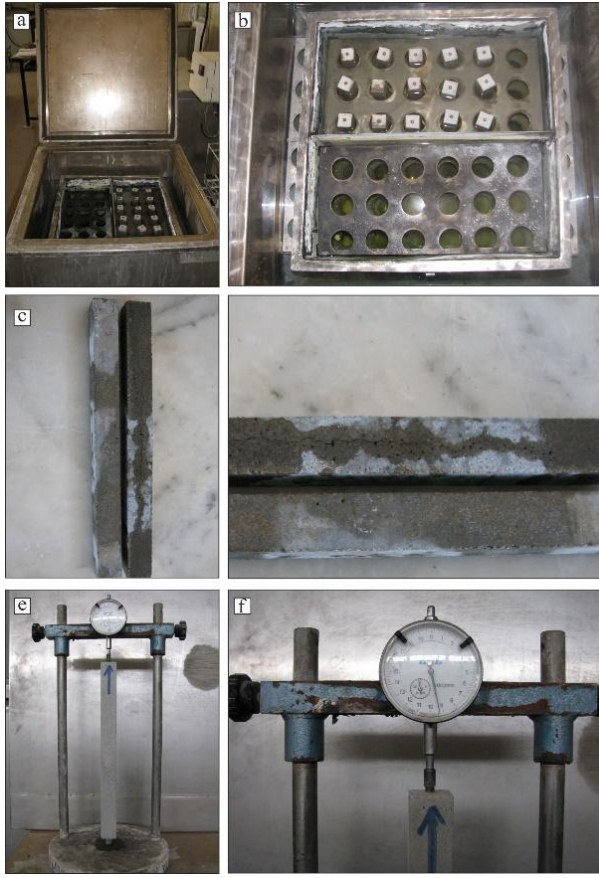


Şekil 3. İnce kesit hazırlanan kayaç el örnekleri

Alkali silika reaksiyonu deneyi için 0-4,75 mm tane boyutu aralığında bazalt agregaları kullanılmıştır (Tablo 1). Deney ASTM C1260-23 (ASTM, 2023)'e göre gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karışımda alkali içeriği %0,6'dan büyük olan CEM I 42,5 R sınıfı portlant çimento kullanılmıştır (Tablo 2). 0,47 su/çimento ve 2,25 agrega/çimento oranlarında karışım hazırlanmış ve bu karışım 25 x 25 x 285 mm ölçülere sahip kalıplarına yerleştirilmiştir (Şekil 4). Çubuklar 24 saat sonra kalıptan çıkarılmış ve saf suya konulmuş ve sonraki 24 saatte ise boy ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra 80°C sıcaklıkta sodyum hidroksit çözeltisine daldırılan çubukların, sırayla 2 gün, 7 gün ve 14 günlük boy ölçümleri yapılmış ve genleşme yüzdeleri hesaplanmıştır.

Tablo 1. Harç çubuklarında kullanılan agrega boyutu ve oranları

Elek açıklığı		Kütle (%)
Geçen	Kalan	
4,75 mm (No:4)	2,36 mm (No:8)	10
2,36 mm (No:8)	1,18 mm (No:16)	25
1,18 mm (No:16)	600 mm (No:30)	25
600 mm (No:30)	300 mm (No:50)	25
300 mm (No:50)	1500 mm (No:100)	15



Şekil 4. ASR deney aşamaları

Tablo 2. Alkali agrega reaksiyonun belirlenmesinde kullanılan portland Çimentosunun kimyasal içeriği, KK: Kızdırma kaybı, AA: Alkali içeriği

Özellik	Oran (%)
SiO ₂	19.9
Al ₂ O ₃	5.91
Fe ₂ O ₃	2.1
CaO	62.92
MgO	1.25
SO ₃	3.26
KK	3.94
Na ₂ O	0.38
K ₂ O	0.9
Alkali içeriği	0.97

Cl	0.01
----	------

4. Bazaltların Petrografik ve Mineralojik Özellikleri

Kayaç örneği makroskobik olarak siyah renkli, çok ince kristalli ve masif yapıdadır (Tablo 3). Yapılan petrografik analiz sonucuna göre hipokristalin hiyalopilitik doku gösteren kayaç %3 olivin, %38 plajiyoklas, %14 proksen ve %45 plajiyoklas mikrolitleri içeren cam matriksten oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 5 ve Tablo 4). Mineralojik ve petrografik özelliklerine göre kayaç olivin bazalt olarak adlandırılmıştır.

Tablo 3. Kayaç örneğinin makroskobik özellikleri

Köken	Magmatik
Renk	Siyah renkli
Doku	Taneli
Tane büyüklüğü	İnce
Gözenek	Yok



Şekil 5. Bazaltların ince kesit görüntüsü

Tablo 4. Kayaç örneğinin modal analizi

Mineral	%
Olivin	3
Plajiyoklas	38
Proksen	14
Cam matriks (hamur+plajiyoklas mikrolitleri)	45

5. Bazaltların Kimyasal Özellikleri

Kayacın kimyasal analiz sonuçları Tablo 5’de verilmiştir. Kimyasal analiz sonucuna göre kayaçtaki ortalama SiO₂ oranı %49,22’dir (Tablo 5). Bu oran kayaç içerisindeki plajiyoklas, proksen mineralleri ve cam matriksten kaynaklıdır.

Tablo 5. Bazaltların ana oksit yüzdeleri

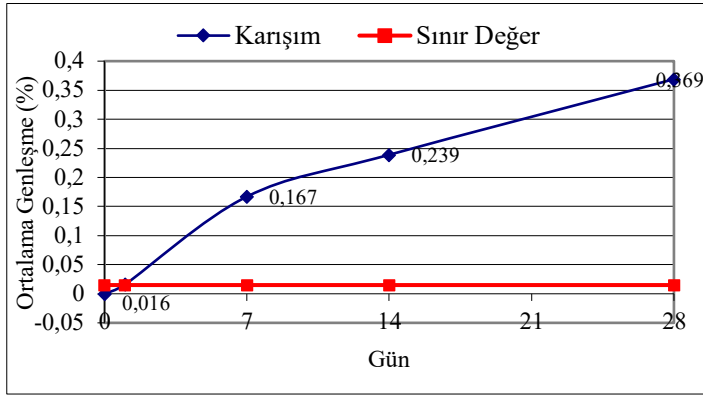
Özellik (%)	Örnek No			Toplam
	1	2	3	
SiO ₂	49.46	49.00	49.21	49.22
Al ₂ O ₃	20.88	21.21	20.45	20.85
Fe ₂ O ₃	5.01	5.87	5.67	5.52
MgO	5.68	5.38	5.42	5.49
CaO	16.06	15.45	16.28	15.93
K ₂ O	0.29	0.43	0.33	0.35
Na ₂ O	1.85	1.93	1.91	1.90
TiO ₂	0.16	0.16	0.16	0.16
MnO	0.05	0.04	0.40	0.16
Toplam	99.44	99.46	99.83	99.58

6. Bazaltların Alkali Silika Reaksiyonu

Harç çubuklarının 7, 14 ve 28 günlük hesaplanan ortalama boyca genleşme değerleri Tablo 6’da verilmiştir. Bazalt agregası kullanılarak hazırlanan harç çubukların 7 günlük ortalama boyca genleşme değeri %0,167, 14 günlük ortalama boyca genleşme değeri %0,239 ve 28 günlük ortalama boyca genleşme değeri %0,369 olarak belirlenmiştir. Harç çubukların 14 günlük ortalama boyca genleşme değeri olan %0,239. ASTM C1260-23 (ASTM, 2023)’de belirtilen sınır değerinin (%0,015) oldukça üzerindedir (Tablo 6).

Tablo 6. Harç çubukları genleşme değerleri

Örnek No	Genleşme Değerleri (%)			
	2. Gün	7. Gün	14. Gün	28. Gün
1	0.014	0.161	0.239	0.368
2	0.018	0.172	0.239	0.368
3	0.016	0.168	0.24	0.370
Ortalama	0.016	0.167	0.239	0.369



Şekil 6. Harç çubuklarının 7, 14, 28 günlük ortalama genleşme değerleri

7. Sonuçlar

İzmir ili, Aliğa ilçesi, Çaltılıdere ve yakın çevresinde yüzey-leyen bazaltlar, %49,22 oranında SiO_2 içeren, hipokristalin hiyalopilitik dokuda, olivin, plajioklas, proksen mineralleri ve plajioklas mikrolitleri içeren cam matriksten oluşmuştur. ASTM C1260-23 (ASTM, 2023) standardına göre yapılan harç çubukları 14 günlük ortalama genleşme değerleri standardın önerdiği limit değer olan %0,15'den daha fazla genleşme değeri göstermiştir. İzmir ili, Aliğa ilçesi, Çaltılıdere ve yakın çevresinde yüzey-leyen bazaltlar alkali silis yönünden reaktif agregalardır.

Referanslar

- Abbas, S., Hussain, I., Aslam, F., Ahmed, A., Asad Ali Gillani, S., Shabbir, A., and Farouk Deifalla, A. (2022). Potential of Alkali-Silica Reactivity of Unexplored Local Aggregates as per ASTM C1260.
- Akay, E., (2000). Magmatic and tectonic evolution of the Yuntdag magmatic complex (Western Anatolia). Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s:169
- ASTM C1301-95 (2014). Standard Test Method for Major and Trace Elements in Limestone and Lime by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP) and Atomic Absorption (AA)
- ASTM C1260-23 (2023). Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)
- Genç, Ş. Yılmaz, Yücel. (2000). Aliğa dolaylarının jeolojisi ve genç tektoniği. Batı Anadolu'nun Depremelliği Sempozyumu, İzmir
- Ercan, T., Türkecan, A., Akyürek, B., Günay, E., Çevikbaş, A., Ateş, M., Can, B., Erkan, M. ve Özkirişçi, M., (1984). Dikili-Bergama-Çandarlı (Batı Anadolu) yöresinin jeolojisi ve magmatik kayaların petrolojisi. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 20, 47-60.
- Ghanem, H., Zollinger, D., Lytton, R., Ghanem, N., (2012). Development of a Reaction Signature for Combined Concrete Materials. Construction and Building Materials Volume 35, 923-930.
- Kaya, O.. (1979). Ortadoğu Ege çöküntüsünün stratigrafisi ve tektoniği. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 22, 35-58,
- Kaya, O.. (1981). Miocene reference section for the coastal parts of West Anatolia. News, Stratigraphy, 10(3), 164-191.
- Savaşçın M. Y., and Güleç, N., (1990). Relationship between magmatic and tectonic activities in Western Turkey. IESCA İzmir-Turkey, 1-6 October, 1990, M. Y. Savaşçın and A. H Eronat (Eds.), Proceed., I, 300-333.
- TS 10088 EN 932-3 A1, (2006). Agregaların genel özellikleri için deneyler-Kısım 3: Basitleştirilmiş petrografik tanımlama için işlem ve terminoloji, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Yılmaz, S., (1989). An approach the origin of young volcanics rocks of Western Turkey. In: Şengör, A.M.C. (eds) Tectonic Evolution of the Tethyan Region. NATO ASI Series, vol 259. Springer, Dordrecht.

BÖLÜM 2

Skarn Yataklarının Petrojenezine Genel Bir Bakış

Çiğdem Şahin Demir¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas Teknik Bilimler MYO
Orcid: 0000-0002-0630-4924

GİRİŞ

Skarn yatakları, magmatik–hidrotermal süreçler ile karbonatlı yan kayaçlar arasındaki etkileşim sonucu gelişen ve Fe, Cu, Au, Zn, W, Mo ve Sn gibi ekonomik öneme sahip metaller bakımından zenginleşebilen cevher sistemleridir. Bu yataklar, çoğunlukla kıtasal kabukta yerleşmiş plütonlarla ilişkili olup, magmanın kökeni, evrimi ve fiziko kimyasal özellikleri tarafından güçlü biçimde denetlenir. Skarnların geniş mineralojik ve metalojik çeşitliliği, yalnızca yan kayaç bileşimiyle değil, esas olarak magmatik süreçlerin doğasıyla açıklanabilir.

Bu bölümde, skarn yataklarının petrojenezi; magma kaynağı (manto–kabuk katkısı), magma karışımı ve fraksiyonel kristalleşme, oksidasyon durumu, sıvı ayrışmasının zamanlaması ve yerleşim derinliği gibi temel değişkenler çerçevesinde ele alınmaktadır. Ana ve iz element jeokimyası temelinde, farklı skarn tipleriyle ilişkili plütonlar arasında sistematik petrojenez eğilimleri tanımlanmakta ve bu eğilimlerin skarnların boyutu, metal içeriği ve dağılımı üzerindeki etkileri tartışılmaktadır.

Bu yaklaşım, skarn yataklarının farklı tiplerinin nadir veya olağandışı magma bileşimlerinden ziyade, benzer başlangıç magmalarının farklı evrimsel yollar izlemesiyle oluştuğunu ortaya koymayı amaçlamaktadır. Böylece, skarn sistemlerinin oluşumu için bütüncül ve öngörücü bir petrojenez çerçevesi sunulmakta, hem akademik çalışmalar hem de arama-jeolojisi uygulamaları için kavramsal bir temel sağlanmaktadır.

Skarn Yatakların Petrojenezi

Magmaların büyük bir bölümü, kabuk veya manto kökenli kayaçların kısmi erimesi sonucu oluşur ve bu iki kaynak, nikel, kobalt, kalay ve tungsten gibi çeşitli metallerin başlangıçtaki bollukları açısından potansiyel olarak farklılık gösterir (Ellis ve Thompson, 1986; Peterson ve Newton, 1990). Kaynaktan bağımsız olarak, erime ortamındaki mevcut su miktarı; sıcaklık, magma bileşimi ve kısmi erime derecesi üzerinde belirleyici bir kontrol mekanizmasıdır (Beard ve Lofgren, 1989). Bu durum, belirli bir kaynak ya da tektonik ortamdan türeyen kısmi erimelerde bazı metallerin zenginleşmesi ya da tükenmesi için etkili bir mekanizma sunar.

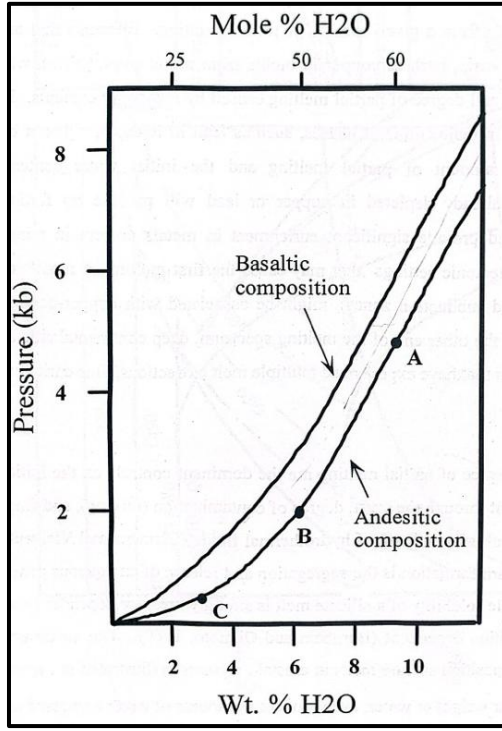
Erken eriyen ikincil minerallerde (örneğin mafik amfibolitlerde biyotit içinde bulunan bakır) barınan elementler, düşük su içerikli ve düşük dereceli kısmi erimelerde maksimum zenginleşme gösterebilir. Buna karşılık, feldspat gibi ana mineral fazlarında bulunan elementler (örneğin kurşun), kısmi erime derecesi ya da başlangıçtaki su içeriğinden bağımsız olarak genellikle belirgin bir zenginleşme sergilemez. Benzer şekilde, bakır veya kurşun bakımından önceden tükenmiş kayaçların kısmi erimleri, bu metaller açısından yeni bir zenginleşmeye yol açmaz; ancak küçük ve refrakter mineral fazlarında barınan

elementlerin belirgin biçimde zenginleşmesine neden olabilir. Bu gözlemler, manto ya da kabuk malzemesinin ilk kez erimeye başladığı tektonik ortamların örneğin yeni gelişen dalma-batma zonlarının bakır açısından zengin volkanik yay sistemleriyle ilişkili olabileceğini düşündürmektedir (örn. Sillitoe, 1972). Buna karşılık, erime spektrumunun diğer ucunda yer alan derin kıtasal riftler veya sıcak nokta ortamları, çoklu erime ekstraksiyonlarına maruz kalmış kaynaklardan magma üretir ve bu durum daha refrakter elementlerin göreceli zenginleşmesine yol açar.

Her ne kadar magmanın başlangıç bileşimini belirleyen temel faktörler magma kaynağı ve kısmi erime derecesi olsa da hidrotermal akışkanların nihai salınımını kontrol eden başlıca etkenler magmanın kabuk içerisindeki yükseliş yolu, kirlenme veya magma karışımı derecesi ve son kristalleşme geçmişi (Clemens ve Vielzeuf, 1987). Skarn oluşumu açısından özellikle kritik olan süreç, kristalleşen silikat eriyiğinden sulu bir fazın ayrışması ve salınımıdır. Silikat eriyiklerinde uçucu bileşenlerin çözünürlüğü büyük ölçüde basınca bağlı olup, sıcaklık ve bileşimin etkisi ikincil düzeydedir (Burnham ve Ohmoto, 1980).

Kabuk basınçlarında orta bileşimli silikat eriyiklerinde H_2O 'nun maksimum çözünürlüğü Şekil 1'de gösterilmiştir. Suyun düşük moleküler ağırlığı nedeniyle, ağırlık yüzdesi olarak görece küçük miktarlardaki H_2O 'nun dahi molar ya da hacimsel olarak oldukça büyük değerlere karşılık geldiği (bazı durumlarda magmanın %50'sinden fazlasını temsil edebildiği) göz önünde bulundurulmalıdır. Whitney (1988) tarafından da belirtildiği üzere, çoğu sığ yerleşimli granitik magmanın su içeriği ağırlıkça yaklaşık %2–4 H_2O arasında değişmekte olup, buna daha düşük ancak önemli miktarlarda CO_2 , F ve B gibi diğer uçucu bileşenler eşlik etmektedir. Bu nedenle, çoğu magma yaklaşık 10 km derinliğe kadar yükselene dek uçucu bakımından doymamış halde kalır ve yüzeye yaklaştıkça doygunluk koşullarına ulaşır (Şekil 1).

Bu duruma örnek olarak, başlangıçta %2,5 H_2O içeren orta bileşimli bir magma ele alındığında; 5 kb basınçta (yaklaşık 18 km derinlik) kalan suyun ayrı bir sulu faz oluşturabilmesi için eriyiğin yaklaşık %75'inin kristalleşmesi gereklidir (hidratlı minerallerin oluşması durumunda bu oran daha da artar). Buna karşılık, 2 kb (~8 km derinlik) ve 0,5 kb (~2 km derinlik) basınç koşullarında aynı magmanın H_2O doygunluğuna ulaşabilmesi için sırasıyla yalnızca %60 ve %10 oranında kristalleşme yeterli olacaktır. Bu ilişkiler, sığ seviyelerde hidrotermal akışkan ayrışmasının neden daha erken ve etkin gerçekleştiğini ve skarn sistemlerinin neden sıklıkla sığ intrüzyonlarla ilişkili olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 1. 1100°C'de bazaltik ve andezitik bileşimli silikat eriyiklerinde H₂O'nun çözünürlüğü. Üst eksendeki mol yüzdesi su miktarı yaklaşık değerdir çünkü gerçek mol yüzdesi eriyik bileşimine bağlı olarak değişecektir. Metinde açıklandığı gibi, %2,5 H₂O içeren ara bileşimli bir magmanın 5 kb (A), 2 kb (B) ve 0,5 kb (C)'de doygunluğa ulaşması için sırasıyla %75, %60 ve %10 kristalleşme gerekecektir. Burnham (1979) ve Burnham ve Ohmoto (1980)'den uyarlanmıştır.

Su doygunluğuna ulaşmadan önce büyük ölçüde kristalleşen magmalarda, erken oluşan mineral fazlarına dahil olabilen elementler (örneğin bakır ve altın) geç evre hidrotermal akışkanlarda görece tükenmiş olabilir. Buna karşılık, magmatik farklılaşma süreci boyunca eriyikte giderek zenginleşen kalay ve tungsten gibi litofil elementler, geç ayrıışan hidrotermal sıvılarda belirgin biçimde yoğunlaşma eğilimindedir. Bu karışık davranış, özellikle tungsten ve bakır için Newberry ve Swanson (1986) tarafından ayrıntılı biçimde belgelenmiştir. Söz konusu çalışmada, bakırca zengin ancak tungstence fakir skarnların porfiritik dokulu (%30–50 zemin kütlesi içeren) plütonlarla ilişkili olduğu; buna karşılık tungstence zengin ve bakırca fakir skarnların, güçlü şekilde farklılaşmış ve neredeyse tamamen kristalleşmiş plütonlarla ilişkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, yaklaşık %99 oranında kristalleşmiş bir magmadan geriye kalan eriyikle dengede bulunan bir hidrotermal sıvının, başlangıçtaki plüton ya da kaynak kaya bileşimine kıyasla birkaç kat daha fazla tungsten bakımından zenginleşebileceği, buna karşın bakır için benzer bir zenginleşmenin söz konusu olmadığı ortaya

konmuştur. Bu bulgular, magmadan sıvı ayrışmasının zamanlamasının, hidrotermal sistemlerin metal içeriği üzerinde güçlü bir kontrol mekanizması oluşturduğunu açıkça göstermektedir.

Magma kristalleşmesi karmaşık ve çok evreli bir süreç olmakla birlikte, biyotit ve hornblendin kristalleşmesi, magmatik-hidrotermal akışkanların bileşimini ve bolluğunu belirlemede özel bir öneme sahiptir. Hornblend, çoğu I-tipi plütonda baskın sulu mineral fazını oluştururken; biyotit, çoğu S-tipi plütonda ana sulu mineral konumundadır (I- ve S-tipi ayrımı Chappell ve White, 1974'e göre kullanılmaktadır). Hornblend tipik olarak ağırlıkça yaklaşık %1–2 H₂O içerir ve Na₂O/K₂O oranı genellikle 1'den büyüktür. Buna karşılık biyotit, ağırlıkça yaklaşık %1–3 H₂O içerir ve K₂O/Na₂O oranı 1'den büyüktür. Bu mineral fazlardan herhangi birinin kristalleşmesi, yalnızca H₂O'yu değil, aynı zamanda F, Cl ve B gibi diğer uçucu bileşenleri de bünyesine alarak tüketir. Dolayısıyla, biyotit veya hornblend kristalleşmesinin erken ve yaygın olduğu magmatik sistemlerde, eriyikte su doygunluğuna ulaşılması gecikebilir ve bu durum hidrotermal sıvıların ayrışma zamanlamasını ve metal taşıma potansiyelini doğrudan etkileyebilir. Nispeten düşük başlangıç su içeriğine sahip magmalar için dahi (örneğin ~%1,0 H₂O), basit bir kütle dengesi yaklaşımı, yalnızca hornblend ya da biyotit kristalleşmesinin su doygunluğunu bütünüyle engelleyemeyeceğini göstermektedir. Örneğin, sulu mineraller magmanın yaklaşık %50'si kristalleşene kadar sıvılaşma eğrisinde yer almıyorsa ki kuru magmalarda sulu mineraller erken kristalleşen fazlar değildir tek kristalleşen faz olarak hornblendin (ortalama ~%1,5 H₂O içeriğiyle) ayrışması dahi, kalan eriyiği su bakımından görece olarak zenginleştirecektir. Bu nedenle, sulu minerallerin kristalleşmesi magmatik-hidrotermal sıvıların ayrışmasını bütünüyle önlemekten ziyade, bu sıvıların kimyasal karakterini, özellikle K/Na oranını, dolayısıyla gelişen hidrotermal alterasyon tipini belirgin biçimde etkilemektedir (Meinert, 2007).

Bu bağlamda, biyotit ve potasyum feldispat kristalleştiren plütonlar (çoğunlukla S-tipi granitler), literatürde kalay skarnlarıyla ilişkili olarak belgelendiği üzere, görece sodyumca zengin hidrotermal akışkanlar üretme eğilimindedir (Kwak, 1986). Buna karşılık, hornblend ve plajiyoklaz feldispat kristalleştiren plütonlar (çoğu I-tipi granodiyorit, kuvars monzonit, kuvars monzodiyorit ve tonalit), tungsten, bakır, çinko ve altın skarnlarıyla ilişkili olarak potasyumca zengin hidrotermal akışkanlar üretir (Einaudi, 1982b; Meinert, 1992). Bu ayrım, intrüzyon tipinin skarn metalojenezi üzerindeki birincil kontrolünü açıkça ortaya koymaktadır.

Magmalarda su doygunluğu, yalnızca H₂O içeriğiyle değil, aynı zamanda CO₂ gibi diğer uçucu bileşenlerin varlığıyla da belirgin biçimde etkilenir (Holloway, 1976). CO₂, manto eriyiklerinde yaygın bir faz olmasına karşın (Canil, 1990), granitik eriyiklerde H₂O'ya kıyasla yaklaşık bir mertebe daha düşük çözünürlüğe

sahiptir (Swanson, 1979; Anderson vd., 1989). Silikat eriyiklerinde H_2O doygunluğu oldukça düşük olsa dahi, ayrı bir CO_2 sıvı fazının varlığı, H_2O 'nun da sıvı faza ayrışmasını zorunlu kılar (Holloway, 1976). Skarn ortamlarında karbonatlı kayaçların varlığı ve buna eşlik eden dekarbonizasyon reaksiyonları, silikat eriyiklerinin CO_2 içeriğini önemli ölçüde artırır. Bu nedenle, karbonat kayaçlarıyla temas eden yükselen bir magmanın, karbonat kayaçlarıyla karşılaşmayan bir magmaya kıyasla hidrotermal akışkan üretme olasılığı daha yüksektir. Üretilen akışkanların ilave karbonatları skarna dönüştürmesi ve bu süreçte daha fazla CO_2 açığa çıkarması, geri beslemeli bir mekanizma oluşturarak magmanın daha hızlı soğumasına ve akışkan ayrışmasının artmasına neden olur. Bu çerçevede, dünya genelinde skarn yataklarının yaygınlığı, karbonat kayaçlarına sokulan granitik magmaların normal dehidratasyon sürecinin doğal bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

Silikat eriyiklerinden hidrotermal sıvı ayrışmasının zamanlaması, sıvı fazın toplam tuzluluğunu ve buna bağlı metal taşıma kapasitesini belirleyen kritik bir parametredir. Magmatik kristalleşme dizisinin erken evrelerinde sıvı fazın ayrışması, görece seyreltik hidrotermal akışkanlara yol açar; bu durum genellikle yaygın alterasyonla birlikte düşük tenörlü veya dağınık mineralleşmeler ile sonuçlanır (Cline ve Bodnar, 1991). Buna karşılık, kristalleşmenin ileri evrelerinde gerçekleşen sıvı ayrışması, daha konsantre hidrotermal akışkanların gelişmesine neden olur ve bu akışkanlar sınırlı alanlarda yüksek tenörlü, ancak daha az yaygın alterasyonla karakterizedir. Nispeten sıg ortamlarda kaynama gibi ikincil süreçler gerek seyreltik gerekse konsantre hidrotermal akışkanların bileşimini ve metal taşınımını önemli ölçüde değiştirebilir. Bu tür kısmen telafi edici süreçler, hidrotermal yatakların çoğunda istisna değil, yaygın bir durumdur ve her bir yatak özelinde değerlendirilmelidir (Meinert, 2007).

Birçok araştırmacı, magmatik bileşim ile skarn tipi arasında geniş ölçekli korelasyonlar bulunduğunu ortaya koymuştur (Zharikov, 1970; Shimazaki, 1975, 1980; Kwak ve White, 1982; Meinert, 1983; Newberry ve Swanson, 1986; Newberry, 1987; Keith vd., 1989; Ray vd., 1995). Bu çalışmaların büyük bir bölümü, ana element bileşimleriyle sınırlı kalmış ya da tek bir bölgeye veya belirli bir skarn tipine odaklanmıştır. Yedi farklı skarn tipiyle (Fe, Au, Cu, Zn–Pb, W, Mo ve Sn) ilişkili plütonların ana ve iz element jeokimyasının karşılaştırmalı olarak değerlendirildiği, bu kapsamda, her bir skarn tipiyle ilişkili plütonlara ait ana ve iz element verilerin literatürden derlendiği ve Tablo 1’de özetlenen çalışma görülmektedir (Meinert, 2007).

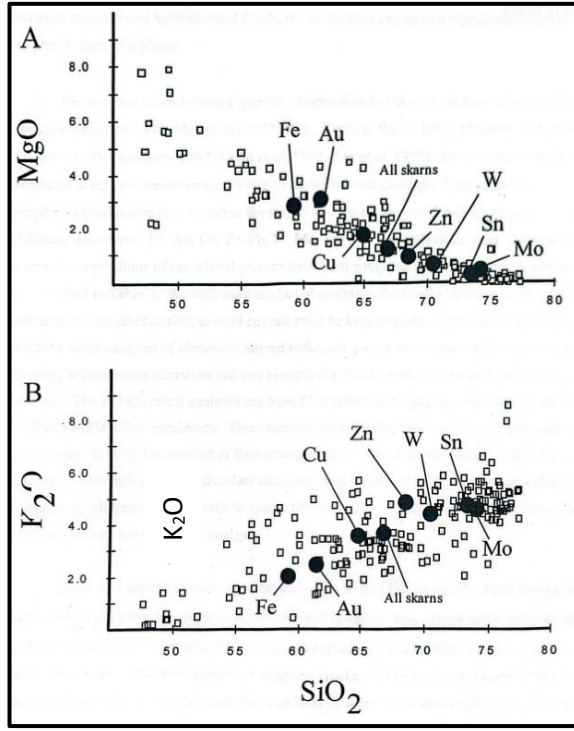
Farklı ülkelerden, araştırmacılardan ve laboratuvarlardan derlenen çok kaynaklı analitik verilerde olduğu gibi, bu veri setinin değerlendirilmesinde bazı sınırlamaların göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Açıkça altere olmuş kayaçların analizlerinden kaçınılmaya çalışılmış olsa da ekonomik mineralleşme ile ilişkili herhangi bir plütonun belirli ölçüde hidrotermal değişime uğraması

kaçınılmazdır. Bu bağlamda, bir araştırmacının “taze” olarak tanımladığı bir örnek, başka bir araştırmacı tarafından “orta–ileri derecede altere” olarak değerlendirilebilir. Toplamda 175 kimyasal analiz, farklı analitik yöntemler ve değişen hassasiyet düzeylerine sahip 57 ayrı çalışmadan elde edilmiştir. Dolayısıyla, gözlenen bileşimsel varyasyonun bir bölümü, gerçek jeokimyasal farklılıklardan ziyade analitik yöntem farklılıklarından kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca, mevcut veri miktarı skarn tipleri arasında homojen değildir; ana element verileri tüm skarn tipleri için yeterli düzeyde bulunurken, iz element verileri Fe skarnları için görece yeterli, Mo ve Sn skarnları için ise oldukça sınırlıdır. Nitekim, bazı Mo ve Sn skarn plütonları için belirli iz elementlere ait yalnızca 3–5 analiz mevcuttur (Meinert, 2007).

Doğada bulunan 103 elementten yalnızca sekiz ana oksit (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O ve Na_2O), çoğu magmatik kayaç bileşiminin %95’inden fazlasını oluşturur. Bu ana oksitler, Harker tipi karşılaştırma diyagramlarında genellikle birbirleriyle uyumlu ve düzenli eğilimler sergiler. Bu tür diyagramlar, farklı magmatik kaya gruplarının karşılaştırılmasında yararlı araçlar sunar. Örneğin, Şekil 2’de Fe ve Au skarnlarıyla ilişkili plütonların, Sn ve Mo skarnlarıyla ilişkili plütonlara kıyasla daha yüksek MgO ve daha düşük K_2O veya SiO_2 içerdiği açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, Harker tipi diyagramların yorum gücü sınırlıdır; bu tür grafikler genellikle magma kaynağı, magmatik süreçler veya doğrudan mineralleşme tarzı hakkında tek başına kesin kanıt sunmaz. Bu nedenle, ana element karşılaştırmaları, iz element jeokimyası ve diğer petrojenez göstergeleriyle birlikte değerlendirilmelidir (Meinert, 2007).

Tablo 1. Farklı Skarn Türleriyle İlişkili Plütonların Ana ve İz Element Jeokimyasal Özellikleri (Meinert, 2007).

Skarn Türü	Ana Kayaç Türü	Ana Element Özellikleri	İz Element İmzaları	Oksidasyon	Magma Tipi / Kaynak
Fe (Kalsik)	Diorit–tonalit–granodiyorit	Düşük SiO ₂ , yüksek MgO, CaO; metalüminöz	Ni↑, Cr↑, V↑, Sc↑; Rb↓, Th↓	Oksitlenmiş–orta	I-tipi, manto ağırlıklı, zayıf kabuksal
Au	Granodiyorit–kuvars monzonit	Orta SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ görece yüksek	Ni–V orta; Rb orta; Y–Nb düşük	İndirgenmiş	I-tipi, sınırlı kabuksal
Cu	Granodiyorit–kuvars monzonit	Orta SiO ₂ ; K ₂ O↑; Fe ³⁺ /Fe ²⁺ ↑	Ba↑, Sr↑, La↑; Ni–Cr–V↓	Oksitlenmiş	I-tipi, yay magmatizması
Zn–Pb	Granodiyorit–monzonit	Orta–yüksek SiO ₂ ; K ₂ O orta	Ba↑ (yer yer); Rb orta; Y–Nb değişken	Orta	I-tipi; distal hidrotermal etki
W	Granit–granodiyorit	Yüksek SiO ₂ ; K ₂ O↑	Rb↑, W↑; Sr↓; Zr ~sabit	Orta–indirgenmiş	I–S geçişi, kabuksal artış
Mo	Yüksek Si granit	Yüksek SiO ₂ ; K ₂ O↑	Rb↑, Mo↑; Sr↓; Nb–Y orta	Oksitlenmiş–orta	Kabuksal katkılı
Sn	Peraluminoz granit	Çok yüksek SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ ↑; K ₂ O↑	Rb↑↑, Sn↑, Th↑; Sr↓↓	Çok indirgenmiş	S-tipi, güçlü kabuksal



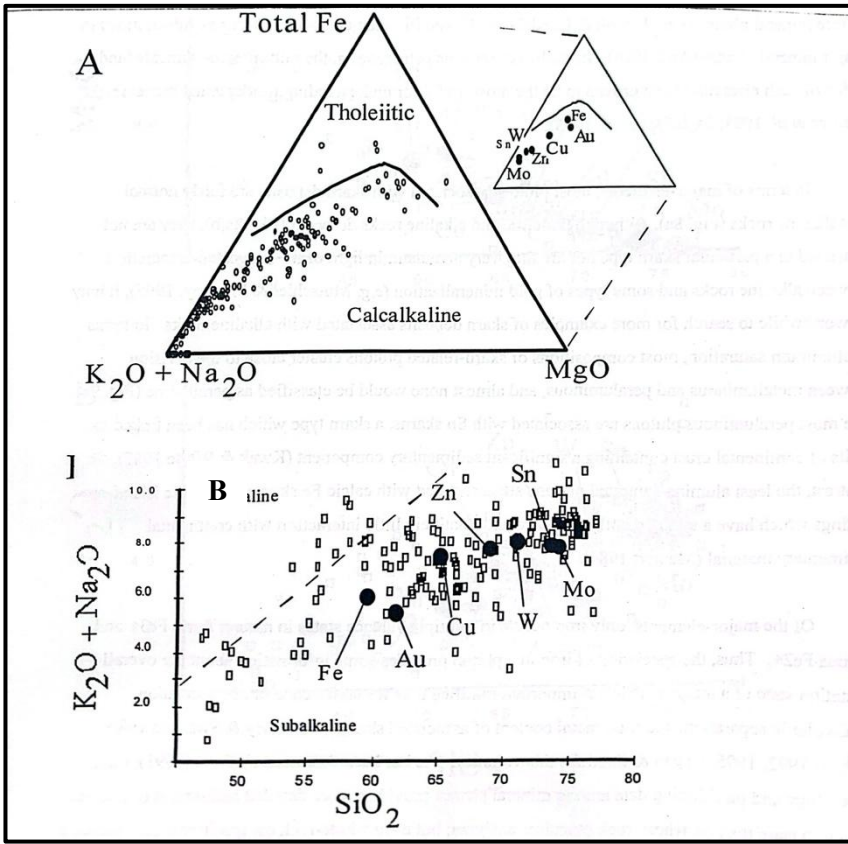
Şekil 2. (A) MgO ve (B) K₂O'nun SiO₂'ye göre ana elementlerin değişimini gösteren Harker varyasyon diyagramları. Ham veriler ve ortalamalar Meinert'ten (1995) alınmıştır.

Magmatik bileşimsel değişkenliğin daha iyi anlaşılabilmesi için, elementlerin magmatik sistemlerdeki davranışlarını üç temel bileşen altında ayırt etmek gerekir: (i) ana kaya oluşturan minerallerin temel bileşenleri olan elementler (ör. Eaby, 1992), (ii) yardımcı ya da nadir mineral fazlarında yoğunlaşan elementler (ör. Piccoli ve Candela, 1994) ve (iii) ana mineral fazları içerisinde izomorfik ikame yoluyla yer alan elementler (Arth, 1976). Magmatik petrojenez çalışmalarında, özellikle minör ve iz elementler ile bu elementlerin oranları, magma kaynağı, kısmi erime, fraksiyonel kristalleşme ve kabuksal kirlenme gibi temel süreçlerin ayırt edilmesinde en duyarlı göstergeler olarak kabul edilmektedir (Pearce vd., 1984; Lightfoot vd., 1993).

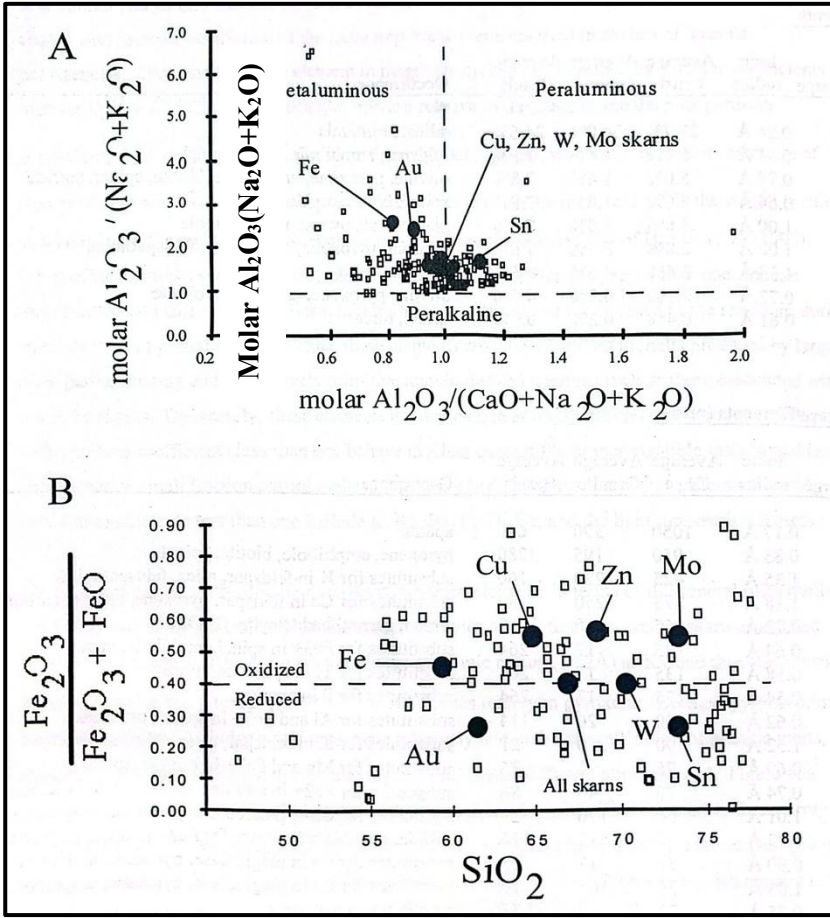
Ana element bileşimi açısından değerlendirildiğinde, skarn yataklarıyla ilişkili plütonların büyük bir bölümü tipik kalk-alkalin karakter göstermektedir (Şekil 3a). Her ne kadar tholeiitik ve alkalin bileşimli kayalar da gözlenirse (Şekil 3a, b), bu kayalar belirli bir skarn tipiyle sınırlı değildir ve nicel olarak da yaygın değildir. Bununla birlikte, alkalin kayalar ile bazı altın mineralizasyon türleri arasında önerilen ilişkiler (örn. Mutschler ve Mooney, 1995) dikkate alındığında, alkalin magmatizma ile ilişkili skarn yataklarının daha ayrıntılı biçimde araştırılması potansiyel olarak anlamlı sonuçlar doğurabilir. Alüminyum

doğgunluğu açısından, skarnla ilişkili plütonların çoğu, metalüminöz–peralüminöz ayırım sınırına yakın bileşimler sergilerken, neredeyse hiçbir örnek peralkalin karakter göstermemektedir (Şekil 4a). En yüksek Al_2O_3 içeriklerine sahip plütonlar, önemli ölçüde tortul bileşen içeren kıtasal kabuk eriyikleriyle ilişkilendirilen Sn skarnları ile bağlantılıdır (Kwak ve White, 1982). Buna karşılık, en düşük alümina içerikleri, güçlü bir manto katkısına sahip ve kıtasal tortul malzeme ile sınırlı etkileşim gösteren okyanus ada yayı ortamlarındaki kalsik Fe skarnları ile ilişkilidir (Meinert, 1984). Bu karşılık, skarn tipleri arasındaki farklılıkların yalnızca magmatik süreçlere değil, aynı zamanda magma kaynağı ve kabuksal katkı derecesine de duyarlı olduğunu göstermektedir (Meinert, 2007).

Ana elementler arasında yalnızca demir, doğada birden fazla değerlik durumunda bulunması (Fe^{3+} ve Fe^{2+}) nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Bir plütondaki demirin türleşmesi, magmanın genel oksidasyon durumu hakkında doğrudan bilgi sunar. Bu özellik; kükürtün türleşmesi ve çözünürlüğü, uçucu/sıvı faz ayrışması ve sonuçta gelişen skarn yataklarının toplam metal bütçesi üzerinde belirleyici sonuçlar doğurur (Newberry ve Swanson, 1986; Meinert, 1992, 1995; Cygan ve Candela, bu cilt). Frost'un (1991) vurguladığı üzere, oksit mineralojisi ve mineral fazları arasındaki dağılım ilişkileri, magma oksidasyon durumunun değerlendirilmesinde tüm kayaç kimyasına kıyasla daha ayrıntılı ve güvenilir göstergeler sunar. Bununla birlikte, tüm kayaç bileşim verileri dahi, skarnla ilişkili plütonlar arasında anlamlı oksidasyon farklılıkları bulunduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, tüm skarnla ilişkili plütonların ortalama bileşimi ile karşılaştırıldığında, Au ve Sn skarnlarıyla ilişkili plütonlar daha indirgenmiş, buna karşılık Cu, Zn ve Mo skarnlarıyla ilişkili plütonlar daha oksitlenmiş bir karakter sergilemektedir (Şekil 4b). W skarnlarıyla ilişkili plütonlar ise genel skarn ortalamasına yakın bir konumda yer almakla birlikte, Newberry'nin de belirttiği üzere, bu skarn tipi oluşum derinliği, yan kayaçların karbon içeriği ve bölgesel jeolojik koşullar gibi dış faktörlere bağlı olarak hem indirgenmiş hem de oldukça oksitlenmiş uç üyeler içerebilmektedir. Bu durum, tungsten skarnlarının geniş bir oksidasyon aralığında gelişebildiğini ve tek başına magma oksidasyon durumuyla sınırlandırılmayacağını göstermektedir (Meinert, 2007).



Şekil 3. Skarn yataklarıyla ilişkili plütonların (A) kalkalkalin ve (B) subalkalin doğasının sınıflandırılması. Ham veriler ve ortalamalar Meinert'ten (1995) alınmıştır.



Şekil 4. Skarn yataklarıyla ilişkili plütonların alüminyum doygunluğu (A) ve demir oksidasyon durumunun (B) gösterimi. Ham veriler ve ortalamalar Meinert'ten (1995) alınmıştır.

İlk yaklaşım olarak, iyon yarıçapı ve yük, elementlerin birbirlerinin yerine geçebilme kapasitesini ve belirli mineral yapılarına uyum sağlayabilme derecesini belirleyen temel parametrelerdir. Bu bağlamda, Tablo 2, magmatik petrojenez çalışmalarında yaygın olarak kullanılan başlıca elementlerin baskın iyonik yarıçaplarını, yüklerini ve tercih ettikleri mineral fazlarını özetlemektedir. Ni, Co ve Cr gibi uyumlu elementlerin dağılım katsayıları genellikle 1'den büyüktür; bu nedenle olivin gibi erken kristalleşen silikat minerallerine tercihli olarak dahil olurlar ya da düşük dereceli kısmi erime sırasında kalıntı fazda tutulurlar. Sonuç olarak, bu elementler büyük ölçekli kısmi erimeyle üretilmiş eriyiklerde ve kalsik Fe skarnlarıyla ilişkili nispeten ilkel, manto kökenli magmalarda yüksek bolluklar gösterir. Buna karşılık, güçlü şekilde farklılaşmış magmatik sistemlerde bu elementlerin derişimleri belirgin biçimde azalır.

Tablo 2. Magmatik Kayaçlardaki Ana, Eser ve İz Elementlerin Jeokimyasal Özellikleri. Veriler Krauskopf ve Bird (1995) ve Wilson (1989)’dan alınmıştır.

Major Elementler						
	Yük	İyon yarıçapı	Ortalama Kabuk	Ortalama Granit	Ortalama Bazalt	Oluşum
Si	4+	0.26Å	% 27.7	% 34.0	% 24.6	Silikat mineralleri
Al	3+	0.54Å	% 8.1	% 7.4	% 7.9	Feldspat, amfibol, mika, spinel
Fe	2+	0.78Å	% 5.0	% 1.4	% 7.8	Olivin,piroksen,amfibol,biyotit,spinel,sülfür
Fe	3+	0.64Å	% 5.0	% 1.4	% 7.8	Spinel,biyotit,epidot
Ca	2+	1.00Å	% 3.6	% 1.0	% 7.8	Plajiyoklaz,piroksen,amfibol
Na	1+	1.02Å	% 2.8	% 2.5	% 1.6	Feldspat,piroksen,amfibol,feldspatoidler
K	1+	1.38Å	% 2.6	% 4.5	% 0.5	Feldspat,mika
Mg	2+	0.72Å	% 2.1	% 0.2	% 4.0	Olivin,pitoksen,amfibol,biyotit
Ti	4+	0.61Å	% 0.4	% 0.2	%0.6	Spinel,mika
Minör ve İz Elementler (ppm)						
	Yük	İyon yarıçapı	Ortalama Kabuk	Ortalama Granit	Ortalama Bazalt	Oluşum
P	5+	0.17 Å	1050	390	610	apatit
Mn	2+	0.83 Å	950	195	1280	Piroksen, amfibol,biyotit,spinel
Ba	2+	1.35 Å	425	1220	160	Feldspat, mika ve feldspatoidlerdeki K’in yerine geçer
Sr	2+	1.18 Å	375	250	190	Feldspat,piroksen,apatit,karbonattaki Ca’ın yerine geçer
Zr	4+	0.72 Å	165	210	105	Zirkon, granat, badeleyit (ZrO ₂)
V	3+	0.64 Å	135	17	264	Spinel, amfibol ve mikadaki Fe ⁺³ ’ün yerine geçer
V	4+	0.58 Å	135	17	264	Spinel ve mikadaki Ti ‘un yerine geçer
V	5+	0.54 Å	135	17	264	Apatitte P’in yerine geçer
Cr	3+	0.62 Å	100	20	114	Spinel ve piroksendeki Al ve Fe ⁺³ ’ün yerine geçer
Rb	1+	1.52 Å	90	220	21	Feldspat, mika ve feldspatoiddeki K’un yerine geçer
Ni	2+	0.69 Å	75	1	76	Olivin ve sipineldeki Mg ve Fe ⁺² ’nin yerine geçer
Zn	2+	0.74 Å	70	45	86	Sülfürler,spinel,amfibol ve mikadaki Fe ⁺² ’nin yerine geçer
Ce	3+	1.01 Å	60	170	23	Plajiyoklaz, piroksen, amfibol ve apatitteki Ca’ın yerine geçer
Cu	2+	0.73 Å	55	13	110	Sülfür aynı zamanda mika ve amfiboldeki Fe ⁺² ’nin yerine geçer
Y	3+	0.90 Å	33	13	25	Plajiyoklaz, piroksen, amfibol ve apatitteki Ca’ın yerine geçer
La	3+	1.03 Å	30	101	10	Plajiyoklaz, piroksen, amfibol ve apatitteki Ca’ın yerine geçer

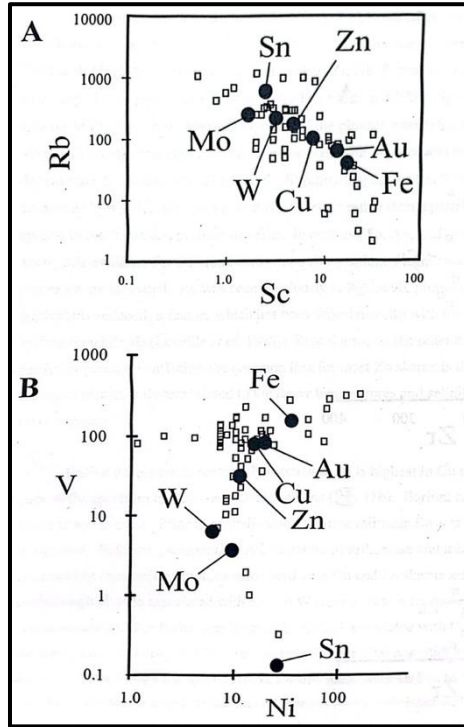
Sc	3+	0.75 Å	22	3	35	Piroksendeki Ca'un yerine geçer
Nb	5+	0.64 Å	20	24	10	Spinel, titanit, mikadaki Ti ve zirkon içindeki Zr'un yerine geçer
Ga	3+	0.62 Å	15	20	16	Feldispat, amfibol ve mikadaki Al'un yerine geçer
Pb	2+	1.19 Å	13	48	8	Sülfür, feldispat, apatit, karbonat
Th	4+	0.94 Å	7	50	2	Zirkon, monazit, apatitteki Ca'un yerine geçer

Dağılım katsayıları 1'den küçük olan elementler ise daha az uyumlu ya da uyumsuz davranış sergiler ve küçük fraksiyonlu kısmi eriyiklerde ile ileri derecede farklılaşmış magmalarda zenginleşme eğilimindedir. Bu gruba K, Rb, Ba, U, Th, Pb ve hafif nadir toprak elementleri (LREE) dâhildir

Tablo 2'de özetlenen bu genel ilkeler çerçevesinde iz element dağılımlarının değerlendirilmesi, eriyik davranışı ve skarnla ilişkili plütonlar arasındaki farklılıklar hakkında bazı genellemeler yapılmasına olanak tanır. Örneğin, Rb⁺, K⁺ ile benzer yük ve iyonik yarıçapa ($\approx 1,52$ Å) sahip olduğundan K-feldspat ve mikada izomorfik ikame yoluyla yer alabilir. Buna karşılık, Sc³⁺ ($\approx 0,75$ Å) esas olarak piroksen bünyesine girer. Piroksenin kristalleşme dizisinde görece erken; K-feldspat ve muskovitin ise granitik eriyiklerde görece geç oluşması nedeniyle, kristalleşme ve magmatik farklılaşma ilerledikçe Rb derişimlerinin artması, Sc derişimlerinin ise azalması beklenir. Şekil 5a skarn yataklarıyla ilişkili plütonlar için bu karşıt davranışı açıkça göstermektedir. En yüksek ortalama Sc içeriğine (≈ 17 ppm) ve en düşük ortalama Rb içeriğine (≈ 39 ppm) sahip kalsik Fe skarnlarıyla ilişkili plütonlardan, en yüksek ortalama Rb içeriğine (≈ 673 ppm) ve ikinci en düşük ortalama Sc içeriğine (≈ 3 ppm) sahip Au, Cu, Zn, W, Mo ve Sn skarnlarıyla ilişkili plütonlara doğru belirgin ve yaklaşık doğrusal bir eğilim izlenmektedir. Şekil 5b'de ise V ve Ni elementleri için daha karmaşık bir dağılım paterni gözlenmektedir. Vanadyum, başlıca manyetit ve ilmenit gibi Fe–Ti oksit fazlarında yer değiştirirken; Ni, büyük ölçüde bazaltik eriyiklerde olivin bünyesine girme eğilimi gösterir. Bu nedenle, V ve Ni dağılımları yalnızca kristalleşme derecesini değil, aynı zamanda oksidasyon durumu, oksit fazlarının bolluğu ve magma bileşimi gibi ek değişkenleri de yansıtır. Bu durum, iz elementlerin tek başına değil, mineralojik bağlam ve magmatik evrim çerçevesinde birlikte değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Sc elementinde olduğu gibi, V ve Ni elementlerinin de magmatik kristalleşme ve farklılaşma ilerledikçe azalması beklenir. Nitekim her iki element de kalsik Fe skarnlarıyla ilişkili plütonlarda en yüksek derişimlere ulaşmakta, Au, Cu, Zn ve W skarnlarıyla ilişkili plütonlarda ise kademeli bir azalma göstermektedir. Bununla birlikte, Mo ve Sn skarnlarıyla ilişkili plütonların görece yüksek Ni içerikleri bu genel eğilimden sapmaktadır. Bu durum, söz konusu plütonların petrojenezinin basit bir fraksiyonel kristalleşme süreciyle açıklanamayacağını ve

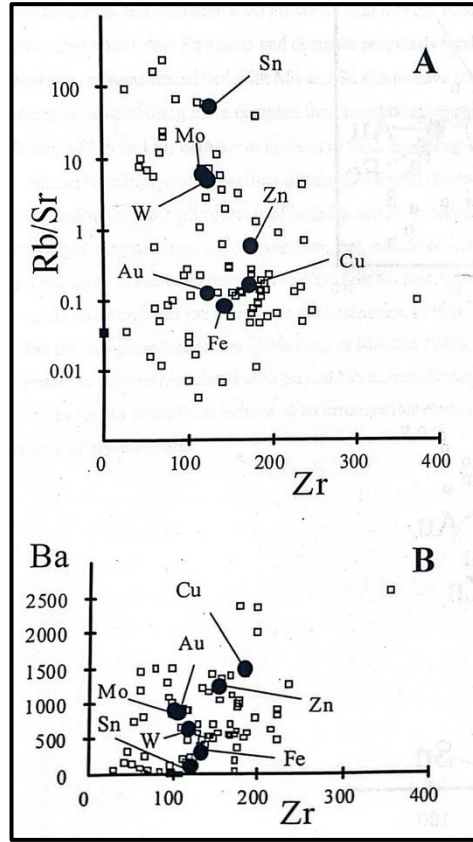
daha karmaşık magmatik süreçlerin devrede olduğunu düşündürmektedir (Meinert, 2007).

Hem Mo hem de Sn skarnları, genellikle kalın kıtasal kabuk bölgelerinde gelişir ve bazı örneklerde manto malzemesinin yükselmesi veya riftleşmesiyle ilişkili kanıtlar sunar (Jamtveit ve Andersen, 1993). Bu bağlamda, Sn ve Mo skarnlarıyla ilişkili plütonlarda hem Rb hem de Ni içeriklerinin yüksek olmasının en basit açıklaması, farklı magma tiplerinin karışımıdır. Bu karışım, ilkel, sıcak ve manto kökenli bir magma ile; oldukça farklılaşmış, daha soğuk ve kabuksal bir eriyiğin etkileşimini içerebilir. Kabuksal erime için gerekli ısının büyük ölçüde manto kökenli eriyiklerden sağlandığı ve bu iki uç üyenin karışmasının ya da kirlenmesinin istisnai değil, aksine yaygın bir süreç olduğu daha önce vurgulanmıştır (Anderson, 1976; Frost ve Mahood, 1987). Alternatif bir açıklama olarak, Sn ve Mo skarnlarıyla ilişkili plütonların yüksek SiO₂ içerikleri dikkate alındığında, yoğun kuvars ve feldispat kristalleşmesi, Ni'nin uyumlu bir elementten ziyade görece uyumsuz bir davranış sergilemesine ve dolayısıyla kristalleşmenin ileri evrelerinde eriyikte zenginleşmesine neden olmuş olabilir (Meinert, 2007).



Şekil 5. Skarn yataklarıyla ilişkili plütonların iz element içeriği: (A) Rb-Sc ve (B) V-Ni. Ham veriler ve ortalamalar Meinert'ten (1995) alınmıştır.

Skarn yataklarıyla ilişkili plütonların petrojenezini anlamaya yönelik bir diğer yaklaşım, K, Rb ve Sr gibi hareketli büyük iyonlu litofil elementlerin (LILE), Zr, Nb, P ve Ti gibi görece hareketsiz yüksek alan kuvvetli elementlere (HFSE) oranla değişiminin incelenmesidir. Örneğin, magmatik farklılaşma süreçlerinin göreceli önemi, farklılaşmaya son derece duyarlı olan Rb/Sr oranının, görece hareketsiz bir element olan Zr'ye karşı grafiğe dökülmesiyle değerlendirilebilir (Şekil 6a). Çeşitli skarn tipleriyle ilişkili plütonların ortalama Zr içerikleri büyük farklılıklar göstermemesine karşın, W, Mo ve özellikle Sn skarnlarıyla ilişkili plütonlar, aşırı farklılaşmaya işaret eden yüksek Rb/Sr oranları sergilemektedir. Daha önce Newberry ve Swanson (1986) tarafından da vurgulandığı üzere, bu durum söz konusu yatakların oluşumunda özgün bir magma bileşiminden ziyade, farklılaşma sürecinin kendisinin kritik rol oynadığını düşündürmektedir.



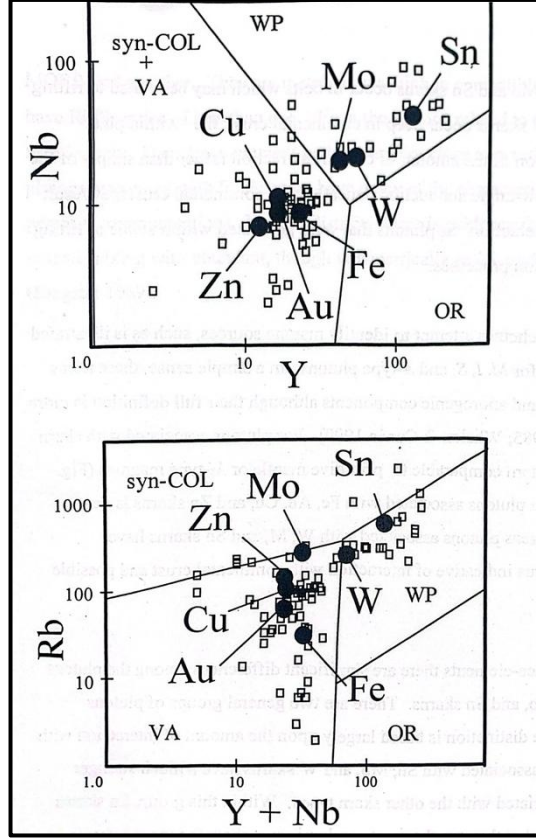
Şekil 6. Skarn yataklarıyla ilişkili plütonların iz element içeriği: (A) Rb/Sr-Zr ve (B) Ba-Zr. Ham veriler ve ortalamalar Meinert'ten (1995) alınmıştır.

Buna karşılık, Fe ve Au skarn sistemleri ile daha sınırlı ölçüde Zn skarnları, magmatik farklılaşmaya dair zayıf kanıtlar sunmaktadır. Bu durum, ya bu sistemlerin özgün magma bileşimleriyle ilişkili olduğunu ya da farklı petrolojik ve hidrotermal süreçlerin baskın rol oynadığını göstermektedir. Daha önce Şekil 4 b’de ortaya konulduğu üzere, Au skarnlarıyla ilişkili plütonlar belirgin biçimde indirgenmiş bir karakter sergilemektedir; bu özellik, hidrotermal akışkanların potansiyel altın taşıma kapasitesiyle doğrudan ilişkilendirilmiştir (Leveille vd., 1988). Öte yandan, Zn skarnları belirgin bir petrolojik yakınlık göstermemektedir. Bu yataklar için ortak gözlem, çoğu Zn skarnının nedensel plütondan görece uzak konumlarda bulunmasıdır. Bu özellik, Zn skarnları için belgelenmiş olan daha düşük sıcaklık ve daha düşük tuzluluklu hidrotermal akışkanlar ile uyumlu olup, bu yatakların magmatik sistemlerin daha distal kesimlerinde geliştiğini düşündürmektedir (Meinert, 2007).

Daha önce tartışılan birçok iz elementin aksine Ba, skarnla ilişkili plütonlar spektrumunun orta kesiminde yer alan Cu ve Zn skarnlarıyla ilişkili plütonlarda en yüksek, spektrumun her iki ucunda (özellikle Fe ile Sn–W skarnlarıyla ilişkili plütonlarda) ise en düşük değerlere sahiptir (Şekil 6 b). Baryum, K-feldspat ve mikada K’nin yerine izomorfik olarak girebilen büyük iyonlu litofil bir elementtir. Bu minerallerin kristalleşmesinden önce Ba, uyumsuz bir element gibi davranarak eriyikte zenginleşir; buna karşılık, ortoklaz ve mikanın yoğun kristalleşmesinden sonra Ba önemli ölçüde tükenir. Bu nedenle, Sn ve W skarnlarıyla ilişkili plütonlar çok daha fazla ortoklaz içermelerine rağmen, Ba bakımından zengin olan plütonlar yalnızca Cu ve Zn skarnlarıyla ilişkili ara bileşimli plütonlardır (Meinert, 2007). Cu ve Zn skarnlarıyla ilişkili plütonlarda gözlenen baryum zenginleşmesi, aynı zamanda bu yataklarda yaygın olarak belgelenen potasyumca zengin (ortoklaz) ve fillitik (serisit) alterasyonun bolluğunu da yansıtır olabilir. Bu çalışmada kullanılan magmatik kayaç örnekleri, mümkün olan en taze örnekleri temsil edecek şekilde seçilmiş olsa da, ekonomik mineralleşmeyle ilişkili tüm magmatik kayaçların belirli bir ölçüde hidrotermal değişime uğradığı unutulmamalıdır. Bu bağlamda, “en az değişime uğramış” ile “değişime uğramamış” arasındaki ayrımın, çoğu durumda fiziksel bir gerçeklikten ziyade kavramsal ve anlamsal bir ayrım olduğu vurgulanmalıdır (Meinert, 2007).

İz element verilerinin bir diğer önemli kullanım alanı, belirli magma tipleriyle ilişkili tektonik veya jeolojik ortamların ayırt edilmesidir (örn. Pearce vd., 1984). Bu amaçla en yaygın kullanılan diyagramlardan ikisi, Nb–Y (Şekil 7a) ve Rb–(Y+Nb) (Şekil 7 b) diyagramlarıdır. Y, piroksen, amfibol ve apatit bünyesinde esas olarak Ca’nın yerine geçtiğinden, mafik kümülatlarda ve ilkel (MORB tipi) bazaltik kayaçlarda zenginleşme eğilimindedir. Nb’nin davranışı daha karmaşık olup yalnızca kısmen magmatik farklılaşma tarafından kontrol edilirken (Tablo 2), Rb, daha önce tartışıldığı üzere hem farklılaşmanın hem de kıtasal kabuk katkısının son derece duyarlı bir göstergesidir.

Beklendiği gibi, skarn yataklarıyla ilişkili hiçbir plüton okyanus sırtı (MORB) alanı içerisinde yer almamaktadır (Şekil 7 a,b). Bu alana en yakın konumda bulunanlar Fe skarnlarıyla ilişkili plütonlar olmakla birlikte, bunların dahi MORB tipi bazaltlara kıyasla belirgin ölçüde kabuk kirlenmesine, magma karışımına ve/veya fraksiyonel kristalleşmeye uğradığı görülmektedir. Benzer şekilde, çarpışma sonrası granit alanında yer alan skarnla ilişkili plütonların sayısı yok denecek kadar azdır (Şekil 7 b). Bu tür granitlerin, levha çarpışması sırasında kabuğun aşırı kalınlaşması ve görece sulu kabuksal kayaçların daha sıcak jeotermal seviyelere gömülmesiyle oluştuğu düşünülmektedir (Meinert, 2007).



Şekil 7. Çarpışma sonrası (syn-COL), volkanik yay (VA), levha içi (WP) ve okyanus sırtı (OR) plütonları için alanları gösteren iz element ayırım diyagramları. Alan sınırları ve isimlendirme Pearce vd. (1984)'e göre. Ham veriler ve ortalamalar Meinert'ten (1995) alınmıştır.

Şekil 7'de gösterildiği üzere, skarnla ilişkili plütonların büyük çoğunluğu volkanik yay ortamlarında ve kıtasal levha içi alanlarda konumlanmaktadır. Fe, Au, Cu ve Zn skarnları, yalnızca volkanik yay ortamındaki plütonlarla ilişkilendirilirken; Sn, W ve çoğu Mo skarnı, levha içi (intraplate) alanlarda yer

alan plütonlarla ilişkilidir. Bu ayrım, skarn tipleri ile tektonik ortam ve magmatik evrim arasındaki güçlü bağlantıyı açıkça ortaya koymaktadır. Benzer bir dağılım modeli, Britanya Kolombiyası'ndaki skarn yatakları için de Ray vd. (1995) tarafından belgelenmiştir.

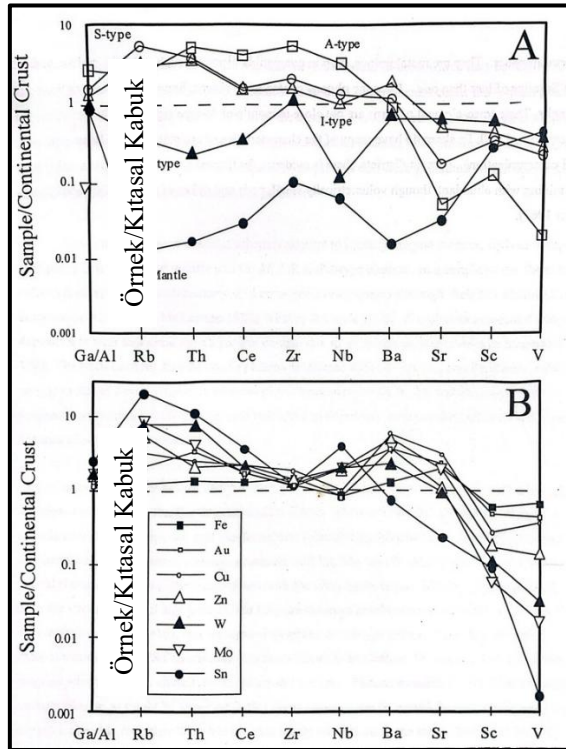
Daha önce de tartışıldığı üzere, bazı Mo ve Sn skarnları kıtasal arazilerin riftleşmesiyle ilişkili kuşaklarda yer alırken, bazı W skarnları kıtasal kabuğun daha derin kesimlerinde gelişmektedir. Bu gözlemler, söz konusu yataklar için tanımlanan “levha içi (intraplate) imzanın”, baskın tektonik rejimden ziyade magmaların kıtasal kabukla etkileşim derecesini yansıtabileceğini düşündürmektedir. Dolayısıyla, kalın kıtasal kabuğun altında gelişen sığ açılı dalma-batma ortamları, kararlı ya da riftleşen kratonlar içerisinde, doğrudan dalma süreçlerine maruz kalmayan plütonlar kadar yoğun bir kabuksal etkileşim içeren magmatik sistemler üretebilir (Meinert, 2007).

Bazı ampirik iz element şemaları, Şekil 8 a'da ilksel manto ile M-, I-, S- ve A-tipi plütonlar için gösterildiği üzere, magma kaynaklarını ayırt etmeyi amaçlamaktadır. Basitleştirilmiş anlamda bu terimler sırasıyla manto, magmatik (igneous), tortul (sedimentary) ve anorojenik bileşenleri temsil etse de, bu sınıflandırmaların ayrıntılı tanımları daha karmaşıktır (örn. Taylor ve McLennan, 1985; Whalen ve Currie, 1990). Skarn yataklarıyla ilişkili plütonlar incelendiğinde, hiçbirinin ilksel manto ya da M-tipi magma desenine benzemediği açıkça görülmektedir (Şekil 8b). Fe, Au, Cu ve Zn skarnlarıyla ilişkili plütonların iz element dağılımları, I-tipi granitoidlerin karakteristik desenleriyle büyük ölçüde örtüşürken; W, Mo ve özellikle Sn skarnlarıyla ilişkili plütonlar, kıtasal kabukla artan etkileşimi ve olası tortul protolitlerin anateksisini yansıtan giderek daha belirgin S- veya A-tipi jeokimyasal imzalar sergilemektedir. Ana ve iz element verileri birlikte değerlendirildiğinde, Fe, Au, Cu, Zn, W, Mo ve Sn skarnlarıyla ilişkili plütonlar arasında belirgin petrojenez farkları olduğu ortaya çıkmaktadır. Skarn yataklarıyla ilişkili plütonlar genel olarak iki ana gruba ayrılabilir ve bu ayrım büyük ölçüde kıtasal kabukla etkileşim miktarına dayanmaktadır. İlk grup, Sn, Mo ve W skarnlarıyla ilişkili plütonları kapsamakta olup, bu plütonlar diğer skarn tipleriyle ilişkili olanlara kıyasla çok daha güçlü bir kabuksal imza taşımaktadır. Bu grup içerisinde Sn skarnları, en belirgin kabuksal karakteri sergilemektedir; zira bu plütonlar en peraluminoz bileşime sahiptir, aşırı farklılaşma gösterir ($Rb/Sr_{NN} > 10$) ve bazı yataklarda açıkça S-tipi granit iz element desenleri sunar. Sn skarnlarıyla ilişkili plütonların ayrıca, muhtemelen ilk kabuksal erimeyi tetikleyen alttaki mafik magmalardan anormal düzeyde Ni miras almış olmaları da olasıdır (Meinert, 2007).

W ve Mo skarnlarıyla ilişkili plütonlar, beklenildiği üzere birbirlerine oldukça benzer özellikler sergiler. Bunun temel nedeni, birçok yatakta W ve Mo'nun birlikte ekonomik olarak bulunabilmesi ve bir element için zenginleşmiş olan

yatakların genellikle diğer element açısından da belirgin anomaliler göstermesidir. Bununla birlikte, çoğu yataкта Mo skarnlarıyla ilişkili plütonların, W skarnlarıyla ilişkili plütonlara kıyasla daha oksitlenmiş ve daha yüksek SiO₂ içeriklerine sahip olduğu görülmektedir (Meinert, 2007).

İkinci ana plüton grubu ise Fe, Au, Cu ve Zn skarnlarıyla ilişkili olup, bu plütonlar güçlü bir kabuksal iz taşımamaktadır. Özellikle ada yayı ortamlarında gelişen kalsik Fe skarnları, jeokimyasal olarak tholeitik MORB uç üyesine en yakın bileşimleri sergiler. Bu plütonlar genellikle metalüminöz, Ni, V ve Sc gibi uyumlu elementler bakımından zengin ve Rb/Sr oranları 1'in altında olan kayaçlardır. Bununla birlikte, Fe skarnlarıyla ilişkili plütonların dahi saf manto eriyikleri olmadığı açıktır. İz element desenleri tam anlamıyla manto veya M-tipi imzalara karşılık gelmemekle birlikte, bu plütonlar yay magmatizmasının karakteristik özelliklerinin çoğunu yansıtmaktadır (Meinert, 2007). Birçok bölgede, sınırlı kabuksal asimilasyonun yanı sıra, hacimsel olarak küçük ancak yaygın felsik kapsüller ve daykılarla magma karışımına işaret eden kanıtlar rapor edilmiştir (Sangster, 1969).



Şekil 8. Taylor ve McLennan'ın (1985) tüm kıtasal kabuk değerlerine göre normalize edilmiş ortalama iz element bollukları: (A) M, I, S ve A magmatik kaya tipleri (Whalen ve Currie 1990) ve ilksel manto (Taylor ve McLennan 1981) ve (B) farklı skarn tipleriyle ilişkili plütonlar.

Muhtemelen söz konusu felsik kütleler, hacimsel olarak baskın diyoritlere kıyasla daha ileri derecede farklılaşmış ve/veya daha yüksek oranda kabuksal eriyik içermektedir. Bununla birlikte, bu daha felsik ve daha fazla farklılaşmış kütlelerin dahi kalay bakımından zengin olmaması, bir Sn cevher yatağının oluşumu için yalnızca aşırı farklılaşmanın yeterli olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla, kalay metalojenezi için farklılaşmaya ek olarak özgül magma bileşimi, kabuksal protolit özellikleri, uçucu bileşenler ve oksidasyon durumu gibi ek faktörlerin birlikte rol oynaması gerekmektedir (Meinert, 2007).

Demir skarnlarıyla ilişkili plütonlara kıyasla, bakır skarnlarıyla ilişkili plütonlar daha yüksek Si, K, Ba, Sr, La ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranlarına sahip olup; buna karşılık Mg, Sc, Ni, Cr ve V bakımından belirgin biçimde daha fakirdir. İz element dağılımlarına göre her iki plüton grubu da genel olarak I-tipi magma karakteri sergilemektedir. Altın skarnlarıyla ilişkili plütonlar, demir ve bakır skarn plütonlarının bazı özelliklerini paylaşmakla birlikte, tümüyle her iki gruba da karşılık gelmez. Bu plütonlar, metalüminöz yapıları ile Si, Mg, Cr ve Sc içerikleri bakımından demir skarn plütonlarına benzerken; Ni, V ve Y içerikleri açısından bakır skarn plütonlarına daha yakındır. Demir, altın ve bakır skarnlarıyla ilişkili plütonlar, diğer tüm skarn tiplerine kıyasla daha yüksek Al ve daha düşük Si, Y ve Nb içerikleriyle ayırt edilir. Altın skarn plütonlarını demir ve bakır skarn plütonlarından ayıran en belirgin özellik ise oksidasyon durumudur; altın skarn plütonları, tipik demir veya bakır skarn plütonlarına göre daha indirgenmiş bir karakter sergilemektedir. Bu özellik, hidrotermal akışkanların altın taşıma ve çökelme potansiyeli açısından kritik öneme sahiptir (Meinert, 2007).

Ortalama bileşimler dikkate alındığında, Zn skarnlarıyla ilişkili plütonlar iz element dağılımlarına göre genel olarak I-tipi olarak sınıflandırılabilir; ancak birçok diğer parametre açısından bu plütonlar, Fe–Cu–Au grubu ile Sn–W–Mo grubu arasında geçiş konumunda yer almaktadır. Bununla birlikte, Zn skarnları için tanımlanan bir “ortalama” plütonik bileşimin sınırlı bir gösterge olduğu vurgulanmalıdır; zira Zn-skarn plütonları bireysel olarak yüksek derecede değişkenlik göstermektedir. Bu petrolojik ve jeolojik çeşitlilik, Zn skarnlarının genellikle nedensel plütondan en uzak (distal) konumlarda gelişmesiyle ilişkilidir. Bu bağlamda, $Zn \pm Pb$ jeokimyasal imzası, özgün bir magma bileşiminden ziyade, bu ortamlarda etkili olan daha düşük sıcaklıklı ve daha seyrek hidrotermal akışkanları yansıtmaktadır. Ayrıca, Zn skarnlarının çoğunun nispeten küçük boyutlu olması, bu yatakların belirli ve ayırt edici bir petrolojik ilişkiye diğer skarn tiplerine kıyasla daha az bağımlı olmasına katkıda bulunmuş olabilir (Meinert, 2007).

Skarn yataklarıyla ilişkili plütonların, kabukla etkileşim derecesine bağlı olarak iki ana gruba ayrılabilirdiği kabul edildiğinde, kıtasal kabukta magma oluşumu ve evriminin doğasını irdelemek anlamlıdır. Kabuksal imzanın

değerlendirilmesi için çeşitli yaklaşımlar mevcuttur (Hildreth ve Moorbath, 1988). En basit model, tek bir magmanın fraksiyonel kristalleşme ve yan kayaç asimilasyonu yoluyla silika ve (nispeten) uyumsuz elementler bakımından zenginleşmesini öngörür. Ancak daha gerçekçi bir senaryo, iki magma uç üyesinin birlikte rol oynadığını varsayar: (i) nispeten sıcak, mafik, düşük silikalı ve manto kökenli eriyikler ile (ii) nispeten soğuk, felsik ve kabuksal eriyikler. Genel olarak, sıcak bazaltik eriyiklerin kabuğa sokulmasının, daha riyolitik magmanın sonraki oluşumunu tetikleyen temel itici güç olduğu düşünülmektedir (örn. Pallister vd., 1992). Bu iki uç üyenin magma karışımı, fraksiyonel kristalleşme ve süregelen yan kayaç özümsemesi ile birlikte, skarn plütonlarının gözlenen bileşim aralığını açıklayabilir.

Bu çerçevede, Sn ve Fe skarnlarıyla ilişkili plütonlar, söz konusu karışım sürekliliğinin iki uç noktasını temsil eder görünmektedir: Sn-skarn plütonları büyük ölçüde kabuksal eriyiklerden türemişken, Fe-skarn plütonları en az kirlenmiş (ya da karışmış) manto eriyiklerine daha yakındır. Cu-skarn plütonları ise bu sürekliliğin yaklaşık orta kesimini temsil eder. Dolayısıyla, Cu-skarn sistemleri, magma karışımının hem süreçlerini hem de metalojik sonuçlarını anlamak açısından özellikle yüksek bir potansiyel sunmaktadır (Meinert, 2007).

Çalışmalar (örn. Hattori, 1993; Brooks, 1994), metal bakımından zengin magmaların ve hidrotermal akışkanların oluşumunda magma karışımının kritik rolünü ortaya koymuştur. Genel modele göre, sıcak manto eriyikleri alt kabuğa sokulur ve bu süreç alt kabuk malzemesinin erimesini tetikleyerek iki ayrı magma üretir. Kaldırma kuvveti etkileri nedeniyle sistem, üstte daha soğuk ve silisçe zengin bir magma odası, altta ise daha sıcak ve mafik bir magma odası olacak şekilde dikey olarak ayrışır. Alt magma odasından üstteki silisli magma odasına uçucu bileşenlerin, kükürtün ve metallerin taşınması, su doygunluğuna ulaşılması ve magmatik buhar fazının ayrışmasıyla gerçekleşen yoğun metal zenginleşmesiyle birleştiğinde, orta bileşimli porfir plütonlarının olağanüstü metal içeriğini ve bunlarla ilişkili en büyük skarn ve porfir bakır yataklarını açıklayabilmektedir.

Bireysel skarn yataklarıyla ilişkili magma sistemlerinin kaynağı ve başlangıç bileşimi üzerine, skarnların metal dağılımını ve alterasyon özelliklerini ayrıntılı biçimde kontrol eden çok sayıda geç evre magmatik–hidrotermal süreç eklenir. Bu süreçler Meinert (1995) tarafından kapsamlı biçimde değerlendirilmiştir. Burada bunlardan yalnızca ikisi oksidasyon durumu ve sıvı/magma ayrışmasının zamanlaması vurgulanmaktadır. Plütonların oksidasyon durumu, magmatik–hidrotermal akışkanların ve ilişkili cevher yataklarının evrimini doğrudan etkiler; çünkü belirli mineral fazlarının oluşumunu ve eriyikteki kükürtün türleşmesini kontrol eder. Manyetit ve titanit gibi oksit fazlarının yaygın olduğu daha oksitlenmiş magmalarda, bu mineraller Au (Leveille vd., 1988) ve Sn (Newberry ve Swanson, 1986) dâhil olmak üzere çeşitli elementler için petrolojik birer

“yutak” işlevi görebilir. Bu durumda, oksitlenmiş magmalar sıvı fazın ayrılmasından önce mevcut Au ve Sn’nin bir bölümünü erken evrede kaybedebilir. Sonuç olarak, oksitlenmiş magmaların, daha indirgenmiş magmalara kıyasla, yüksek tenörlü Au veya Sn yatakları oluşturma potansiyeli daha sınırlı olabilir.

Magmatik sistemlerde karşıt bir petrolojik “*çökme noktası*”, önemli miktarda baz metal içerebilen sülfür kürecikleri şeklindeki kükürttür. Bu tür *magmatik sülfürler*, birçok magmatik kayada hacimce yaklaşık % 0–2 oranında bulunur ve özellikle indirgenmiş, S-tipi plütonlarda daha yaygındır (Keith ve Van Middelaa, 1987; Keith vd., 1989). Bu bağlamda, magmanın oksidasyon durumu kritik öneme sahiptir; çünkü kükürtün eriyik içindeki kimyasal türleşmesini doğrudan kontrol eder (Burnham, 1979; Candela ve Bouton, 1990).

Oksitlenmiş magmalarda, kükürtün büyük bölümü silikat eriyiklerinde görece düşük çözünürlüğe sahip SO₂ formunda bulunur. Bu koşullarda kükürt, magmatik-hidrotermal sıvı fazına daha kolay geçer ve dolayısıyla Cu ve Au gibi metalleri magmadan ayırabilecek sülfür küreciklerinin oluşma olasılığı düşüktür. Buna karşılık, indirgenmiş magmalarda kükürt, silikat eriyiklerinde çok daha yüksek çözünürlüğe sahip H₂S formunda bulunur ve bu durum sülfür küreciklerinin oluşumunu kolaylaştırır. Sülfür–eriyik dağılım katsayılarının Au için Cu’ya kıyasla çok daha yüksek olması (Candela, 1989), bol miktarda sülfür küreciklerinin bulunduğu indirgenmiş magmalarda Cu/Au oranının artmasını beklenir kılar. Ancak bu durum, çoğu Au skarnında gözlenen jeokimyasal özelliklerin tersine olup (Meinert, 1989), altın skarnlarının neden genellikle indirgenmiş fakat sülfürce fakir sistemlerle ilişkili olduğunu açıklamada önemli bir çelişkiyi ortaya koymaktadır.

Bir magmatik–hidrotermal sistemdeki toplam kükürt miktarı, baz ve değerli metallerin kompleksleşmesi ve taşınması üzerinde de belirleyici bir kontrol mekanizmasıdır. Klorür kompleksleriyle taşınan toplam baz metal miktarına göre kükürt fazlalığı söz konusu olduğunda, değerli metallerin bisülfür kompleksleri halinde düşük sıcaklıklarda ve hidrotermal sistemin daha distal kesimlerine kadar taşınması mümkün olabilir. Buna karşılık, kükürtün görece yetersiz olduğu koşullarda, değerli metallerin daha yakın ve erken sülfür zonlarında çökmesi daha olasıdır. Dolayısıyla, oksidasyon durumu tek başına belirleyici bir faktör olmamakla birlikte, plütonların metal ve kükürt bütçesi üzerinde ve buna bağlı olarak skarn yataklarının metalojenezinde birincil derecede etkili bir parametre olarak değerlendirilmelidir (Meinert , 2007).

Skarn oluşumunu etkileyen bir diğer kritik değişken ise, magmatik sıvı ayrışmasının zamanlamasının, magmanın kristalleşme ve magma karışımı süreçlerine göre ne kadar erken veya geç gerçekleştiğidir. Örneğin, sülfür küreciklerinde Cu ve Au’nun tutulmasına ilişkin önceki tartışmalar bağlamında, erken evrede gerçekleşen bir sıvı ayrışması, sülfür küreciklerinin metal tutma

önemini azaltırken; geç evrede gerçekleşen bir sıvı ayrışması, hidrotermal sıvının toplam kükürt ve metal içeriğini artıracaktır. Yakın dönemde patlamış bazı volkanlarda ölçülen olağanüstü yüksek kükürt ve metal konsantrasyonları örneğin Filipinler'deki Pinatubo Yanardağı (Hattori, 1993) ve Kolombiya'daki Galeras Yanardağı (Goff vd., 1994) erken sıvı ayrışmasının sonuçlarını (en azından cevher yatağı oluşumu açısından) çarpıcı biçimde ortaya koymaktadır. Bu örnekler, uçucuların ve metallerin erken evrede sistemden uzaklaştırılmasının, potansiyel cevherleşmenin büyüklüğü ve tipi üzerinde ne denli kritik olabileceğini açıkça göstermektedir (Meinert, 2007).

Yedi farklı skarn türü arasında ana ve iz element jeokimyası bakımından sistematik ve anlamlı farklılıklar bulunduğu ortaya konulmuştur. Elde edilen veriler, kalsik Fe skarnları ile Sn skarnlarıyla ilişkili plütonların, magma kaynağı (manto kökenli eriyikler ile kabuksal eriyikler) ve magmatik evrim (magma karışımının derecesi, yan kayaç erimesi ve fraksiyonel kristalleşme) açısından tanımlanabilen bir magmatik sürekliliğin iki uç üyesini temsil ettiğini göstermektedir. Diğer skarn türleriyle ilişkili plütonlar ise bu süreklilik boyunca $Fe \rightarrow Au \rightarrow Cu \rightarrow Zn \rightarrow W \rightarrow Mo \rightarrow Sn$ şeklinde düzenli bir eğilim izlemektedir (Meinert, 2007).

Magmanın kökeni ve evrimine ilişkin bu temel eğilimin üzerine, oksidasyon durumu, yerleşim derinliği, basınç koşulları ve kristalleşme derecesine bağlı olarak sıvı ayrışmasının zamanlaması gibi bir dizi ikincil fakat kritik değişken eklenmektedir. Belirli bir magma bileşimi ve karışım oranı için, daha sıkı yerleşim seviyelerinde (daha düşük basınç koşullarında) silikat magmalarda H_2O ve diğer uçucu bileşenlerin çözünürlüğü belirgin biçimde azaldığından, daha erken ve daha etkin bir hidrotermal sıvı ayrışması gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak daha büyük hacimli skarn sistemlerinin gelişmesi olasıdır. Bununla birlikte, son dönem volkanik patlamalarda gözlenen yüksek dereceli kükürt, altın ve metal salımları da göstermektedir ki, ekonomik ölçekte bir cevher yatağı oluşumu için magma yerleşiminin açık bir üst derinlik sınırı vardır. Yüzeye ulaşan ya da yüzeye çok yakın magmaların, büyük ve sürekli cevher yatakları oluşturması beklenmez (Meinert, 2007).

Magma bileşimi ile skarn tipi arasında gözlenen sistematik korelasyon, magmatik süreçler ile skarn mineralleşmesi arasında doğrudan bir genetik bağ bulunduğuna dair güçlü bir kanıt sunmaktadır. Bu bulgu, plütonların yalnızca meteorik sıvı dolaşımını tetikleyen pasif bir ısı kaynağı olarak işlev gördüğünü ileri süren modeller (örn. Norton ve Cathles, 1979) açısından özellikle önemlidir. Aynı şekilde, skarnlardaki cevher elementlerinin büyük ölçüde yan kayaçlardan türediğini öne süren görüşler (örn. Morrison, 1980, 1981; Stanton, 1987) açısından da sınırlayıcıdır. Bu çalışmanın sonuçları, magmanın bileşiminin ve petrolojik evriminin, skarn mineralleşmesi ve metal bütçesi üzerinde birincil kontrol mekanizması olduğunu açıkça ortaya koymaktadır (Meinert, 2007).

Buna karşılık, sıvı ayrışmasının zamanlaması ve gerçekleştiği derinlik (basınç koşulları) gibi geç evre süreçler, cevher yatağının boyutunu, tenörünü ve metal dağılımını belirlemede ikincil fakat kritik rol oynamaktadır. Ancak mevcut jeolojik kayıtlar, belirli bir skarn türünün oluşumu için belirli ana kayaç bileşimlerinin ya da zorunlu bir meteorik sıvı katkısının gerekli olduğunu destekleyen güçlü kanıtlar sunmamaktadır. Dolayısıyla, skarn yataklarının oluşumu ve çeşitliliği, esas olarak magmatik kökenli süreçlerin ve bunların kabuksal etkileşimle birlikte evriminin bir sonucu olarak değerlendirilmelidir (Meinert, 2007)

Magmatik petrojenez ile skarn yataklarının jeokimyasal ve metalojik özellikleri arasındaki korelasyon, tek bir varsayımsal magma kütlelerinin farklı evrimsel yollar izleyebileceği bir modelleme yaklaşımı ile en açık biçimde ortaya konabilir. Bu amaçla, örnekleme niteliğinde bir başlangıç magma bileşimi tanımlanmıştır. Söz konusu başlangıç bileşimi, Meinert (1983) tarafından tanımlanan altı ana skarn sınıfına ait 73 plütonik kayaç analizinin aritmetik ortalaması ile, potansiyel cevher elementleri olan Cu, Au, W ve Sn için literatürde önerilen temsili magmatik bolluk değerlerinin (Krauskopf, 1967; Meinert, 1986; Meinert vd., 1990) birleştirilmesiyle oluşturulmuştur.

Bu varsayımsal magma kütlelerinin evrimi sırasında etkili olabilecek çok sayıda parametre bulunmakla birlikte, mevcut veriler ışığında dört temel değişkenin skarn oluşumu ve skarn tipinin belirlenmesinde birincil öneme sahip olduğu görülmektedir. Bunlar; basınç koşulları (yerleşim derinliği), oksidasyon durumu, kristalleşme derecesi (fraksiyonel kristalleşmenin ilerleme düzeyi) ve magmatik sıvı ayrışmasının zamanlamasıdır.

Bu değişkenlerin her biri, magmatik sistemden ayrılan hidrotermal akışkanların bileşimini, metal taşıma kapasitesini ve çökeltme mekanizmalarını doğrudan etkilemekte; dolayısıyla, aynı başlangıç magma bileşiminden farklı skarn tiplerinin gelişmesini mümkün kılmaktadır. Bu yaklaşım, skarn çeşitliliğinin yalnızca magma kaynağına değil, magmanın evrimsel yoluna ve fizikokimyasal koşullarına da güçlü biçimde bağlı olduğunu göstermektedir (Meinert, 2007)

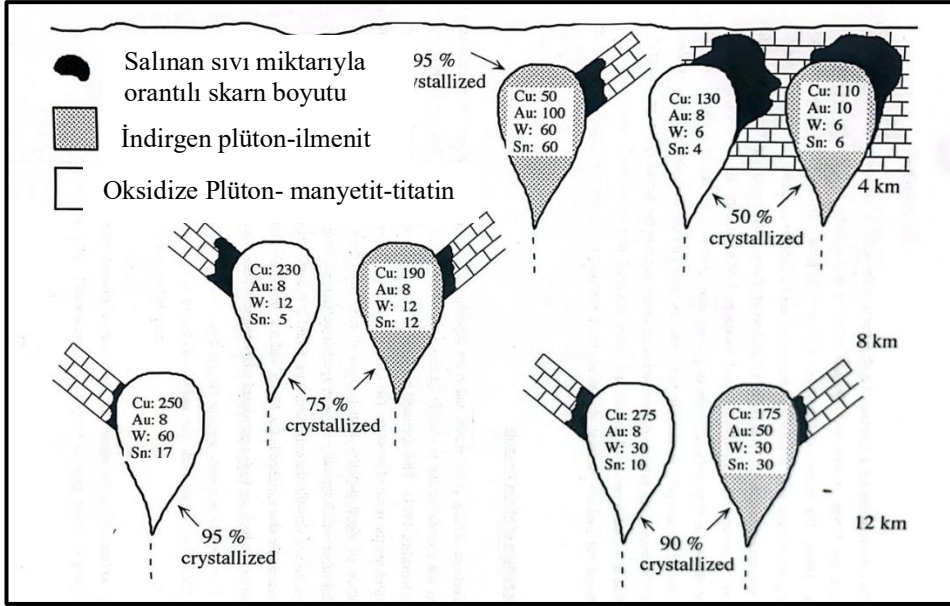
Tablo 3. Magmanın Cu, Au, W ve Sn içeriklerindeki değişimin kristalleşme yüzdesi ve oksidasyon durumuna bağlı olarak gösterimi.

% Kristalleşme	%0	%50	%50	%75	%75	%90	%90	%95	%95
Major oksit faz		mt	ilm	mt	ilm	mt	ilm	mt	ilm
%sülfür kürecikleri		%1	%2	%1	%2	%1	%2	%1	%2
% biyotit + hornblend		%0	%0	%1	%1	%5	%5	%7	%7
Hacim-km³	10.0	5.0	5.0	2.5	2.5	1.0	1.0	0.5	0.5
Artık Magmanın bileşimi									
Cu (ppm)	75	130	110	230	190	275	175	250	50
Au (ppb)	10	8	10	8	20	8	50	8	100
W (ppm)	3	6	6	12	12	30	30	60	60
Sn (ppm)	3	4	6	5	12	10	30	17	60

Varsayımlar: Oksit mineralleri kristalleşmiş fazların %3'ünü oluşturur, manyetit 250 ppb Au ve 75 ppm Sn içerir, sülfür kürecikleri %0,1 Cu ve 250 ppb Au içerir, W tamamen uyumsuzdur, sulu mafik mineraller 750 ppm Cu içerir ve kuvars ve feldispat gibi diğer önemli silikat fazları önemli miktarda Cu, Au, W veya Sn içermez. Magma ve mineral bileşimleri Krauskopf (1967), Tilling vd. (1973), Hendry vd. (1981) ve Meinert'ten (1983, 1986) alınmıştır.

Tablo 3, hem oksitlenmiş hem de indirgenmiş magmalar için %50, %75, %90 ve %95 kristalleşme düzeylerinin etkisini göstermekte ve aynı başlangıç magma bileşiminden hareket edilse dahi, altın ve kalayın indirgenmiş plütonlarda, kalay ve tungstenin ise yüksek derecede kristalleşmiş plütonlarda belirgin biçimde zenginleşebileceğini ortaya koymaktadır. Diğer araştırmacıların da vurguladığı üzere, bakır uyumlu bir element gibi davranmakta ve kristalleşme derecesi ya da oksidasyon durumundan görece bağımsızdır. Bu magmalardan yüksek tuzlulukta sıvıların ayrılması, çoğu cevher metalinin silikat eriyik ile sulu fazlar arasındaki büyük dağılım katsayıları nedeniyle metalce zengin hidrotermal akışkanlar

üretecektir (Candela ve Holland, 1986). Bununla birlikte, üretilen sıvı miktarı esas olarak basınç (yerleşim derinliği) ve sıvı ayrışmasının zamanlaması tarafından kontrol edilir. Dolayısıyla, bir skarnın hem boyutu hem de metal içeriği, alışılmadık kaynak kayalara veya benzersiz biçimde zenginleşmiş magma kimyalarına ihtiyaç duyulmadan da önemli ölçüde değişkenlik gösterebilir. Şekil 9, magma kütlelerinin ve bunlarla ilişkili skarnların, söz konusu değişkenlere bağlı olarak izleyebileceği olası evrimsel yolların bir kısmını şematik olarak sunmaktadır (Meinert, 2007).



Şekil 9. Tablo 2'deki verilere dayanarak, farklı oksidasyon durumlarına ve kristalleşme derecelerine sahip plütonlarla ilişkili skarn yataklarının şematik gösterimi (Cu, W ve Sn ppm cinsinden, Au ppb cinsinden).

Önerilen model, bu çalışmada ele alınan çeşitli skarn sınıflarının jeolojik ve ekonomik özellikleriyle uyumludur. Özellikle bakır skarnlarının büyük boyutları, su, kükürt ve cevher metallerinin kristalleşme sürecine daha fazla katılmasından önce hidrotermal bir sıvının ayrışmasıyla açıklanabilir. Kristalleşmenin ilerlemesi ise daha az porfiritik bir doku, daha düşük cevher miktarı ve farklı bir metal topluluğu ile sonuçlanacaktır. Bu bağlamda, bakır skarnları tungsten ve kalay bakımından tükenmiş değildir; yalnızca başlangıçtaki magmatik değerlere kıyasla belirgin bir zenginleşme göstermemektedir (Meinert, 2007).

Buna karşılık, kalay ve tungsten skarnlarının görece küçük boyutları, bu metallerin başlangıç magmatik bolluklarına göre yeterince zenginleşmesi için gerekli olan yüksek kristalleşme derecesinin doğrudan bir sonucudur. Eğer kalay veya tungsteni anlamlı düzeyde zenginleştirmek için sıvı ayrışmasından önce

%90'dan fazla kristalleşme gerekiyorsa, bu durumda cevherleşme için kullanılabilir su, kükürt ve baz metal miktarının oldukça sınırlı olacağı açıktır. Silikat eriyiklerinde suyun çözünürlük ilişkileri (Şekil 1) ve yüzeye yakın ortamlarda litostatik basınçtan hidrostatik basınçla hızlı geçiş olasılığı, sıg yerleşimli magmaların tam kristalleşmeden önce büyük miktarda hidrotermal sıvı üretme olasılığını son derece artırmaktadır. Bu durum, sıg ortamlarda büyük skarn yataklarının yaygınlığını ve buna karşılık daha derin ortamlarda daha küçük skarn sistemlerinin gelişmesini tutarlı biçimde açıklamaktadır. Önerilen model, yalnızca genel eğilimleri değil, görünüşte benzer magmatik sistemlerin neden farklı skarn tipleri ürettiği gibi ikincil fakat önemli sorulara da tutarlı açıklamalar sunmaktadır. Örneğin, bazı plütonların bakır skarnları yerine altın skarnları oluşturması ya da bazı güçlü biçimde farklılaşmış plütonların tungsten skarnları yerine kalay skarnları ile ilişkilendirilmesi, büyük ölçüde oksidasyon durumundaki farklılıklarla açıklanabilir (Meinert, 2007).

Tilling vd. (1973), altının bazı plütonlarda fraksiyonel kristalleşme yoluyla zenginleşebildiğini, ancak benzer derecede farklılaşmış diğer plütonlarda bu zenginleşmenin gerçekleşmediğini göstermiştir. Leveille vd. (1988) ise oksitlenmiş plütonlarda, silikat farklılaşması sırasında gerçekleşebilecek potansiyel altın zenginleşmesinin, altının manyetit ve titanit gibi erken kristalleşen oksit fazlarına dahil edilmesi ile büyük ölçüde dengelendiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle, altın zenginleşmesi esas olarak baskın oksit fazı olarak manyetit ve titanit yerine ilmenit içeren, yani özellikle indirgenmiş plütonlarda mümkün olmaktadır. Bu çerçevede, çoğu bakır skarnının yalnızca ekonomik olmayan düzeylerde altın içermesi şaşırtıcı değildir; zira bu yataklarla ilişkili plütonlar genellikle oksitlenmiş karakterdedir ve dolayısıyla magmatik evrim sırasında altın bakımından anlamlı bir zenginleşme geliştirememiştir. Nitekim, yüksek tenörlü altın skarnlarının büyük bölümü, belirgin biçimde indirgenmiş plütonlarla ilişkilidir (Meinert, 1998).

Benzer şekilde, kalay zenginleşmesi hem aşırı farklılaşmanın hem de düşük oksidasyon durumunun birlikte etkili olduğu koşullarda gerçekleşir. Çoğu kalay graniti, manyetit ve titanit yerine ilmenit içeren S-tipi plütonlar ile temsil edilir (Lehmann ve Harmanto, 1990). Bu plütonların aşırı derecede farklılaşması—ve bazı durumlarda zenginleşmiş kabuksal protolitlerin kısmi erimesiyle gerçekleşen ilk metal zenginleşmesi—magmada kalayın etkin biçimde yoğunlaşmasını sağlar. Aynı zamanda, çok düşük oksidasyon durumu, kalay içerdiği bilinen manyetit ve titanit gibi oksit fazlarının kristalleşmesini engelleyerek, Sn'nin eriyikte tutulmasını mümkün kılar (Newberry ve Swanson, 1986).

Altın skarnlarıyla benzer biçimde, kalay skarnlarıyla ilişkili plütonların son derece indirgenmiş yapısı, bu sistemlerin altın da içermesi gerektiği yönünde güçlü bir jeokimyasal beklenti oluşturur. Nitekim, bazı kalay skarnlarının altın

bakımından zengin zonlar içerdiği bilinmektedir (Meinert, 1989). Bununla birlikte, kalayın yeterli düzeyde zenginleşmesi için gerekli olan aşırı farklılaşma, ayrıışan toplam metal ve su miktarının görece sınırlı kalmasına da neden olmaktadır. Bu durum, Sn-skarnlarının neden çoğu zaman küçük hacimli olduğunu açıklamaktadır. Dolayısıyla, daha az farklılaşmış ancak benzer derecede indirgenmiş plütonlar özellikle büyük ve ekonomik altın içeren skarn yataklarının oluşumu açısından, aşırı farklılaşmış kalay granitlerine kıyasla daha yüksek bir potansiyele sahip görünmektedir (Meinert, 2007).

SONUÇLAR

Bu bölümde sunulan veriler ve tartışmalar, skarn yataklarının petrojenezinin magmatik süreçler tarafından birincil olarak denetlendiğini ve farklı skarn tiplerinin benzer başlangıç magmalarının farklı evrimsel yollar izlemesiyle oluştuğunu göstermektedir. Ana ve iz element jeokimyası birlikte değerlendirildiğinde, skarn yataklarıyla ilişkili plütonlar arasında sistematik ve tekrarlanabilir petrojenez eğilimleri tanımlanabilmektedir.

Kalsik Fe skarnları ile Sn skarnlarıyla ilişkili plütonlar, magma kaynağı ve evrimi açısından bir magmatik sürekliliğin iki uç noktasını temsil eder. Fe skarnları, görece ilkel, manto kökenli ve zayıf kabuksal etkileşimli magmalarla ilişkiliyken; Sn skarnları, güçlü kabuksal imzaya sahip, peraluminoz, ileri derecede farklılaşmış ve indirgenmiş plütonlarla ilişkilidir. Diğer skarn tipleri (Au, Cu, Zn, W, Mo), bu iki uç arasında $Fe \rightarrow Au \rightarrow Cu \rightarrow Zn \rightarrow W \rightarrow Mo \rightarrow Sn$ doğrultusunda düzenli bir petrojenez dizilimi sergiler.

Bu magmatik eğilim üzerine, oksidasyon durumu, yerleşim derinliği (basınç) ve sıvı ayrışmasının zamanlaması gibi ikincil ancak kritik parametreler eklenmektedir. Oksidasyon durumu özellikle Au ve Sn'nin magmada tutulması veya erken evrede kaybedilmesi üzerinde belirleyicidir. Oksitlenmiş magmalarda manyetit ve titanit gibi oksit fazları Au ve Sn için yutak görevi görürken, indirgenmiş magmalarda ilmenit baskınlığı bu metallerin zenginleşmesine olanak tanır.

Skarn yataklarının boyutu ve metal içeriği, büyük ölçüde hidrotermal sıvının kristalleşme sürecinin hangi evresinde ayrıştığına bağlıdır. Erken sıvı ayrışması, büyük hacimli Fe ve Cu skarnlarının gelişimini desteklerken; Sn ve W gibi litofil elementlerin anlamlı zenginleşmesi için ileri kristalleşme dereceleri gereklidir ve bu durum daha küçük hacimli Sn-W skarnlarını açıklar. Yerleşim derinliği, uçucu maddelerin çözünürlüğü üzerinden sıvı üretimini kontrol ederek bu ilişkiyi güçlendirmektedir.

Sonuç olarak, skarn yataklarının petrojenezi; magma kaynağı, magma karışımı ve fraksiyonel kristalleşme, oksidasyon durumu, sıvı ayrışmasının zamanlaması ve yerleşim derinliği arasındaki etkileşimin bir ürünüdür. Belirli bir skarn tipinin oluşumu, olağandışı magma bileşimlerinden ziyade, magmanın

izlediği evrimsel yolun bir sonucudur. Bu çerçeve, skarn yataklarının hem akademik düzeyde yorumlanması hem de arama-jeolojisi uygulamaları için bütüncül ve öngörücü bir model sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anderson, A.T., Jr., 1976, Magma mixing: Petrological process and volcanological tool: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v.1, p.3-33
- Anderson, A.T., Jr., Newman, S., Williams, S.N., Druitt, T.H., Skirius, C. And Stolper, E., 1989, H₂O, CO₂, Cl, and gas in Plinian and ash flow Bishop rhyolite: *Geology*, v.17, p.221-225.
- Arth, J.G. 1976, Behavior of trace-elemente during magmaticprocess- a summary of theoretical models and their applications. *J. Research, U.S. Geol. Surv.*4, 41-47
- Beard, J.S. ve Lofgren, G.E., 1989, Effect of water on the composition of partial melts of greestone and amphibolite: *Science*, v.244, p.195-197
- Beattie, P., Drake, M., Jones, J., Leeman, W., Longhi, J., McKAy, G., Nielsen, R., Palme, H., Shaw, D., Takahashi, E., Watson, B. 1993, Terminology for trace-element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1605-1606.
- Brooks, J. W., 1994, Petrology and geochemistry of the McCoy gold skarn, Lander County, Nevada. Unpublished Ph.D thesis, Washington State University, Pullman, Washington, 607 p.
- Burnham, C. W., 1979, Magmas and hydrothermal fluids, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition: John Wiley and Sons, Inc., p.71-136
- Burnham, C.W. ve Ohmoto, H., 1980, Late-stage process of felsic magmatism: *Mining Geology Special Issue*, No.8,p.1-11
- Candela, P.A., 1989, Felsic magmas, volatiles, and metallogenesis. In *Ore Deposition Associated with Magmas* (J.M. Robertson ed.). *Reviews in Economic Geology* 4, 223-233.
- Canil, D., 1990, Experimental study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths: *Geology*, v. 18, p. 1011-1013
- Candela, P.A., ve Bouton, S.L., 1990, The influence of oxygen fugacity on tungsten and molibdenum partitioning between silicate melts and ilmenite. *Econ. Geol.* 85, 633-640.
- Candela, P.A., ve Holland, H.D., 1986, A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems: the origin of porphyry-type ore deposits: *Economic Geology*, v.81, p.1-19
- Chappell, B.W. ve White, A.J.R., 1974, Two contrasting granite types: *Pasific Geology*, v.8, p. 173-174.
- Clemens, J.D. ve Vielzeuf, D., 1987, Constraints on melting and magma production in the crust: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 86, p. 287-306

- Cline, J.S. ve Bodnar, R.J., 1991, Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt? *Journal of Geophysical Research*, v. 96, p. 8113-8126.
- Eaby, G.N. 1992, Chemical subdivision of the A-Type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. *Geology* 20, 641-644
- Einaudi, M., 1982b, General features and origin of skarns associated with porphyry copper plutons, Southwestern North America, in Titley, S.R., ed., *Advances in geology of porphyry copper deposits, southwestern North America*: Tucson, University of Arizona Press, p. 139-184.
- Ellis, D.J. ve Thompson, A.B., 1986, Subsolvus and partial melting reactions in the quartz-excess $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ system under water-excess and water-deficient conditions to 10 kb: some implications for the origin of peraluminous melts from mafic rocks: *Journal of Petrology*, v.27, p. 91-121.
- Frost, T.P. ve Mahood, G.A., 1987, Field, chemical, and physical constraints on mafic-felsic magma interaction in the Lamarck granodiorite, Sierra Nevada, California. *Geol. Soc. Am. Bull.* 99 272-291.
- Frost, B.F., 1991, Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance, in Lindsley, D.H., ed., *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance: Reviews in Mineralogy*, v.25, p. 1-10
- Frost, B.F., ve Lindsley, D.H., 1991, Occurrence of iron-titanium oxides in igneous rocks, in Lindsley, D.H., ed., *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance, Reviews in Mineralogy*, v.25, p. 433-468
- Goff, F., Stimac, J.A., Larocque, A.C.L., Hulen, J.B., McMurty, G.M., Adams, A.I., Foldan-M, A., Trujillo, Jr., P.E., Counce, D., Chipera, S.J., Mann, D., ve Heizler, M., 1994, Gold degassing and deposition at Galeras Volcano, Columbia. *GSA Today* 4, 241, 244-246
- Hattori, K., 1993, High sulfur magma, a product of fluid discharge from underlying mafic magma: evidence from Mount Pinatubo, Philippines. *Geology* 21, 1083-1086
- Hendry, D.A.F., Chivas, A.R., Reed, S.B.J and Long, J.V.P., 1981, Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization, Part II, Ion-probe analysis of Cu contents of mafic minerals, Koloula Igneous Complex: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.78, p.404-412.
- Hildreth, W., ve Moorbath, S., 1988, Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of central Chile. *Contrib. Mineral. Petrology* 98, 455-489.
- Holloway, J.R., 1976, Fluids in the evolution of granitic magmas: Consequences of finite CO_2 solubility: *Geological Society America, Bulletin* v. 87, p. 1513-1518.

- Jamtveit, B., Andersen, T., 1993, Contact metamorphism of layered shale-carbonate sequences in the Oslo Rift: III. The nature of skarn-forming fluids. *Econ. Geol.* 88, p. 1830-1849.
- Keith, J. D., ve Van Middelaaar, W.T., 1987; Inferred oxygen and halogen fugacities of granitoids related to W and Mo deposits in the North American Cordillere: Geological Society of America, Abstracts with Programs, v.19, p. 723.
- Keith, J.D., Van Middelaaar, W.T., Clark, A.H., Hodgson, C.J., 1987, Granitoid textures, compositions, and volatile fugacities associated with the formation of tungsten-dominated skarn deposits, in Robertson, J.M., ed., *Ore Deposition Associated with Magmas: Reviews in Economic Geology*, v.4, p. 235-250.
- Keith, S.B., ve Swan, M.M., 1987, Oxidation state of magma series in the southwestern U.S.; implications for geographic distribution of base, precious, and, lithophile metal metallogeny: Geological Society of America, Abstracts with Programs, v.19, p. 723.
- Krauskopf, K.B., 1967, *Introduction to geochemistry*: McGraw-Hill, New York, 721p.
- Kwak, T.A.P., ve White A.J.R., 1982, Contrasting W-Mo-Cu and W-Sn-F skarn types and related granitoids: *Mining Geology*, v.32, p. 339-351.
- Kwak, T.A.P., 1986, Fluid inclusions in skarns (carbonate replacement deposits): *J. Metamorphic Geol.*, v. 4, p. 363-384.
- Lehmann, B., ve Harmanto, 1990, Large-scale tin depletion in the Tanjungpandan tin granite, Belitung Island, Indonesia: *Economic Geology*, v. 85, p. 99-111
- Leveille, R.A., Newberry, R.J., ve Bull, K.F., 1988, An oxidation state-alkalinity diagram for discriminating some gold-favorable plutons: an empirical and phenomenological approach: Geological Society of America, Abstracts with Programs, v. 17, p. A142
- Lightfoot, P.C., Hawkesworth, C.J., Hergt, J., Naldrett, A. J., Gorbachev, N.S., Fedorenko, V.A., ve Doherty, W., 1993, Remobilisation of the continental lithosphere by a mantle plume; major-trace-element, and Sr-N-and Pb isotope evidence from picritic and tholeiitic lavas of the Noril'sk District, Siberian Trap, Russia: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.114, p.171-188.
- Meinert, L.D., 1983, Variability of skarn deposits-Guides to exploration : in Boardman, S.J., ed., *Revolution in the Earth Sciences*, Kendall-Hunt Publishing Co., p. 301-316.
- Meinert, L.D., 1984, Mineralogy and petrology of iron skarns in western British Columbia, Canada: *Economic Geology*, v. 79, p. 869-882

- Meinert, L.D., 1986, Gold in skarns of the Whitehorse Copper Belt, southern Yukon, in Morin, J. A. And Emond, D.S., eds., Yukon Geology, v.1: Exploration and Geological Services Division, Yukon, Indian and Northern Affairs Canada, p.19-43
- Meinert, L.D., 1989, Gold-skarn deposits-Geology and exploration criteria: in Groves, D., Keays, R., and Ramsay, R., eds., Proc. Of Gold 88, Economic Geology Monograph#6 p. 537-552
- Meinert, L.D., 1992, Skarns and skarn deposits: Geoscience Canada, v. 19, p. 145-162.
- Meinert, L.D., 1995, Compositional variation of igneous rocks associated with skarn deposits-Chemical evidence for a genetic connection between petrogenesis and mineralization: in Thompson, J.F.H., ed., Magmas, fluids and ore deposits, Min Assoc. Can. Short Course Series,v. 23, p.401-418.
- Meinert, L.D., 1998, A review of skarns that contain gold, in Lentz, D. R., ed., Mineralized porphyry/skarn systems, Min Assoc. Can Short Course Series, v.26, p. 359-414
- Meinert, L.D., Brooks, J.W., and Myers, G.L., 1990, Whole rock geochemistry and contrast among skarn types: in Meinert et al. (eds), Skarn deposits in Nevada, Great Basin Symposium-Geology and ore deposits of the Great Basin, Geological Society of Nevada Fieldtrip#2 Guidebook, p. 179-192.
- Meinert, L.D., 2007, Metasomatic Process and Exploration for Skarn Deposits. Joint Modular Course in "Hydrothermal Ore Deposits" University of Ottawa. (Unpublished) 23-24 February, 2007
- Morrison, G. W., 1980, Stratigraphic control of Cu-Fe skarn ore distribution and genesis at Craigmont British Columbia. CIM Bull. 73, 109-123
- Morrison, G. W., 1981, Setting and origin of skarn deposits in the Whitehorse copper belt, Yukon. Ph.D. thesis, Univ. Western Ontario, Ontario.
- Mutschler, R. E., ve Mooney, T.C., 1995, Precious metal deposits related to alkalic igneous rocks-provisional classification, grade-tonnage data, and exploration frontiers, In (R.V. Kirkham, W.D. Sinclair, R.I. Thorpe, and J.M.Duke, eds). Geol. Assoc. Can. Special Paper 40, 479-520
- Nakano, T., Shimazaki, H., and Shimizu, M., 1990, Strontium isotope systematics and metallogenesis of skarn deposits in Japan: Economic Geology, v.85, p.794-815
- Newberry, R., 1987, Use of intrusive and calc-silicate compositional data to distinguish contrasting skarn types in the Darwin polymetallic skarn district, California, USA: Mineralium Deposita, v.22, p. 207-215.

- Newberry, R.J., and Swanson, S.E., 1986, Scheelite skarn granitoids: An evaluation of the roles of magmatic source and process: *Ore Geology Reviews*, vol.1, p.57-81.
- Norton D., and Cathles, L. M., 1979, Thermal aspects of ore deposition. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition (H.L. Barnes, ed.) John Wiley & Sons, 611-631.
- Pallister, J.S., Hoblitt, R.P., ve Reyes, A.G. 1992, A basalt trigger for the 1991 eruptions of Pinatubo volcano? *Nature* 356, 426-428.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W., and Tindle, A.G., 1984, Trace-element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrology* 25, 956-983
- Peterson, J.W., ve Newton, R.C., 1990, Experimental biotite-quartz melting in the KFMASH-CO₂ system and the role of CO₂ in the petrogenesis of granites and related rocks: *American Mineralogist*, v. 75, p 1029-1042.
- Piccoli, P.M., ve Candela, P.A., 1994, Titanite microchemistry and the interpretation of magmatic and hydrothermal processes in granitic systems. *Geol. Soc. Am. Abstracts with Programs* 26, 499.
- Ray, G.E., Dawson, G.L., and Simpson, Ron, 1988, Geology, geochemistry and metallogenic zoning in the Hedley Gold-Skarn Camp: British Columbia Ministry of Energy Mines and Petroleum Resources, Geological Fieldwork, 1987, Paper 1988-1, p. 59-80
- Ray, G.E., Webster, I.C.L., Ettlinger, A.D., 1995, The Distribution of Skarns in British Columbia and the Chemistry and Ages of their related Plutonic Rocks, *Economic Geology*, Volume 90, p 920-937.
- Sangster, D.F., 1969, The contact metasomatic magnetite deposits of southwestern British Columbia: Geological Survey of Canada, Bulletin 172, 79 p.
- Shimazaki, H., 1975, The ratios of Cu/Zn-Pb of pyrometasomatic deposits in Japan and their genetic implications. *Economic Geology*, v. 75, p. 173-183.
- Shimazaki, H., 1980, Characteristics of skarn deposits and related acid magmatism in Japan: *Economic Geology*, v. 75, p. 173-183.
- Sillitoe, R.H., 1972, A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 67, p. 184-197.
- Stanton, R.L., 1987, Constitutional features, and some exploration implications, of three zinc-bearing stratiform skarns of eastern Australia. *Institution Mining Metallurgy Transactions, Section B: Applied Earth Sciences* 96, B37-B57.
- Swanson, S.E., 1979, The effect of CO₂ on phase equilibria and crystal growth in the system KAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈-SiO₂-CO₂ to 8000bars: *American Journal of Science*, v. 279, p.703-720

- Takahashi, M., Aramake, S., and Ishihara, S., 1980, Magnetite-series/ilmenite-series vs. I-type/S-type granitoids: Japanese Society of Mining and Geology, v.8, p. 13-28.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985, The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications, Oxford, p.312.
- Tilling, R. E., Gottfried, D and Rowe, J.J., 1973, Gold abundance in igneous rocks: bearing on gold mineralization: Economic Geology, v. 68, p.168-186
- Sawkins, F.J., 1984, Metal deposits in relation to plate tectonics: Minerals and Rocks Series # 17, Springer-Verlag, Berlin, 325p.
- Whalen, J.B. and Currie, K.L. 1990, The topsails igneous suite, western Newfoundland: fractionation and magma mixing in an “orogenic” A-type granite suite. Geol. Soc. Am. Special Paper 246, 287-299
- Whitney, J. A., 1988, The origin of granite: the role and source of water in the evolution of granitic magmas: Geological Society of America Bulletin, v. 100, p. 1886-1897
- Wilson, Marjorie., 1989, Igneous petrogenesis; a global tectonic approach: Unwin Hyman, London, 466p.
- Zharikov, V.A., 1970, Skarns: International Geology Review, v.12, p. 541-559, 619-647, 760-775.

BÖLÜM 3

Kalsine Edilmiş Kil Mineralleri: Sürdürülebilir Çimento İkamesi Olarak Yüksek Performanslı Beton Çözümleri

**Zeynel Başıbüyük¹ & Gökhan Ekincioğlu² &
Serdar Korkmaz³ & İlkey Kaydu Akbudak⁴**

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi,
ORCID ID: 0000-0003-2845-148X

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Kaman Meslek Yüksek Okulu,
ORCID ID: 0000-0001-9377-6817

³ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Kaman Meslek Yüksek Okulu,
ORCID ID: 0000-0002-4247-3813

⁴ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi,
ORCID ID: 0000-0003-0884-5991

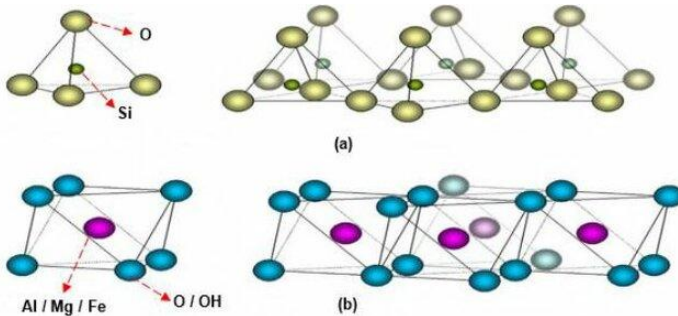
1. GİRİŞ

Beton, dünyada sudan sonra en çok tüketilen ikinci maddedir ve modern altyapının temelini oluşturur. Ancak, betonun ana bileşeni olan Portland çimentosunun üretimi, küresel endüstriyel CO₂ emisyonlarının yaklaşık %7 ila %8'inden sorumludur (Lehne ve Preston, 2018). Bu emisyonların büyük çoğunluğu, kalsiyum karbonatın (CaCO₃) klinker üretim sürecinde termal ayrışması (kalsinasyon) sonucu ortaya çıkar (Ergüçlü, 2016). Küresel iklim değişikliği hedeflerine ulaşmak için, çimento üretiminde klinker içeriğini azaltan ve performans sağlayan sürdürülebilir alternatifler bulmak bir zorunluluk haline gelmiştir.

Uzun yıllardır beton teknolojisinde, uçucu kül (fly ash) ve yüksek fırın cürufu (slag) gibi mineral katkıları, klinker ikamesi olarak kullanılmış ve hem maliyeti düşürmüş hem de dayanıklılığı artırmıştır (Şahin ve Koçak, 2022). Ancak bu geleneksel katkıların arzı, özellikle bazı bölgelerde, coğrafi ve endüstriyel kısıtlamalar nedeniyle azalmaktadır. Bu bağlamda, Dünya genelinde bol ve yaygın bulunan kil mineralleri, termal aktivasyon yoluyla yüksek performanslı bir puzolanik katkıya dönüştürülerek, gelecek nesil düşük karbonlu beton çözümlerinin anahtarı olarak öne çıkmıştır.

2. KİL MİNERALLERİ

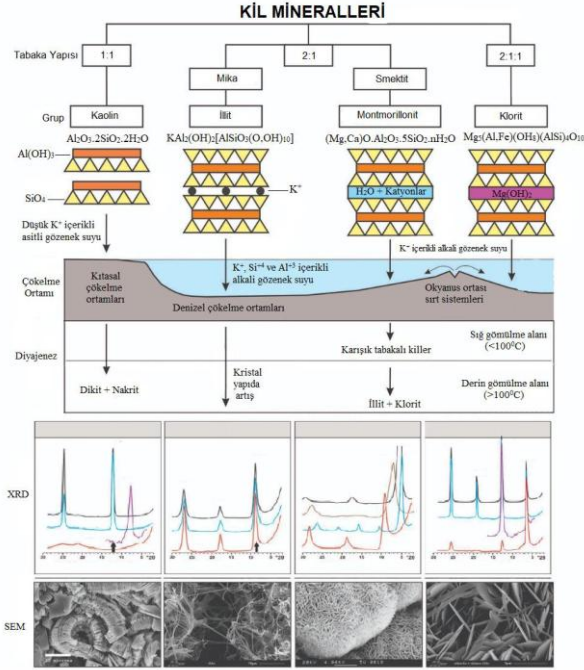
Kil mineralleri, tane boyutu çok küçük olan (genelde <2 µm) tabakalı silikat minerallerinden oluşan ve kil boyutlu fraksiyonda yoğun olarak bulunan mineral grubudur. Kristal yapıları, silika tetrahedra (SiO₄) ve Al veya Mg içeren oktahedra (Al₂(OH)₆ veya Mg₃(OH)₆) katmanlarının (Şekil 1) tekrarlanan dizilimlerinden oluşur (Akisanmi, 2022). Kil mineralleri levha/lamel şeklinde kristal yapısı, yüksek yüzey alanı ve değişebilir katyon içeriğine (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ vb.) sahiptir (Şekil 2). Bu mineraller su ile **şişme-büzülme**, plastiklik ve kohezyon gibi davranışlar sunar.



Şekil 1. Kil Minerallerindeki Tetrahedron (a) ve Oktahedron (b) Yapılar (Kök vd., 2023)

1:1 tabakalı kil mineralleri (TO tipi)

- Bir **tetrahedral (T)** + bir **oktahedral (O)** tabakanın üst üste gelmesiyle oluşur.
- Tipik örnek: **Kaolinit grubu**
 - Kaolinit
 - Halloysit
- Özellikler:
 - Düşük katman yükü, **şişme özelliği yok veya çok az**
 - Özgül yüzey alanı smektite göre daha düşük
 - Çimento ve seramik endüstrisinde sık kullanılır; reaktif metakaolin üretiminde ham madde.



Şekil 2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması ve Jeolojik Oluşum Ortamları (Kök vd., 2023)

TOT tipi 2:1 tabakalı kil mineralleri

Bir **oktahedral tabaka**, iki **tetrahedral tabaka** arasında kalır (T–O–T). Bu grup kendi içinde katman yüküne ve su alımına göre alt gruplara ayrılır:

Başlıca 2:1 gruplar (TOT tipi)

a) Smektit grubu (yüksek şişen killer)

- Örnekler:
 - **Montmorillonit**
 - Beidellit
 - Nontronit vb.
- Özellikler:
 - Katmanlar arası su alımı çok fazladır → **yüksek şişme–büzülme**
 - Yüksek **katyon değişim kapasitesi (CEC)**
 - Jeoteknik açıdan problemlı zeminlere sebep olabilir
 - Aynı zamanda jeopolimer, katkılı çimento, adsorban, bentonit

gibi çeşitli endüstriyel kullanım alanları vardır.

b) İllit/mika grubu

- Örnek: **İllit**
- 2:1 yapıda, ara tabakalarda esas olarak **K⁺** bulunmaktadır.
- Özellikler:
 - Sınırlı veya **düşük şişme**
 - Yapı, muskovit tip mika yapısına benzer, ancak kristal boyutu çok daha küçüktür.
 - Orta derecede katyon değişim kapasitesi.

c) Vermikülit

- Smektite göre **daha yüksek katman yükü**, ara tabakada genellikle **Mg²⁺** ve su molekülleri içerir.
- Özellikler:
 - Isıtılınca önemli ölçüde **genleşir** (hafif agregalar, ısı–ses yalıtımı).
 - Yüksek katyon değişim kapasitesi, tarım ve toprak düzenleyici uygulamalarda kullanılır.

TOTO tipi 2:1:1 tabakalı kil mineralleri

Klorit grubu

- Yapı: 2:1 tabaka + ek bir oktahedral tabaka (brusit benzeri) → **2:1:1 (T–O–T–O)**

- Özellikler:
 - Genellikle metamorfik–hidrotermal kökenli kayalarda yaygındır.
 - Şişme eğilimi düşük, yapısal su içeriği yüksek.

Zincir yapılı kil mineralleri

Sepiyolit – paligorskit (ribbon yapı)

• Tam klasik tabakalı yapı yerine **şerit/ribbon** şeklinde filosilikatlardır. Zincir yapılı kil mineralleri olarak ta adlandırılırlar.

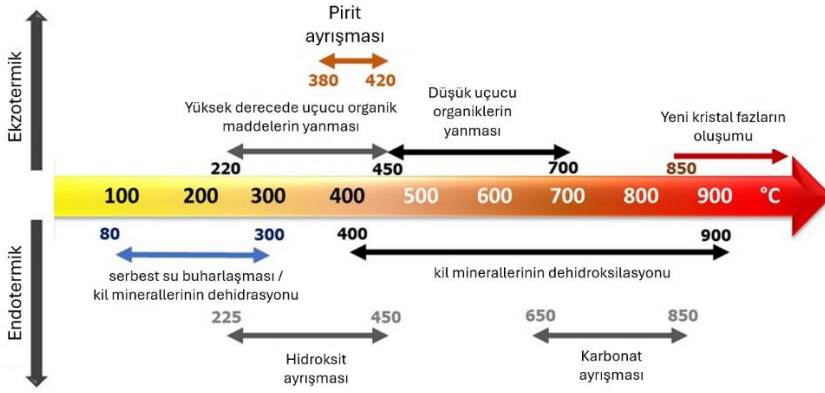
- Özellikler:
 - Yüksek özgül yüzey alanı
 - Güçlü adsorpsiyon kapasitesi (yağ, boya, ağır metal vb.)
 - Endüstriyel adsorban, hayvan yemi katkısı, çevre temizliği gibi alanlarda kullanılır.

Beton teknolojisi açısından en önemli kil türü olan Kaolinit, 1:1 tabaka yapısına sahiptir ve yüksek saflıkta bulunduğu takdirde en yüksek puzolanik potansiyeli sunar.

Doğal kil, ham haliyle betonda yüksek oranda kullanılamaz. Yapısal olarak kararlı kristal formu, düşük kimyasal reaktiviteye sahiptir. Ayrıca, yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle taze betonda su ihtiyacını önemli ölçüde artırır, bu da işlenebilirliği düşürür ve nihai mukavemet potansiyelini sınırlar. Bu nedenlerle, kilin çimento ikamesi olarak kullanılabilmesi için, puzolanik aktivitesini artıracak bir ön işleme tabi tutulması gerekmektedir.

KİL MİNERALLERİNİN TERMAL AKTİVASYONU: KALSİNE EDİLMİŞ KİL

Kalsinasyon, kilin puzolanik reaktivitesini artırmak için kontrollü sıcaklık altında uygulanan termal bir işlemdir. Bu sürecin temel amacı, kilin kristal yapısındaki suyu uzaklaştırarak (dehidroksilasyon) düzenli yapıyı bozmak ve yüksek reaktif amorf bir faza dönüştürmektir.



Şekil 3. Kilin kalsinasyon skalası (Hanein vd., 2022)

Şekil 3 incelendiğinde kilin termal reaksiyonları ve sıcaklık aralıkları görülmektedir. Bu diyagram, özellikle termogravimetrik analiz (TGA) ve differansiyel termal analiz (DTA) gibi yöntemlerle elde edilen verilerin yorumlanmasında kullanılır. Minerallerin ve organik bileşiklerin sıcaklıkla nasıl değiştiğini anlamak hem çevresel hem de mühendislik uygulamalarında kritik öneme sahiptir.

Üretim sürecinde yer alan sıcaklık aralıklarını ve bu aralıklarda gerçekleşen olayları maddeler halinde açıklamak gerekirse toplamda 7 başlık oluşmaktadır. Bunlar;

1. 80°C – 300°C: Buharlaşma ve dehidrasyon

Bu aralıkta serbest su ve kil dehidrasyonu gerçekleşir. Serbest su bu aşamada buharlaşır. Aslında bu su fiziksel olarak bağlı olmayan sudur. Malzemedeki nem olarak düşünülebilir. Kil minerallerinin dehidrasyonu sürecinde ise kilin yapısında bulunan adsorbe suyun uzaklaştırılması gerçekleştirilir. Bu süreç endotermik yani ısı alan bir süreçtir.

2. 225°C – 450°C: Hidroksit Ayrışması

Özellikle hidroksit bileşiklerinin (örneğin $Al(OH)_3$) yapısal su kaybı ile oksitlere dönüşmesi bu süreçte meydana gelir. Bu ayrışma genellikle endotermik olup enerji gerektiren bir süreçtir.

3. 380°C – 420°C: Pirit ve Uçucu Organiklerin Yanması

Pirit ayrışması (FeS_2) durumudur. Sülfürün oksitlenmesiyle birlikte ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşir. Yüksek derecede uçucu organik maddelerin yanması: Organik karbonun hızlı oksidasyonu, genellikle ekzotermiktir.

4. 400°C – 900°C: Kil Minerallerinin Dehidroksilasyonu

Kilin kristal yapısındaki hidroksil gruplarının ayrılması aşamasıdır. Bu süreç, kilin yapısal dönüşümünü başlatır ve genellikle endotermiktir.

5. 450°C: Düşük Uçucuların Yanması

Bu aşamada daha stabil organik bileşiklerin yanması işlemi gerçekleşir. Bu işlem genellikle diğer süreçlere kıyasla daha yavaş ve kontrollü bir ekzotermik süreçtir.

6. 650°C – 850°C: Karbonat Ayrışması

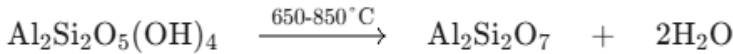
Bu aşamaya karbonatların parçalanması süreci hakimdir. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ gibi reaksiyonlarla karbonatlar parçalanır. Bu reaksiyonlar endotermiktir ve CO_2 salınımı gerçekleşir. Bu sürecin çevresel analizleri ve sürekli takibi oldukça önemlidir.

7. 850°C: Yeni Kristal Fazların Oluşumu

Bu aşamada yüksek sıcaklık etkisiyle mineraller yeniden kristalleşmeye başlar. Bu sayede mullit ve spinel gibi yeni fazlar oluşur. Bu süreç genellikle katı hal reaksiyonları ile gerçekleşir.

Kilin kalsinasyonu süreci kil türleri için değişiklik gösterebilir. Örneğin doğal kaolinitin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) yüksek performanslı bir çimento ikamesi haline gelmesi için, 500 ile 900 °C arasındaki sıcaklıklarda kontrollü ısıtma gereklidir (Görhan ve Kürklü, 2015). Bu sıcaklık aralığında, Kaolinit yapısındaki yapısal hidroksil (OH) gruplarını kaybeder. Bu sürece dehidroksilasyon denir ve Kaolinitin, yüksek reaktif, amorf metakaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) dönüşmesine neden olur (Siddique ve Klaus 2009; Wang vd., 2017; Khatib vd., 2018).

Bu dönüşümün kimyasal denklemi aşağıdaki gibidir:



Kalsinasyonun etkinliği, uygulanan sıcaklığa bağlıdır. 900°C'nin üzerindeki sıcaklıklar, Metakaolinitin yeniden kristalleşmesine (mullit gibi) ve puzolanik aktivitesinin hızla düşmesine neden olur. Bu nedenle, enerji maliyetlerini optimize ederken en yüksek reaktiviteyi korumak için optimum sıcaklık kontrolü zorunludur (Wang vd., 2017).

Metakaolinitin yüksek reaktivitesi, amorf yapısından kaynaklanır. Kristal yapının bozulmasıyla Alüminyum atomları, daha kararsız ve reaktif olan dört veya beş koordinasyonlu duruma geçer. Kalsine edilmiş kil daha sonra

inceltirerek çimento partiküllerine yakın bir tane boyutuna getirilir, bu da puzolanik reaksiyonun hızını daha da artırır.

Kalsine kilin betonu iyileştirmesinin temelinde, çimento hidratasyonu sonucu oluşan Kalsiyum Hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile girdiği puzolanik reaksiyon yatar. Portlandit olarak da bilinen $\text{Ca}(\text{OH})_2$, genellikle betonun en zayıf bölgelerinde biriken ve dayanıklılığı azaltan kristal bir fazdır.

Metakaolinitin amorf silika (S) ve alümina (A) bileşenleri, serbest $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile su (H) varlığında reaksiyona girerek iki temel yeni ürün oluşturur:



Bu reaksiyon, betonun mukavemetinden sorumlu olan ikincil Kalsiyum Silikat Hidrat (C-S-H) jeli ve Kalsiyum Alüminat Hidrat (C-A-H) fazları üretir. İkincil C-S-H üretimi, mikro yapısal boşlukları doldurarak yoğunluk ve geçirimsizliği artırır.

Kalsine kil, sadece klinker ikamesi olmaktan öte, betonun hem mekanik hem de dayanıklılık özelliklerini iyileştiren aktif bir bileşendir. Kalsine kilin yüksek reaktivitesi, erken yaşlarda dahi güçlü bir puzolanik aktivite göstererek, 7 ve 28 gün gibi kritik yaşlarda önemli dayanım artışları sağlar. En büyük fayda, betonun en zayıf bölgesi olan Ara Yüzey Geçiş Bölgesinin (ITZ) güçlendirilmesiyle elde edilir. ITZ'deki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kristalleri tüketilir ve yerine yoğun C-S-H jeli yerleşir.

Puzolanik reaksiyon ile üretilen ikincil jel, iri kapiler gözenekleri doldurarak gözenekliliği azaltır. Bu "boşluk dolumu" etkisi, su emme, klorür difüzyonu ve sülfat nüfuziyeti gibi zararlı geçiş yollarını kapatır, betonun geçirimsizliğini ve dolayısıyla hizmet ömrünü uzatır.

1. **Alkali-Silika Reaksiyonu (ASR) Direnci:** Kalsine kil, ASR'yi tetikleyen serbest $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kaynağını tüketerek reaksiyonu bastırır. Aynı zamanda, gözenek suyundaki alkali iyonları bağlayarak zararlı genleşmeyi kontrol altına alır (Wei vd., 2019).

2. **Sülfat Direnci:** CaOH_2 içeriğinin azalması ve mikro yapının sıkışması, sülfat iyonlarının penetrasyonunu ve genleşmeye yol açan ettringit/jips oluşumunu sınırlar.

3. **Klorür Penetrasyonu Direnci:** Kalsine kil, düşük geçirgenlik ve oluşan C-A-H fazlarının klorür iyonlarını kimyasal olarak bağlama (klorür yakalama) yeteneği sayesinde, donatı korozyonuna yol açan serbest klorür miktarını ve nüfuziyet hızını azaltır.

Kalsine kilin çimento ikamesi olarak optimum oranı genellikle %10 ile %30 arasında değişmektedir. Wang vd., (2017) yaptıkları çalışmada metakaolinitin

çimento ikamesinin optimum seviyesini, maksimum dayanımın gözlemlendiği %10-20 civarında gördüklerini söylemektedirler. Aynı zamanda agrega yapısına bağlı olarak, betonda alkali-silika reaksiyonundan kaynaklanan zararlı genleşmeyi kontrol etmek için %10-15 arasında yüksek reaktiviteli metakaolinin kısmi çimento ikamesi olarak eklenmesinin yeterli olabileceğini; metakaolin ilavesinin, mikro yapıyı ve klorür bağlama davranışını iyileştirerek klorür girişini azalttığını belirtmektedirler.

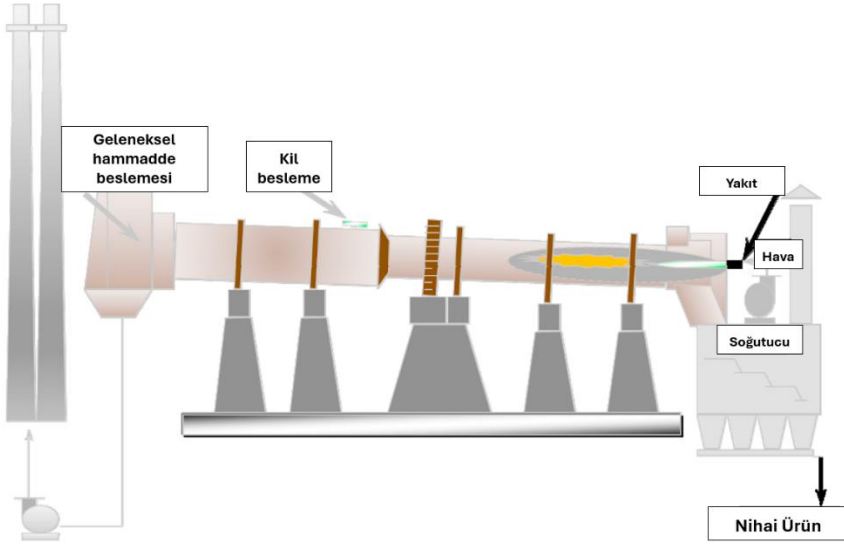
Yüksek inceliğin neden olduğu artan su ihtiyacı, uygun süper akışkanlaştırıcı (PCE bazlı) katkıların kullanımıyla etkili bir şekilde yönetilebilir. Endüstriyel alanda, kalsine kil ve kireçtaşının birlikte kullanıldığı Kireçtaşı Kalsine Kil Çimentosu (LC³) teknolojisi hem ekonomik hem de çevresel açıdan en umut verici çözüm olarak öne çıkmaktadır.

Portland çimentosu ile kalsine kil ve kireçtaşının birleşiminden oluşan yeni bir çimento türü olan LC³ çimentosu, geleneksel üretimde atık olarak kabul edilen malzemelerle üretilebilir. Klinker üretim süreci sıcaklığının yarısının yeterli olduğu üretim türünde düşük kaliteli kil ve dolomit açısından zengin kireçtaşı kullanılabilir. Bu üretim türünde kireçtaşı kalsine edilmediğinden CO₂ emisyonları artış göstermez. Kalsiyum karbonat kireçtaşı vasıtası ile sistemde var olurken; alümina ve fazları kilin kalsine edilmesi yoluyla elde edilir (Buckley vd., 2018).

Çimento üretiminde daha yüksek klinker ikame oranları ile üretim yapılmasına ve çeşitli puzolan türleri kullanılmasına rağmen bu sistemin erken mukavemeti daha iyidir. Çünkü alümina fazı özellikle ilk 7 gün boyunca reaksiyona girer. Bu sayede puzolan içeren portland çimentolarının genel bir eksikliği olan erken yaşlardaki yavaş dayanım kazanma davranışından daha iyi bir performans elde edilmiş olunur.

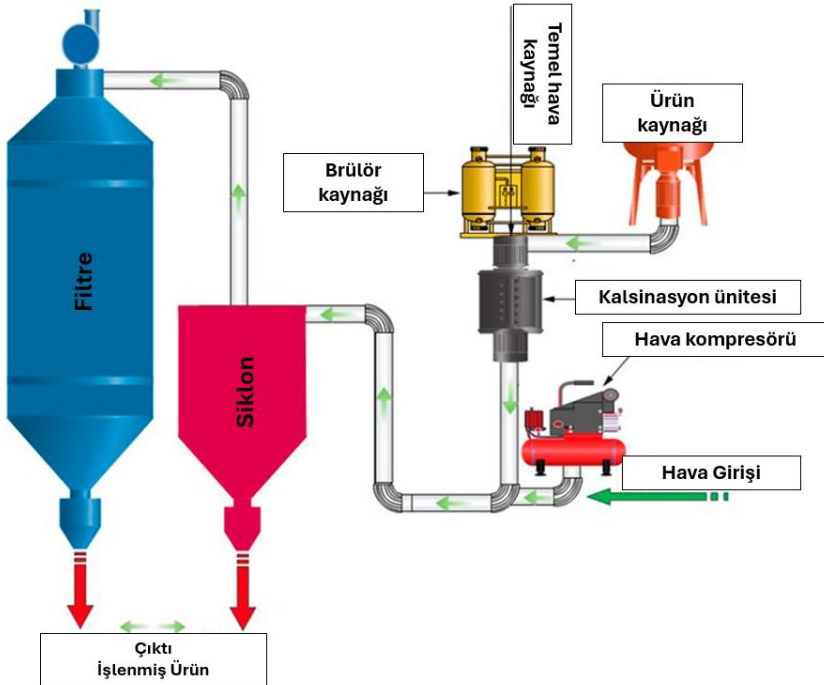
Daha yüksek klinker ikame oranına rağmen, üçlü sistem, çeşitli puzolan türleri içeren çoğu ikili sisteme kıyasla daha iyi bir performansa sahiptir. Bu sistemin erken mukavemeti, ikili sistemlere göre belirgin şekilde daha iyidir, çünkü alümina fazı ilk 7 gün boyunca kuvvetli bir şekilde reaksiyona girerek, puzolanik çimentoların temel sorunu olan erken yaşlarda yavaş mukavemet kazanımını ortadan kaldırır. Kil kalsinasyonu için genelde 700–850 °C civarında sıcaklıklar yeterli olmaktadır (Alujas vd., 2015; Nicolas, 2011).

Kil kalsinasyonu için genelde “geleneksel kalsinasyon” ve “hızlı kalsinasyon” olmak üzere iki yöntem kullanılır. Geleneksel kalsinasyonda klinker fırınına benzeyen bir üretim tekniği kullanılır (Şekil 4).



Şekil 4. Geleneksel kil kalsinasyonu (Almenares vd., 2017)

Kil kalsinatörü olarak eski bir fırın yenilenebilir. Orijinal killi malzemenin kurutulması ve parçalanması gereklidir. Genel olarak bu süreç yaklaşık 60 dakika sürer ve reaktivite sonuçları oldukça iyidir (Alujas vd., 2015).



Şekil 5. Hızlı kil kalsinasyonu (Kleib vd., 2022)

Hızlı kil kalsinasyonu, özel kalsinatör sistemi ile gerçekleştirilir (Şekil 5). Kil üretim öncesinden kurutulmalı ve toz halinde olmalıdır. Kurutulmuş ve toz halindeki kile yaklaşık 800-900 °C sıcaklıktaki sıcak gaz akımı uygulanır. Buradaki süreç birkaç saniye kadar sürer. Hızlı kil kalsinasyonu prosesinde ısı geri kazanım döngüsünün uygulanması mümkündür. Bu nedenle de geleneksel sisteme kıyasla verimlilik potansiyeli yüksektir (San Nicolas, 2011).

5. Betonun Özelliklerine Etkileri ve Sonuç

Betonun dayanımına ve durabilitesine olumlu katkılıkları olan puzolanların aynı zamanda dolgu görevi de yaparlar. Puzolan malzemelerin karakteristik özelliklerinden birisi de betonun durabilitesini yani çevresel zorluklara karşı direncini artırmaktır. Kalsine kilin ikincil hidrasyon mekanizması, betonun çevresel zorluklara karşı direncini artırmada hayati öneme sahiptir. CaOH_2 fazının tüketimi ve yoğun jel oluşumu, agresif iyonların girişine karşı bir bariyer görevi görür. Bu, özellikle deniz yapıları, endüstriyel tesisler ve sülfat açısından zengin topraklarda kullanılan betonların servis ömrünü önemli ölçüde uzatır.

Endüstriyel yan ürünler veya atıklar (örneğin uçucu kül ve yüksek fırın cürufu) çimento klinkeri yerine yaygın olarak kullanılsa da, bu atık malzemelerin kullanılabilirliği, enerji santralleri veya yüksek fırın endüstrilerinin yan ürünleri olarak üretilmeleri nedeniyle sınırlı olabilmekte ve özellikleri üretimde kullanılan malzemelerin niteliklerine göre değişebilmektedir (Teklay vd., 2016; Alujas vd., 2015). Söz konusu bu nedenler beton üretiminde çimento özelliklerini iyileştirmek için yeni alternatif inorganik bağlayıcılar bulma isteğini artırmaktadır. Düşük maliyet ve çevre dostu yapı malzemeleri için ham toprak kökenli malzemeler umut veren seçenekler olarak görülmektedir (Galán-Marín vd., 2010). Kil çimento hammaddelerinden biri olduğu gibi aynı zamanda mineral katkı olarak kullanılabilecek bir seçenektir. Killer, uygun koşullar sağlandığında puzolanik reaksiyona neden olabilecek zengin alümin ve silis kaynağı barındırır. Killerin, belirli kalsinasyon koşullarında mükemmel puzolanik özelliklere sahip olduğu kanıtlanmış durumdadır (Alujas vd., 2015; Galán-Marín vd., 2010).

Kalsine kil kullanımı, betonun termal ve mekanik özelliklerini de olumlu yönde etkileyebilir. Tafroui vd., (2016) yaptıkları çalışmada, metakaolin kullanarak ultra yüksek performanslı beton (UHPC) geliştirmişlerdir. Kalsine kilin yaygınlaşması önündeki temel zorluklar, kil hammaddesinin bölgesel kalite değişkenliği ve endüstriyel ölçekte optimum kalsinasyon sıcaklığının sürekli kontrolünün zorluğudur. Ayrıca, yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle taze betonun su ihtiyacının yönetilmesi, karışım tasarımında hassasiyet gerektirir. Kalsine edilmiş kilin beton özelliklerine olumlu ve olumsuz etkileri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Kalsine kilin beton özelliklerine etkileri

Beton Özelliği	Olumlu Etki	Olumsuz Etki
Basınç Dayanımı	Puzolanik reaksiyon sayesinde uzun vadede (28–90 gün) basınç dayanımını artırır; özellikle %10–30 çimento ikamesinde olumlu sonuçlar rapor edilmiştir.	Erken yaş dayanımı (1–3 gün) genellikle düşer; yüksek ikame oranlarında (>30%) dayanım kaybı görülebilir.
Eğilme ve Çekme Dayanımı	Mikro yapı iyileşmesi ve C-S-H jel oluşumunun artması ile dolaylı çekme ve eğilme dayanımında artış sağlar.	Uygun tane boyutu ve kür koşulları sağlanmazsa artış sınırlı kalabilir.
Geçirimsizlik / Durabilite	Gözenek yapısını incelterek su geçirgenliğini, klor iyonu geçişini ve sülfat etkisini azaltır.	Yetersiz kür durumunda geçirimsizlik avantajı tam olarak sağlanamaz.
Kimyasal Dayanım	Sülfat saldırısı ve alkali-silika reaksiyonuna (ASR) karşı direnci artırır.	Kalsinasyon sıcaklığı uygun değilse puzolanik aktivite düşer.
Isı Gelişimi	Hidratasyon ısınısını düşürerek kütle betonlarda termal çatlak riskini azaltır.	Soğuk hava koşullarında priz süresi uzayabilir.
İşlenebilirlik (Taze Beton)	Uygun tane dağılımında kohezyonu artırabilir.	Yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle su ihtiyacını artırır; işlenebilirlik düşer.
Priz Süresi	Kontrol edilebilir ve daha yavaş priz ile büyük dökümler için avantaj sağlar.	Hızlı kalıp alma gereken uygulamalarda dezavantaj oluşturur.
Rötre (Büzülme)	İnce gözenek yapısı sayesinde uzun vadede rötreyi sınırlayabilir.	Artan su ihtiyacı nedeniyle plastik rötre riski artabilir.
Sürdürülebilirlik	Çimento tüketimini azaltarak CO ₂ emisyonlarını %20–40 oranında düşürür.	Kalsinasyon işlemi ek enerji gerektirir (ancak klinkerden çok daha düşüktür).
Maliyet	Yerel kil kaynakları kullanıldığında ekonomik avantaj sağlar.	Kalsinasyon ve öğütme tesislerinin ilk yatırım maliyeti yüksektir.

Kalsine kil ile ilgili çalışmalardan elde edilen özet Tablo 1’ de verilmiştir. Sürdürülebilir bir çimento tasarlarken kireçtaşı ve kalsine kil kullanımının faydalı olduğu görülmüştür (Chen vd., 2018). Bu faydalar;

- Kireçtaşı ve kaolinitik kilin bol miktarda bulunması,
- Kalsine kil çimento üretimine kıyasla üretimi çok daha düşük kalsinasyon sıcaklığı (700–850 °C) gerektirmesi,
- 1 ton kalsine kil üretiminde çimentoya kıyasla çok daha az karbondioksit emisyonu oluşturması (kil üretiminde 0,3 ton CO₂ emisyonu; geleneksel çimento üretiminde 0,8–0,9 ton CO₂ emisyonu oluşur.),

- K t lece bir birim kireçtaşı ve iki birim kalsine kil kullanıldığında geleneksel  imento benzeri bir davranış sergilemesi ve durabilite özelliklerini iyileştiren C-A-H ve C-S-H oluşturmaları,
- Betonun ileri yaş dayanımına olumlu etkilerinin olması olarak ifade edilebilir (Avet vd., 2016; Arbi vd., 2016; Huang vd., 2017).

Kalsine kil ekonomik açıdan ele alındığında enerji tüketimini ve maliyeti düşürebilmektedir (Al-Fakih vd., 2023). Çimento  retiminde enerji üretimi için ortaya çıkan maliyet toplam üretim maliyetinin yarısından fazladır. kalsine kilin çimentoya kıyasla daha düşük ısılarda kalsine edilmesi bu maliyeti %30-%40 oranında azaltır (Madlool vd., 2011; Berriel vd., 2016). Kalsine kil ikamesi maliyet ve karbon ayak izinin azaltılmasını mümkün kılmaktadır.

Günümüzde kireçtaşı ve kalsine kilin yukarıda bahsedilen etkileri göz önünde bulundurularak yeni bir  imento üretimi yapılmaktadır. LC³ (Limestone Calcined Clay Cement) olarak bilinen kireçtaşı-kalsine kil  imentosu Portland çimentosuna alternatif olarak geliştirilmiştir. Düşük karbon salımlı ve yüksek performanslı bir bağlayıcı sistemidir. LC³, özellikle  imento üretiminden kaynaklanan CO₂ emisyonlarını azaltmayı hedefleyen sürdürülebilir yapı malzemeleri arasında  ne çıkmaktadır. LC³  imentosu;

- Portland klinkeri ( %50),
- Kalsine kil ( %30)  oğunlukla metakaolin,
- Kireçtaşı ( %15)
- Al taşı ( %5) oranlarında üretilir (Scrivener vd., 2018).

LC³,   l  bir etki ile çalışmaktadır. Kalsine kil Ca(OH)₂ ile reaksiyona girerek C-S-H ve C-A-H jelleri oluşturur. Kireçtaşı ise alüminat fazlarla reaksiyona girerek boşluk yapısını iyileştirir. Kireçtaşı ve kalsine kil  imento hamurunda oluşan boşlukları doldurur ve geçirimsiz bir beton sağlayabilir. Kapsamlı bir yaşam döngüsü değerlendirmesi çevresel faydalarını doğrulamaktadır (Pillai vd., 2019).

SONUÇ

Bu kitap bölümünde incelendiği üzere, kil minerallerinin kontrollü termal aktivasyonu ve kalsine edilmiş formlarının beton teknolojisine entegrasyonu, modern inşaat sektörünün sürdürülebilirlik ve performans ikilemine kapsamlı bir yanıt sunmaktadır. Kil mineralleri, doğal kaynakların etkin kullanımı, çevresel etkinin azaltılması ve nihai betonun kimyasal ve mekanik dayanıklılığının iyileştirilmesi potansiyeli sayesinde, gelecekteki düşük karbonlu yapı malzemelerinin temel taşı olma rolünü üstlenmiştir. Küresel inşaat endüstrisinin bu teknolojiyi benimsemesi, daha sürdürülebilir bir geleceğe geçişte atılacak kritik adımlardan biridir.

KAYNAKLAR

- Akisanmi, P. (2022). Classification of Clay Minerals. (pp. 3-9). Rijeka, Croatia: IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.103841
- Al-Fakih, A., Al-Shugaa, M. A., Al-Osta, M. A., & Thomas, B. S. (2023). Mechanical, environmental, and economic performance of engineered cementitious composite incorporated limestone calcined clay cement: a review. *Journal of Building Engineering*, 79, 107901.
- Almenares, R. S., Vizcaíno, L. M., Damas, S., Mathieu, A., Alujas, A., & Martirena, F. (2017). Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *Case studies in construction materials*, 6, 225-232.
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K. L., & Martirena, F. (2015). Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, 108, 94-101.
- Arbi, K., Nedeljkovic, M., Zuo, Y., & Ye, G. (2016). A review on the durability of alkali-activated fly ash/slag systems: advances, issues, and perspectives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(19), 5439-5453.
- Avet, F., Snellings, R., Diaz, A. A., Haha, M. B., & Scrivener, K. (2016). Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 85, 1-11.
- Berriel, S. S., Favier, A., Domínguez, E. R., Machado, I. S., Heierli, U., Scrivener, K., ... & Habert, G. (2016). Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. *Journal of cleaner Production*, 124, 361-369.
- Buckley, H. L., Molla, N. J., Cherukumilli, K., Boden, K. S., & Gadgil, A. J. (2018). Addressing technical barriers for reliable, safe removal of fluoride from drinking water using minimally processed bauxite ores. *Development engineering*, 3, 175-187.
- Chen, Y., Veer, F., Copuroglu, O., & Schlangen, E. (2018, August). Feasibility of using low CO2 concrete alternatives in extrusion-based 3D concrete printing. In *RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication* (pp. 269-276). Cham: Springer International Publishing.
- Ergüçlü, M. E. (2016). Alternatif yakıt kullanılarak üretilen çimentodan mamul betonarme su yapılarında eser element özütleme karakteristiklerinin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir.

- Galán-Marín, C., Rivera-Gómez, C., & Petric, J. (2010). Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre. *Construction and Building Materials*, 24(8), 1462-1468.
- Görhan, G., & Kürklü, G. (2015). Farklı Sınıf Çimento Harcı Üretiminde Metakaolin Katkısı Kullanımının Araştırılması. *International Journal of Engineering Research and Development*, 7(3), 7-14.
- Hanein, T., Thienel, K. C., Zunino, F., Marsh, A. T., Maier, M., Wang, B., ... & Martirena-Hernández, F. (2022). Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL. *Materials and Structures*, 55(1), 3.
- Huang, W., Kazemi-Kamyab, H., Sun, W., & Scrivener, K. (2017). Effect of replacement of silica fume with calcined clay on the hydration and microstructural development of eco-UHPFRC. *Materials & Design*, 121, 36-46.
- Khatib, J. M., Baalbaki, O., & ElKordi, A. A. (2018). Metakaolin. In *Waste and supplementary cementitious materials in concrete* (pp. 493-511). Woodhead Publishing.
- Kleib, J., Amar, M., Benzerzour, M., & Abriak, N. E. (2022). Effect of flash-calcined sediment substitution in sulfoaluminate cement mortar. *Frontiers in Materials*, 9, 1035551.
- Kök O. E., Özdemir A., Erdoğan Y., Palabıyık Y., Şahinoğlu A., 2023. Mühendislik Alanında Uluslararası Araştırmalar, *Kil Mineralleri ve Kolloidal Süspansiyonlar*, Platanus Publishing, Editör:Alper BİDECİ, s.115 -137, Ankara.
- Lehne, J., and Preston, F., (2018). Making Concrete Change Innovation in Low-carbon Cement and Concrete, The Royal Institute of International Affairs
- Madloul, N. A., Saidur, R., Hossain, M. S., & Rahim, N. A. (2011). A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(4), 2042-2060.
- Pillai, R. G., Gettu, R., Santhanam, M., Rengaraju, S., Dhandapani, Y., Rathnarajan, S., & Basavaraj, A. S. (2019). Service life and life cycle assessment of reinforced concrete systems with limestone calcined clay cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, 118, 111-119.
- San Nicolas, R. (2011). *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., & Maity, S. (2018). Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and concrete research*, 114, 49-56.
- Siddique, R., & Klaus, J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43(3-4), 392-400.

- Şahin, Y. İ., & Koçak, Y. (2022). Yüksek Fırın Cürufu İkameli Çimentoların Yapısal ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. *Duzce University Journal of Science and Technology*, 10(2), 802-814.
- Tafraoui, A., Escadeillas, G., & Vidal, T. (2016). Durability of the ultra high performances concrete containing metakaolin. *Construction and Building Materials*, 112, 980-987.
- Teklay, A., Yin, C., & Rosendahl, L. (2016). Flash calcination of kaolinite rich clay and impact of process conditions on the quality of the calcines: A way to reduce CO2 footprint from cement industry. *Applied Energy*, 162, 1218-1224.
- Wang, F., Kovler, K., Provis, J. L., Buchwald, A., Cyr, M., Patapy, C., ... & Sideris, K. (2017). Metakaolin. In *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4* (pp. 153-179). Cham: Springer International Publishing.
- Wei, J., Gencturk, B., Jain, A., & Hanifehzadeh, M. (2019). Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite. *Applied Clay Science*, 182, 105257.