



Keçiborlu (Isparta-Türkiye) opal oluşumlarının jeolojik-jeokimyasal özelliklerı

Geological-geochemical signatures of opal occurrences in Keçiborlu (Isparta-Turkey)

Ebru BAŞPINAR TUNCAY^{1*} , Ekin KOKEN² , Mustafa KUŞCU¹ , Oya CENGİZ¹ , Fatih AYDEMİR¹
Rahmen RAİMOV³

¹Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.

ebrubaspinar@sdu.edu.tr, mustafakuscu@sdu.edu.tr, oyacengiz@sdu.edu.tr, faydemir203@hotmail.com

²Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Abdullah Gül Üniversitesi, Kayseri, Türkiye.

ekin.koken@agu.edu.tr

³Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.

rahmov95@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 19.07.2021

Düzelme Tarihi/Revision: 08.11.2021

doi: 10.5505/pajes.2021.84769

Kabul Tarihi/Accepted: 22.11.2021

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Isparta civarındaki Geç Miyosen'de başlayan ve Pliyo-Kuvaterner boyunca devam eden asidik volkanizmanın son ürünleri şeklinde düşünülen silişçe zengin çözeltiler Keçiborlu (Isparta) kükürť yatağı çevresinde gözlenen and fay boyunca etkilidir. Bundan dolayı, opal oluşumları bu zayıf zonun yakın çevresinde yoğun olarak gözlenir. Opal oluşumları, gri, beyaz, sarımsı, kırmızımsı, siyahımsı gibi çeşitli renklerdedir. Masif yapılı, yer yer bant şeklinde gözlenen opaller keskin kenarlı, konkoidal kırınaklı, yarı saydam, mat, yağımsı parlak yüzeyli ve yer yer demir oksitleşmiştir. Bazı opaller breşik kayac parçalarını içermektedir. Opal oluşumlarının sahadaki lokasyonları tespit edilmiş ve temsili örnekler kullanılarak, söz konusu örneklerin ince kesit, taramalı elektron mikroskop analizleri ile yapışal ve dokusal özellikleri, x-ışınları kırımı ve fourier dönüşümlü kızılıtısı işin spektroskopisi analizleri ile mineral birlilikleri belirlenmiştir. Jeokimyasal bulgular ile kimyasal bileşimleri ortaya konmuştur. İncekit çalışmalarında hidrotermal çözeltilerin etkisiyle ıksel özelliklerini kaybederek opalleşmiş örneklerin yer yer demiroksitleşmiş, laminealanma kazanmış oldukları ve killeşmenin de olduğu gözlenmiştir. Opaller opak mineral olan manyetit ve hematit içermektedirler. SEM görüntülerinde amorf, taneli, çöl gülü ve lepisfer gibi farklı mikro dokular gözlenmiştir. XRD ve FTIR analizlerinde opallerin çoğunun Opal CT ve bir kısmının da Opal C türünde olduğu tespit edilmiştir. Jeokimyasal analizler sonucunda $Ba < 120 \text{ ppm}$ ve $Ca > 200 \text{ ppm}$ miktarları, kızdırma kaybı değerlerinin dikkat değer değişimi, gerekse de C/T oranı ile Ga arasındaki nispi ilişkisi ile hidrotermal alterasyonlar dikkate alındığında Keçiborlu opalleri magmatik kökenlidir.

Anahtar kelimeler: Keçiborlu (Isparta), Opal, XRD, SEM, FTIR.

Abstract

Silica-rich solutions, considered as the final products of acidic volcanism, which started from the Late Miocene to throughout the Plio-Quaternary around Isparta, are effective along the main fault observed around the Keçiborlu (Isparta) sulfur deposit. Therefore, opal occurrences are intensively observed along this fault zone. Opal occurrences are in various colors such as gray, beige, yellowish, reddish, blackish. Opals with a massive structure, observed as bands, are sharp-edged, conchooidal diffraction, translucent, matte, oily glossy surface opals are iron oxidized. Some opals contain brecciated rock fragments. The locations of the opal occurrences in the field were determined in this study. Using representative samples, structural and textural properties of opals were determined by thin section, scanning electron microscopy analyses, and mineral paragenesis was analyzed via x-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy analyses. Geochemical findings revealed chemical compositions. Based on the thin-section studies, it was observed that the opalized samples lost their primary properties due to the effect of hydrothermal solutions and they became iron oxidized, laminated, and argillized. In addition, they contain opaque minerals such as magnetite and hematite. Different micro textures such as amorphous, granular, desert rose, and lepisphere quartz associations were observed in SEM images. In the XRD and FTIR analyzes, it was determined that most of the opals were Opal CT and some of them were defined as Opal C type. Based on the geochemical analyses considering $Ba < 120 \text{ ppm}$ and $Ca > 200 \text{ ppm}$, the remarkable changes in loss on ignition values, and the relative relationship between C/T ratio and Ga , such hydrothermal alterations in opals the Keçiborlu opals were found to have the magmatic origin.

Keywords: Keçiborlu (Isparta), Opal, XRD, SEM, FTIR.

1 Giriş

Dünya mineral literatürüne girmiş yaklaşık bilinen 4400 mineralin, 180-200 tanesi yerkabuğundan çıkarılıp işlenen kıymetli ve yarı kıymetli taşlar (süs taşı) olarak tanımlanmıştır [1],[2]. Yüzüllardır süs ve ziynet eşyası üretiminde kullanılan opal, hem yarı kıymetli hem de kıymetli süs taşları sınıfında yer almaktadır [3]. Opal kelimesi, Roma literatüründe "Opalus" ve Eski Yunan literatüründe ise "Opallios" (renk değiştirebilen

taş) kelimelerinden türetilmiştir. Eski Hint Sanskritçe'de ise renk değiştirebilen taşlara "Upala" denmektedir [4].

Muazzam renk çeşitliliği ve ticari ismi (kaplan gözü, ateş opali, vb.) olan opal, volkanik ve tortul ortamlarda düşük sıcaklıklarda oluşur, şekilsiz veya zayıf kristalimsı H_2O ihtiiva eden silikat oluşumları ($SiO_2 \cdot n(H_2O)$) olarak tanımlanabilir. Volkanik ortamlarda oluşan opaller %4-9 su içerirken, sedimanter ortamlarda oluşan opaller ise %9-18 oranında su içerir [5],[6].

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Opallerin jeolojik şartlarda oluşması için de belirli bir konsantrasyon üzerinde silis çözeltisi ve çökelimi gereklidir. Opaller kendi içinde Opal-A (amorf), Opal-AG ile kuvars arasında bir geçiş temsil opal-CT (tridimitle yiğşim gösteren düzensiz α -kristobalit yapısında) ve opal-C (kristobalit>tridimit) olmak üzere üçe ayrılmaktadır [7]-[10]. SiO₂'nin üç farklı kristal sistemlerindeki polimorfları olan kuvars, tridimit, kristobalit oldukça farklı özelliklerde ve denge şartlarında opal oluşumlarına katılmaktadır [11]. Dünyadaki bilinen opal oluşumları T≤200 °C gibi sıcaklıklarda oluştuğu rapor edilmiştir [12]. Opal oluşumları, dünyada yaygın bulunmasına rağmen, en değerli opal yatakları Avustralya, Amerika, Meksika ve Brezilya'daki mağmatik ve sedimanter ortamlarla ilişkilidir. Bunun dışında, ekonomik rezervi olan opal yataklarının bulunduğu diğer ülkeler ise Etiyopya, Çek Cumhuriyeti, Slovakya, Macaristan, Türkiye, Endonezya, Brezilya, Honduras, Guatemala ve Nikaragua olarak sıralanabilir [13]. Türkiye'deki dikkate değer opal oluşumları, Eskişehir, Kütahya, Bilecik, Afyon ve Erzurum'da yer almaktadır [14].

Hatipoğlu ve Bozkurt [15] Bayat (Afyon) bölgesindeki opalleri, bresik-dendritik ve nispeten homojen yapılar şeklinde tanımlamış olup, söz konusu bu opallerin farklı renklere sahip olduğunu belirtmiştir. Bu opallerin silisli hidrotermal çözeltilerin çatlak ve katman boşluklarını doldurarak tektonizmaya bağlı olarak genelde yatay stratiform yataklanma gösterdiği ve tuf, killi kireçtaşı, bazalt birimlerin arasında gözlenmeye olduğunu vurgulamıştır. Kütahya Simav bölgesinde yüzeyleyen opal oluşumlarının Miyosen yaşlı bir kalkalkalın volkanizma ile ilişkilidir [16],[17]. Kütahya Şaphane bölgesindeki sarı renklerdeki opaller ise benzer Miyosen yaşlı bir volkanizmanın hidrotermal alterasyon ürünleri olarak tanımlanmıştır [18]. Candar Tekbaş [17], Dereyalak köyü (Eskişehir-Türkiye) civarındaki beyaz renkte ince bir manyezit zar ile çevrili, farklı renklerde, küresel ve yarı küresel yapıda gözlenen opal oluşumlarının tuf ve ince kirintılardan oluşan volkanosedimanter birim içerisinde bulunduğu tespit etmiştir. Uslu [19], Simav (Kütahya) ateş opallerinin Meksika ates opaliyle benzerlikler gösterdiğini, riyolitik magmatik kayacın boşluklarında, gözeneklerinde ve soğuma çatlaklarında kristallendiği ve volkanik camı ornatın opal-CT (α -kristobalit- α -tridimit) içerdığını vurgulamıştır. Akbulut [20], Eskişehir-Sivrihisar civarındaki opal oluşumlarının ultramafik kayaçların düşük dereceli hidrotermal alterasyon ile ilişkili olduğunu ve bölgedeki tektonizmanın etkisiyle oluşan kırık ve çatlaklara yerleşen silisli çözeltilerin, meteorik suların etkisiyle hızlı soğuması sonucu oluştuğunu belirtmiştir. Çalık ve Arzoğulları [21] çalışmasında, volkanoklastikler içinde yer alan Dereyalak dendritik opal nodüllerinin, kırık sistemleri boyunca hareket eden büyük olasılıkla düşük sıcaklıkta (100-200 °C) ve silis bakımından zengin hidrotermal çözeltilerin sepiyolit-manyezit çakılarının ornatılması ile oluşabileceği vurgulamıştır. Erzurum Şenkaya bölgesindeki opal oluşumları ise bölgedeki ofiyolitik melanj ile ilişkilidir [22]. Yanık ve diğ. [23], Kütahya-Seyitömer-Gevrekseydi civarında gözlenen sarı, bal sarı, gri, koyu kahverengi, pembe, turuncu, beyaz, açık kahverengi ve yeşil renklerdeki opallerin riyodasitik dasitik tüfler ile ilişkili olduğunu belirtmiştir. Çalışmada söz konusu opallerin hem volkanik hem de tortul bir ortamda oluştuğu Ca-Ba diyagramıyla ortaya konulmuştur.

Ülkemizdeki opal oluşumlarının kısaca özetlendiği yukarıdaki çalışmalarla, opallerin genellikle volkanizma ve hidrotermal alterasyon ile ilişkisinin öne çıktıgı sonucuna varılabilir. Bu

çalışmada, Isparta Keçiborlu opal oluşumlarının jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin tespiti amacıyla detaylı saha çalışmaları gerçekleştirılmıştır. Opal oluşumlarının sahadaki lokasyonları tespit edilmiş ve temsili örnekler alınarak söz konusu örneklerin ince kesit, taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri ile yapısal ve dokusal özelliklerini, X-ışınları kirinimi (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılıötesi ışın spektroskopisi (FTIR) analizleri ile mineral birlilikleri belirlenmiştir. Opallere ait jeokimyasal bulgular ile kimyasal bileşimleri ortaya konmuş ve tüm bu bulguların işliğinde, sahadaki opallerin kökensel yorumu ve olası deneştirmeleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar özetlenmiştir.

2 Materyal ve metot

Opallerin mineralojik, petrografik, jeokimyasal ve morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Keçiborlu civarındaki opal oluşumlarından sistematik örneklemeye yapılmıştır. Alınan örnekler renk ve dokusal özelliklerine göre sınıflandırılmıştır (KO1A: kahverengi, KO1B: koyu kahverengi, siyah, KO1C: kırmızı, KO1D: açık sarı, KO2A: gri-beyaz, KO2B bal rengi, KO3: sarımı, KO4A: kirli beyaz, KO4B: açık gri).

Renk ve dokusal özelliklerine göre sınıflandırılan opal örneklerinin mineralojik-petrografik özelliklerini belirlemek amacıyla, Süleyman Demirel Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde ince kesitler hazırlanmıştır. Söz konusu bu kesitler Olympus (BH-2) marka polarizan mikroskop altında incelenmiştir. Daha sonra, örnekler toz numune haline getirilerek Bruker D8 Advance marka X-ışını diffraktometre cihazı (dalga boyu 1.54060 Å, CuK α radyasyonlu) kullanılarak XRD analizleri yapılmış, örnekler 2°/dk. hızla taranmıştır. XRD profilleri Panalytical Highscore Plus programı kullanılarak analiz edilmiştir.

KBr teknigi ile 4 cm⁻¹ çözünürlükte 2 cm⁻¹ aralıklarla 4000-400 cm⁻¹ orta kızılıötesi bölgesinde 16 tarama sayısıyla Perkin Elmer Spectrum BX cihazı ile FTIR analizleri gerçekleştirılmıştır. XRD ve FTIR analizlerinde 0.075 mm'lik elekten geçen öğütülmüş etüv kurusu toz numuneler kullanılmıştır. SEM analizleri 20 kV voltajlı, LFD ve CBS detektörlü, düşük vakum modunda Fei Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskopu kullanılarak, opal örneklerinin kristal ve morfolojik özelliklerini belirlenmiştir. XRD, FTIR ve SEM analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (SDU YETEM)'nde gerçekleştirılmıştır. Opal örneklerinin jeokimyasal (majör oksit, kızdırma kaybı, minör ve nadir toprak element içeriği) özelliklerinin belirlenmesi için ise, 0.075 mm'lik elekten geçen etüv kurusu toz numuneler kullanılarak majör oksit, minör oksit, iz ve nadir toprak element (NTE) analizleri Bureau Veritas Mineral (Kanada) Acme Analitik Laboratuvar Hizmetleri Ltd. Şti. laboratuvarlarında gerçekleştirılmıştır. Majör oksit, kızdırma kaybı ve minör oksit içeriği, LiBO₂ füzyonundan sonra endüktif olarak çiftlenmiş plazma emisyon spektroskopisi (ICP-ES) ile belirlenmiştir. Iz elementleri ise, endüktif olarak bağlanmış bir plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) teknigi ile analiz edilmiştir.

3 Çalışma alanı ve jeolojisi

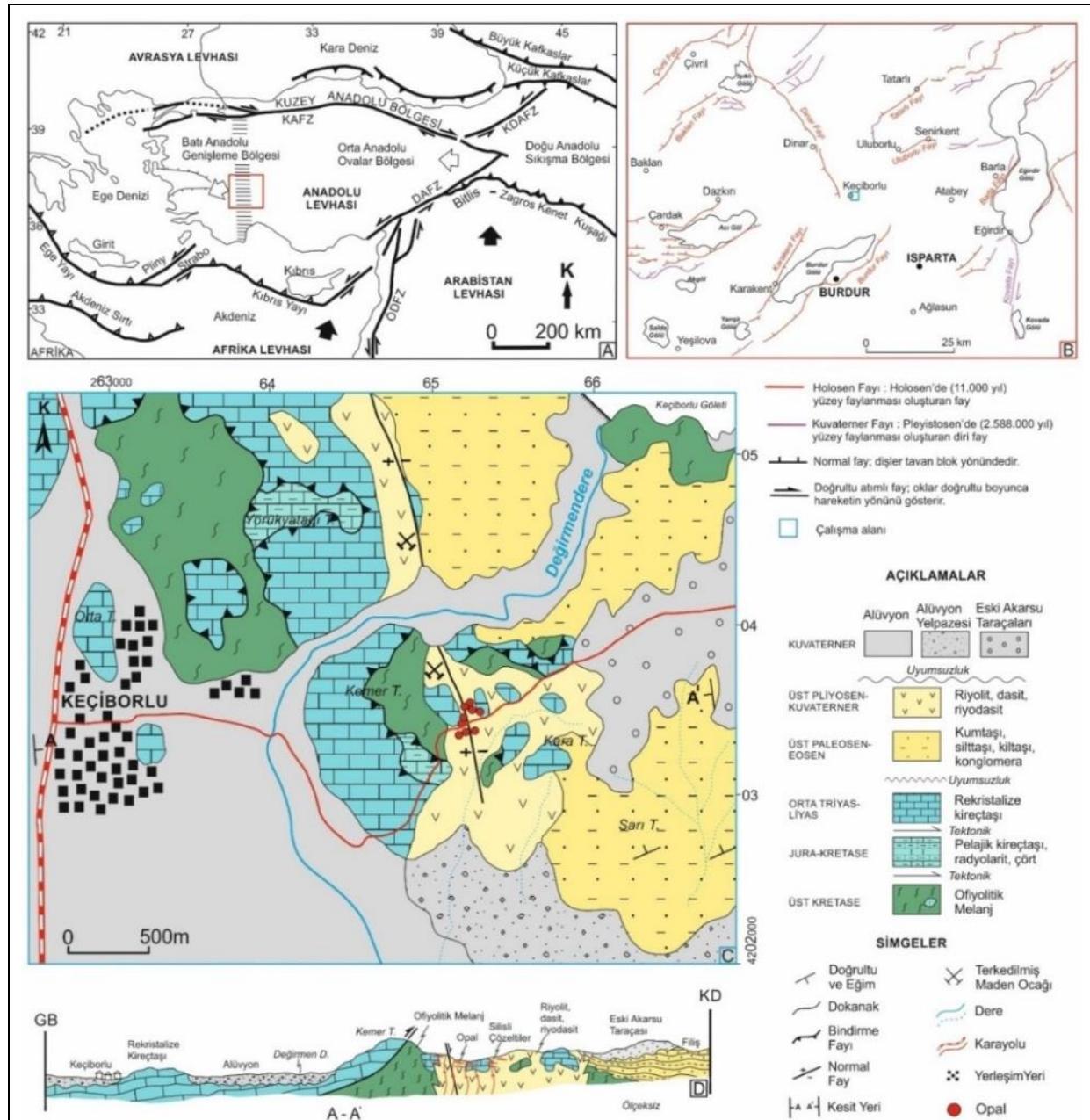
3.1 Jeolojik özellikler

Çalışma alanı Isparta İl'inin Keçiborlu ilçesindeki Değirmendere vadisinde bulunan ve Etibank tarafından 1935 ve 1995 yılları arasında işletilmiş kükürt ocağıının güneyinde

4202000-4205375K, 262500-266875D UTM koordinatları arasında yer almaktadır.

Türkiye'de Neotektonik dönem, Orta Miyosen'de Bitlis-Zagros Kenet Kuşağı boyunca Anadolu-Arap Levhası çarpışması ile başlar ve Doğu Anadolu sıkışıp yükselirken, Anadolu levhası doğrultu atım karakterli Kuzey (KAF) ve Doğu Anadolu (DAF) fayları boyunca batıya hareket etmeye başlar [24]. Bu batıya

hareketin yönünün, güneybatı yönünde değişmesiyle Batı Anadolu'da K-G yönlü gerilme rejimi gelişir. Buna bağlı olarak da D-B ve BKB-DGD doğrultulu graben fayları gelir [25],[26]. Yine Afrika Levhasının kuzeeye hareketi, Anadolu Levhasının güneybatıya hareketinin sonucu olarak Helenik (Ege) Yayı boyunca Afrika Levhası Anadolu Levhası altına dalar. Bu dalma batmayla Ege-Anadolu kıtasal kabuğu yükselir ve horst-graben sistemleri oluşur Şekil 1(A).



Şekil 1. İnceleme alanı ve çevresi genel jeolojisi. (A): Türkiye'de Neotektonik döneme ait ana yapılar ve bölgeler [24]. KAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu, DAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu, ÖDFZ: Ölü Deniz Fay Zonu, KDAFZ: Kuzey Doğu Anadolu Fay Zonu. (B): Çalışma alanı çevresinde aktif faylar [28]. (C): Çalışma alanının jeoloji haritası [29]'den değiştirilerek). (D): A-A' hattından geçen jeoloji enine kesiti.

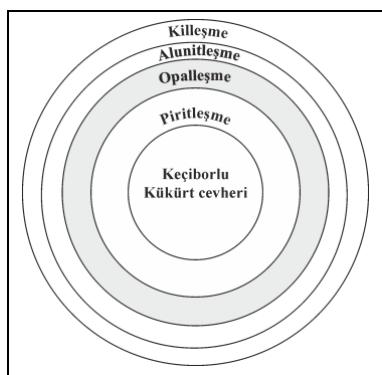
Figure 1. (A): The main structures belonging to the of the Neotectonic period in Turkey and regions [24]. NAFZ: North Anatolian Fault Zone, EAFZ: East Anatolian Fault Zone, ÖDFZ: Dead Sea Fault Zone, KDAFZ: North East Anatolian Fault Zone. (B): Active faults around the study area [28]. (C): The geology map of the study area (modified from [29]). (D): Geological cross-section passing through line A-A' of the study area.

Isparta civarındaki magmatizma Geç Miyosen'de başlayan gerilme tektoniği ile eş zamanlı olarak başlamış ve Pliyosen-Kuvaterner boyunca devam etmiştir [27]. Çalışma alanı Horst-Graben sistemiyle ilişkili olarak Dinar grabeninin kuzeydoğusunu sınırlayan, KB-GD uzanımlı Dinar aktif fayının doğusunda, Burdur grabeninin güneydoğusunu sınırlayan KD-GB uzanımlı Burdur aktif fayının kuzeyindedir. Isparta çevresindeki genç volkanizma bu aktif tektonik kuşakların kontrolünde gelişmiştir Şekil 1(B).

Çalışma alanının tabanında yerleşim yaşı Üst Kretase olan ofiyolitik melanj gözlenir. Serpantinit, dunit, serpantinleşmiş harzburjitten oluşan birim; yer yer çört, radyolarit ve pelajik kireçtaşı (Jura-Kretase yaşı Gülbahar Napi) blokları içermesinden dolayı kaotik bir yapı kazanmıştır. Melanj içinde büyük küteler ve bloklar şeklinde gözlenen rekristalize kireçtaşları (Orta Triyas-Liyas yaşı Domuzdag Napi) gri, kirli beyaz, bej renkli, masif görünümlü, bol kırık ve çatlaklıdır. Ofiyolitik Melanj üzerinde uyumsuz olarak Üst Paleosen-Eosen yaşı fliş karakterinde, yer yer kumlu kireçtaşı ve kalkarenit seviyeleri içeren, hakim litolojisi ince-orta-kalın tabakalı kumtaşı, silt taşı, kiltası ve konglomeralardan oluşan birim gözlenir. Sarımsı, yeşilimsi renkli oldukça altere olarak gözlenen riyolit, dasit, riyodasitten oluşan Pliyo-Kuvaterner yaşı asidik volkanizma kendinden yaşı birimleri keser. Bu asidik kökenli volkanizmanın son ürünleri şeklinde gözlenen silisçe zengin çözeltiler, inceleme alanında gözlenen fay boyunca etkili olmuştur. Tüm birimlerin üzerinde uyumsuz olarak gözlenen alüvyon; nehir yatakları ve ovalarda gevşek yapılı, tutturulmamış blok, çakıl, kum, çamur birikintileri şeklinde, alüvyon yelpazesesi ve eski akarsu taraça çökelleri ise akarsuların ova kenarlarından boşalmış yaptığı yerlerde gözlenir Şekil 1(C), Şekil 1(D).

3.2 Opal oluşumları

Çalışmanın konusunu oluşturan opal oluşumları, günümüzde işletilmeyen Keçiborlu kükürdü yatağı çevresinde gelişen alterasyon zonunda gözlenmektedir (Şekil 1). Alterasyon zonundaki ayırmaları en dıştan içe doğru killeşme, alunitleşme, opalleşme ve piritleşme şeklindedir. Opal oluşumları, piritleşme zonu ile alunitleşme zonu arasında kalmaktadır [30] (Şekil 2).

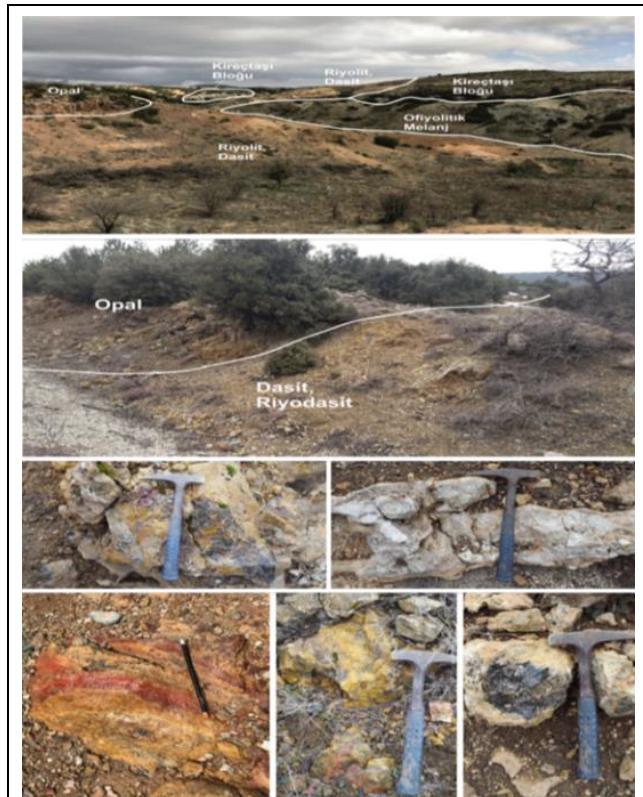


Şekil 2. İnceleme alanındaki ayırmaları gösteren tipik alterasyon zonları ([30]'dan düzenlenerek).

Figure 2. Typical alteration zones showing the weathering-weathering types in the study area (modified from [30]).

İnceleme alanında opalleri, gri, bej, sarımsı, kırmızımsı, siyahımsı gibi çeşitli renklerde görmek mümkündür. Masif yapılı, yer yer bant şeklinde gözlenen opaller, keskin kenarlı,

konkoidal kırınlı, yarı saydam, mat ve yağlımsı parlak yüzeyli opaller ise yer yer demir oksitleşmiş olarak inceleme alanında gözlenmektedir. Ayrıca bazı opaller breşik kayaç parçaları içermektedir. Pliyosen-Kuvaterner yaşı asidik kökenli volkanizmanın son ürünleri şeklinde gözlenen silisçe zengin çözeltiler, inceleme alanında gözlenen fay boyunca etkili olmuştur. Bundan dolayı bu zayıflık zonunun yakın çevresinde opal oluşumları yoğun olarak izlenir. Çalışma alanındaki farklı renklere sahip opaller ve opal oluşumları ile ilişkili jeolojik birimler Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Keçiborlu-Degirmendere Köyü ve çevresindeki farklı renklerdeki opal oluşumları ve ilişkili jeolojik birimler.

Figure 3. Opal occurrences in different colors and associated geologic units around Keçiborlu-Degirmendere village and its surroundings.

4 Laboratuvar çalışmaları

4.1 İnce kesit ve SEM analizleri

Araziden alınan opal örneklerinden ince kesit yapılarak, Olympus (BH-2) marka polarizan mikroskopta mineralojik bileşimi ve dokusal özelliklerini incelenmiştir. Mineralojik ve petrografik çalışmalarдан elde edilen sonuçlar doğrultusunda, opal örneklerinin kristal şekilleri, boyutları, mikromorfolojik özellikleri ve birbiriley olan dokusal ilişkilerini belirlemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile 9 farklı renkteki opal örneklerinin farklı büyütümleri altında SEM analizleri yapılmıştır. EK A'da opallerin el örnekleri, çift nikolde çekilmiş incekesit ve SEM analiz görüntüleri verilmiştir.

Opal örneklerinin ince kesit görüntülerinde genellikle irili ufaklı ve köşeli tamamı camsı altere kayaç parçaları, hidrotermal çözeltiler tarafından altere olmuş bir bağlayıcı içerisinde yer almaktadır (KO-1A, KO-2B, KO-4A). Bazı opal

örneklerinin demiroksitli çözeltilerin etkisi ile laminalanma kazanmış ve tamamen demiroksitleşmiş oldukları gözlenmiştir (KO-1C). Bazı opal örneklerinin de (KO-2A) ilksel kayaç dokularını kaybederek tamamen silisleetiği, KO-1D, KO3, KO-4B olarak tanımlanan opallerde ise yer yer demiroksitleşme ile killeşmenin de olduğu görülmüştür. Muhtemel hidrotermal çözeltilerin etkisi ile ağsı bir doku kazanmış olan opallerin (KO1B, KO1C) içerisinde yer yer yarı özsekilli-özsekilsiz opak mineraller de (manyetit, hematit) gözlenmektedir.

KO1A olarak tanımlanan opallerde, kuvars kristalleri (mikro Qtz) genellikle özsekilsiz, yarı özsekilli, prizmatik ve herhangi bir yönlenme göstermemekizin amorf opallerle ilişkili olarak SEM analizlerinde gözlenmektedir (Ek A). Söz konusu kuvars kristallerinin boyutu çoğunlukla 10-40 μm arasında değişmektedir. KO1B genellikle kesikli ve çatlaklı dolgusu şeklinde Opal-CT kristal yapıları ile karakterize olmaktadır. Bu mineraller genellikle kırıklı ve çatlaklı bir yapı sunmakta ve tane boyutları 100 μm 'ye kadar ulaşmaktadır. KO1C numunesinde Opal-CT kristalleri boşluklara ve çatlaklara doğru büyümüş olup, tane boyutları 2-15 μm arasında değişmektedir. Kristallerin etrafında demir oksitler laminalar şeklinde gözlenmektedir. KO4B genellikle amorf yapıdaki kuvarslardan oluşmaktadır. Kuvarslar genellikle yarı yuvarlak ve yuvarlak şekillerde olup, mikro kuvarsların boyutları 5-20 μm arasında değişmektedir. KO1D'de gözlenen kuvars kristalleri genellikle çöl gülleri [30] olarak tanımlanan yapıdadır. Söz konusu çöl gülleri birbirine girift ve sıvı kuvars kristalleri ile karakterizedir [7]. Sıvı ve lifsi çöl güllerinin ortalama tane boyutları 1-10 μm arasında değişmektedir. KO2A olarak tanımlanan Opal-CT kristalleri, yaprağımsı ve iğnemsi görünümündedir. Mikro kuvars kristallerinin boyutları 5 - 20 μm arasındadır. KO2B olarak tanımlanan opaller, yapısal olarak genellikle KO1B ile benzer özellikler sunmaktadır. Söz konusu Opal-CT kristalleri konkav kırılma yüzeyleri ile temsil edilmekte olup, amorf silika jel içerisinde gözlenen kuvarslar ise genellikle yüzey boşlukları ihtiiva etmektedir. Söz konusu bu kuvars kristallerinin ortalama tane boyutu 20-60 μm arasındadır. KO3 sınıflandırılan opaller arasında en karmaşık yapıda olan opal türüdür. Genellikle amorf kuvarslar, sıvama ve yıkama yüzeyleri şeklinde gözlenmektedir. Söz konusu bu yapı, kırışık kâğıda benzer bir yapı ile karakterize olduğu söylenebilir. Üst yüzeyleri amorf ancak köşeli bir yapı sunan Opal-CT tane boyutları genellikle, 40-80 μm arasında değişmekte olup, dalgılı yapı sunan kuvarsların tane boyutları ise genellikle 10-30 μm arasındadır. KO4A ile tanımlanan opallerde Opal-CT, amorf kürecikler ile karakterize olup, diğer bütün opallerden farklı bir mikro yapı sunmaktadır. Söz konusu kuvars kürecikleri aynı zamanda belirgin sınırları olmayan tabaklı bir yapıya da sahip olabilir. Amorf küreciklerin ortalama tane boyutları genellikle 10 - 70 μm arasında değişmektedir. KO4B rastgele bir araya gelmiş nano tanelerden oluşan kompakt yapıdaki Amorf opalden oluşmaktadır. Nano kuvars taneleri, dalgılı ve amorf yapısı ile temsil edilmektedir. Bu tip opaller lepisfer adı verilen daha büyük amorf silika nano taneciklerinin oluşturduğu yalancı küresel kümelerdir [31].

4.2 FTIR ve XRD analizleri

Fourier dönüşümlü kızılıötesi spektroskopisi (FTIR), organik veya inorganik bileşikleri kimyasal bağlar mertebesinde karakterize etmek için yerbilimlerinde kullanılan yöntemlerden bir tanesidir [32]-[34]. FTIR yöntemi, ışığın kızılıötesi dalgalarının numune üzerine düşürülmesi ve bu kızılıötesi dalgalarının yansıtma veya absorbé edilebilme yeteneklerinin farklı dalga boyları ile ölçülmesi tekniğine

dayanmaktadır. Bu çalışmada, daha önce 9 farklı sınıfda değerlendirilen opal örneklerinin (EK B) FTIR profillerinin çıkarılması ve farklı dalga boylarında hangi mineral bağlarının karakterize olduğu araştırılmıştır. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, bütün opal örneklerinde, 471-472 cm^{-1} dalga boyları ile karakterize edilen O-Si-O bağları kuvarsın bir polimorfu olan tridimit işaret etmektedir [5],[35]-[38]. 787-1100 cm^{-1} dalga boylarında asimetrik ve simetrik Si-O-Si bağları (KO1B ve KO1C gibi) su içeren amorf kuvarslarla işaret ettiği düşünülmektedir [39]-[42]. 692-693 cm^{-1} dalga boyları ile temsil edilen kil mineralleri [43], KO2A ve KO4B örneklerinde gözlenmiştir. Opal örneklerinde demir içeren mineralleri (hematit, manyetit gibi) temsil edebilen 1653-1890 cm^{-1} dalga boyları KO1A, KO1B, KO2B opallerinde gözlenenbilir. Benzer dalga boylarındaki demir içeren mineraller [44] tarafından da belirlenmiştir. 2366-2928 cm^{-1} dalga boyları opallerdeki muhtemel organik yüzey kirliliklerine işaret edebilir. 3448-3482 cm^{-1} dalga boylarındaki montmorillonit gibi kil mineralleri [45], KO1A, KO2A, KO3 opallerinde izlenmektedir (EK B). XRD profillerinden elde edilen analiz sonuçlarına göre, bu çalışmada kullanılan opal örneklerinde, $2\theta=20.51-21.62^\circ$ ile temsil edilen Tridimit mineralinin karakteristik pikleri (Opal T, $d=4.107-4.325\text{\AA}$) hesaplanmıştır. Tridimit mineralinin varlığını ortaya koyan benzer pikler, [46] tarafından da ortaya konulmuştur. Tridimit minerali hâkim olan opaller (Opal T), KO1B, KO1D ve KO2A olarak tanımlanabilir. Tridimit ve kristobalit minerallerinin hâkim olduğu (α -tridimit> α -kristobalit) KO1C ve KO2B opallerinde kristobalit minerali $2\theta=21.48^\circ$ ($d=4.133\text{\AA}$) olarak belirlenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre Tablo 1'de XRD piklerinde sadece kuvars mineralleri olarak tanımlanan α -Tridimit (T) ve α -Kristobalit (C) yüzdesi Tablo 1'de verilmiştir. Araştırmada kullanılan opal örneklerinin C/T oranları %26.582 ile %69.491 arasında değişmektedir (Tablo 1). C/T oranlarına göre söz konusu opaller Caucia ve diğ. [47]'ne göre çoğunlukla Opal CT olarak tanımlanmaktadır. C/T oranlarının istatistiksel değişimi ise Şekil 4'te verilmiştir.

Şekil 4'e göre, sınırlı sayıda örnek kullanılmasına rağmen (9 örnek), örneklerin C/T oranları normal dağılıma uymakta ve %95 güven aralığında C/T 13.12 ile 69.68 arasında değişmektedir. Normal dağılım fonksiyonuna göre ortalama C/T oranı 41.40 olarak belirlenmiştir. Kutu diyagramına göre ise, C/T %75 güven aralığında 29.03 ile 50.79 arasındadır.

4.3 Jeokimyasal analizler

Majör, minör ve nadir toprak elementlerin jeokimyasal özellikleri, mineralin oluşum ortamı ve kökeni hakkında bilgi vermektedir [48]. Jeokimyasal analiz sonuçlarına göre, opal örneklerinin SiO_2 içerikleri %85.45-96.69 arasında değişmektedir. Al_2O_3 miktarı göreceli olarak düşüktür (%0.16-0.39). Fe_2O_3 , CaO ve Cr_2O_3 miktarları ise sırasıyla %0.21-4.17, %0.05-1.40, %0.003-1.41 arasında değişmektedir (Tablo 2). KO1A numaralı örnek, jeokimyasal özellikler açısından yüksek MnO ve Fe_2O_3 içerikleri bakımından belirgin şekilde diğer opal örneklerinden ayrılmaktadır.

Ayrıca kızdırma kaybı (LOI) değerleri dikkate alındığında ise, opallerin hidrotermal alterasyonlardan farklı derecelerde veya sürelerde etkilendiği sonucuna varılabilir. Zira, ayırmabozunmanın önemli göstergelerinden bir tanesi olan LOI değerinin değişkenliği, önemli bir sayısal büyülüklük olarak kaya bozunması çalışmalarında kullanılmaktadır [49]. Bu açıdan, KO1A, KO1B ve KO2B benzer LOI değerlerine sahiptir. En düşük LOI değeri ise KO2A opallerinde tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 1. Bu çalışmadaki opallerin α -tridimit ve α -kristobalit yüzdeleri.

Table 1. Percentages of α -tridymite and α -cristobalite of opals in this study.

Numune	Tridimit, T (%)	Kristobalit, C (%)	C/T (%)	d (Å)	Tanımlama [47]
KO1A	77	23	29.870	4.133-4.325	Opal CT
KO1B	70	30	42.857	4.137-4.312	Opal CT
KO1C	59	41	69.491	3.862-4.137	Opal C
KO1D	74	26	35.135	4.056-4.312	Opal CT
KO2A	79	21	26.582	4.137-4.325	Opal CT
KO2B	78	22	28.205	4.027-4.312	Opal CT
KO3	70	30	42.857	4.070-4.375	Opal CT
KO4A	72	28	38.888	4.066-4.313	Opal CT
KO4B	63	37	58.730	4.317-4.375	Opal C

Tablo 2. Çalışma alanındaki opal örneklerinin majör oksit, İz ve Nadir toprak element değerleri.

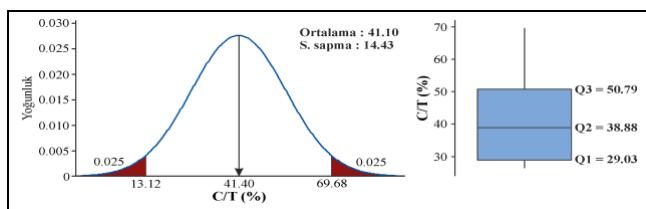
Table 2. Major oxide, trace, and rare earth element values of the opal samples in the study area.

Majör oksit (%)	KO1A	KO1B	KO1C	KO1D	KO2A	KO2B	KO3	KO4A	KO4B
	Kahverengi	Koyu Kahverengi -Siyah	Kırmızı	Açık Sarı	Gri-Beyaz	Bal Rengi	Sarımsı	Kirli Beyaz	Açık Gri
SiO ₂	85.45	91.4	90.87	92.28	96.69	90.09	94.99	93.28	94.83
Al ₂ O ₃	0.33	0.29	0.30	0.31	0.24	0.31	0.16	0.39	0.16
Fe ₂ O ₃	4.17	1.13	3.28	1.26	0.21	0.99	0.58	0.34	0.24
MgO	0.19	0.14	0.15	0.13	0.01	0.20	0.07	0.13	0.02
CaO	1.40	0.26	0.11	0.10	0.06	0.05	0.05	0.07	0.07
Na ₂ O	0.02	0.03	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K ₂ O	0.10	0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01	<0.01
TiO ₂	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.18	<0.01	<0.01	<0.01	0.95
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
MnO	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr ₂ O ₃	0.297	0.301	0.674	0.532	0.003	1.410	0.483	0.417	0.076
LOI	7.80	6.30	4.50	5.30	2.50	6.90	3.70	5.30	3.60
Toplam	99.98	99.99	99.97	100	100.01	99.99	100.01	100	99.99
İz Element (ppm ve Au (ppb))									
Ba	57	13	17	4	99	4	2	12	19
Sc	2	2	2	<1	<1	1	<1	1	2
Be	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Co	32	70.1	8.6	6.6	0.3	16.7	6.7	5.8	1.1
Cs	0.5	0.9	0.2	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.2
Ga	1.5	1.3	11	3.7	<0.5	<0.5	<0.5	0.5	0.8
Hf	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.3	<0.1	<0.1	0.2	3.4
Nb	0.6	0.5	0.5	0.4	6.4	0.3	0.1	0.2	10
Rb	1.1	0.7	0.2	0.3	0.7	0.4	0.2	0.8	0.3
Sn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sr	48.1	6.5	71	21.9	13.6	2.2	1.9	3.9	8.2
Ta	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.6
Th	<0.2	<0.2	1.6	0.5	2.3	<0.2	<0.2	<0.2	1.3
U	0.2	0.2	0.8	0.5	1.3	0.3	0.1	0.7	1.6
V	22	<8	54	23	<8	32	<8	17	19
W	<0.5	<0.5	0.8	0.5	2.9	<0.5	<0.5	<0.5	1.1
Zr	2.7	3.5	6.6	3.9	85.8	3.1	1	6.7	131.7
Y	0.7	0.2	0.4	0.3	4.3	<0.1	<0.1	<0.1	4.1
Mo	1.4	0.1	0.7	0.3	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1
Cu	56.6	81.8	74.3	26.4	4.7	4.4	3.1	2.6	3.4
Pb	9.8	2.1	10.8	4.8	1.6	1.3	0.8	0.9	1.5
Zn	16	2	4	3	<1	<1	1	1	<1
Ni	203.4	858.4	53.5	47.7	0.9	3.2	8.9	4.5	0.9
As	1.2	<0.5	1.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Bi	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au	2.4	3.2	1.8	2.6	1.7	1.5	2.2	1.1	14.4
Hg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Se	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

Tablo 2. Devamı.

Table 2. Continued.

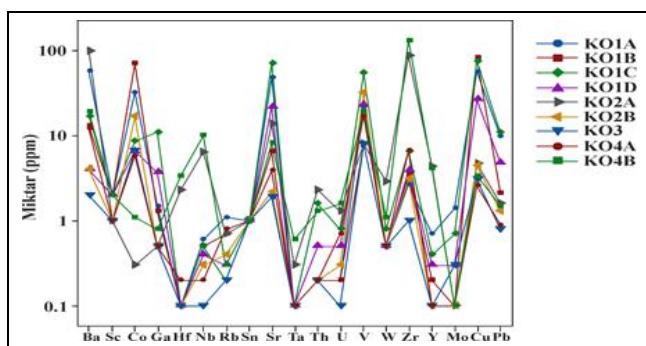
Nadir Toprak Element (ppm)	KO1A	KO1B	KO1C	KO1D	KO2A	KO2B	KO3	KO4A	KO4B
	Kahverengi	Koyu Kahverengi -Siyah	Kırmızı	Açık Sarı	Gri-Beyaz	Bal Rengi	Sarımsı	Kirli Beyaz	Açık Gri
La	0.30	0.20	7.10	1.70	0.60	0.20	0.10	0.20	3.10
Ce	0.40	0.20	8.3	1.60	1.00	<0.1	<0.1	0.2	5.50
Pr	0.04	<0.02	0.60	0.07	0.11	<0.02	<0.02	<0.02	0.55
Nd	<0.3	<0.3	1.4	<0.3	0.6	<0.3	<0.3	<0.3	1.80
Sm	<0.05	<0.05	0.09	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	0.34
Eu	0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	0.07
Gd	0.16	<0.05	0.14	0.11	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	0.45
Tb	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.08
Dy	0.15	<0.05	0.07	0.08	0.48	<0.05	<0.05	<0.05	0.5
Ho	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	0.16	<0.02	<0.02	<0.02	0.16
Er	0.07	<0.03	0.04	0.04	0.64	<0.03	<0.03	<0.03	0.51
Tm	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	0.08
Yb	0.1	<0.05	0.05	<0.05	0.89	<0.05	<0.05	<0.05	0.57
Lu	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.15	<0.01	<0.01	<0.01	0.09



Şekil 4. Opallerin C/T (%) oranının istatistiksel dağılımı.

Figure 4. Statistical distribution of the C/T (%) ratios for the opals.

Diğer taraftan [31] ve [50] CT opallerde gözlenen farklı kimyasal özelliklerin sebebini, opallerin oluşumu esnasında etkili olan hidrotermal çözeltideki yüksek katyon konsantrasyona bağlı olabileceğini ileri sürmektedir. Bu nedenle, opal oluşumu ve sonrasında gelişen farklı kristal büyümeye oranları ve yapısal çeşitlilik (Şekil 4), opallerin eş zamanlı oluşmadığına, birden çok tektonik faaliyetler etkisi altında olabileceği veya farklı hidrotermal çözeltilerin etkisi altında olabileceği işaret edebilir. Opallerin bazı nadir toprak elementlerindeki değişimler ise Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Opallere ait element bollukları.

Figure 5. Elemental abundances of the opals.

Buna göre opallere renk sağlayan pigment oluşturucu elementler bu çalışmada ortalama değerler olarak, V=20 ppm, Cr=3187 ppm, Mn=178 ppm, Fe=10536 ppm, Co=16 ppm, Ni=131 ppm ve Cu=29 ppm olarak belirlenmiştir. Opallere renk

veren söz konusu bu elementlerin toplam ortalama değerleri ise bu çalışmada 16375 ppm olarak belirlenmiştir.

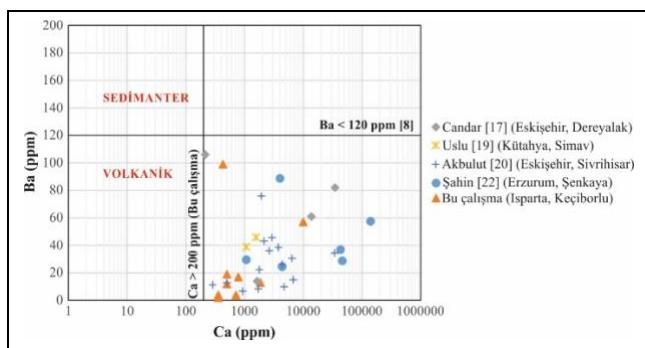
Bununla birlikte açık renkli opallerde (KO2A, KO4A, KO4B) Fe, Ni ve Co, Cr miktarları diğer opallere göre en düşükken, Ti miktarı yüksektir. Co ve Ni elementleri KO1A ve KO1B opalleri diğer opallere göre daha yüksek değerlerine sahiptir. KO1C ve KO2A opallerinde ise Zr değerleri diğer opallerinkinden belirgin şekilde farklı olduğu görülmektedir. Söz konusu Zr değişiklikleri tridimit içeriği nispeten yüksek olan opaller ile ilişkilidir [51]. Ancak söz konusu bu iki opalin (KO1C ve KO2A) C/T oranları birbirinden farklıdır. Bu sebepten C/T oranları ile NTE elementinin ilişkili olduğunu belirlenmesi opal ile ilgili ileride yapılacak çalışmalar için faydalı olabilir. Farklı C/T oranlarına sahip opallerin bazı NTE elementleri ile olan korelasyonları araştırıldığında, C/T oranı ile en iyi korelasyonu ($R=0.679$) Ga elementi sağlamıştır. Bu açıdan bakıldığından, kristobalit oranı yüksek olan opallerde (örneğin KO1C), Ga miktarı ($Ga=11$ ppm) diğer opallere nispeten daha yüksektir. Ancak bu ilksel bulgunun örnek sayısı artırılarak daha ayrıntılı bir şekilde araştırılması gerekmektedir.

5 Tartışma ve sonuçlar

Bu çalışmada Keçiborlu (Isparta) bölgesindeki opallerin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri ortaya konmuştur. Saha çalışmalarında, opaller genellikle riyodasit, dasit ve tüfler içerisinde gözlenmekte olup, renk ve dokusal özellikler açısından dokuz sınıfta değerlendirilmiştir. Keçiborlu kükürt yatağı çevresinde gelişen söz konusu opal oluşumları, gri, beyaz, sarımsı, kırmızımsı, siyahımsı tonlarda gözlenmekte olup (EK A), asidik kökenli bir volkanizmanın son ürünleri olarak tanımlanabilir. Opallerin sahip oldukları renk serisi, petrografik özellikleri, kuvars polimorflarının varlığı magmatik kökenli oluşumu işaret eder. Ayrıca çalışma alanında gözlenen opaller ile Türkiye'deki bazı opallerin oluşum kökeni açısından Ca-Ba diyagramı Şekil 6'da verilmiştir.

Şekil 6'ya göre, opallerin Ba element içeriğinin Gaillou ve diğ. [8] tarafından önerilen $Ba < 120$ ppm bulgusu ile uyum içerisinde olması, Ca element içeriğinin de Türkiye'deki opaller ile benzerlik göstermesi ($Ca > 200$) çalışmanın konusu olan opallerin mağmatik kökenli oluşum olduklarını destekler.

Ayrıca Caucia ve diğ. [47] tarafından önerilen yarı niceliksel sınıflamaya göre, çalışılan opallerin çoğunun Opal-CT ve bir kısmında Opal C türünde olduğu tespit edilmiştir. Jeokimyasal çalışmalar dikkate alındığında (Tablo 2, Şekil 5), incelenen opallerin hidrotermal alterasyonlar ile ilişkili olabileceği gerek LOI değerlerinin dikkate değer değişimi, gerekse de C/T oranı ile Ga arasındaki nispi ilişki ile açıklanabilir. Ancak sınırlı sayıdaki örnekleme dikkate alındığında, daha detaylı araştırmaların yapılması önerilmektedir. Çalışmada söz konusu opallerin muazzam renk çeşitliliği ve çoğu opalin mikro çatlak sergilememesi sebepleri ile süstaşı olarak kullanılabilirliği uygundur. Opallerin sahadaki varlığı, hidrotermal alterasyon ile ilişkilendirilebilir. Jeolojik formasyonların ayırtlanmasında opallerin kullanılabilirliğinin de detaylı çalışmalar ile ortaya konması önerilmektedir.



Şekil 6. Türkiye'deki bazı opallerin oluşum kökenleri.

Figure 6. Origins of some opals in Turkey.

6 Discussion and conclusions

In this study, the geological, mineralogical, and geochemical properties of the opals in the Keçiborlu (Isparta) region were introduced. During the field studies, opals are generally observed in rhyodacite, dacite, and tuffs, and they were considered as nine subgroups in terms of color and textural features. Opal occurrences developed around the Keçiborlu sulfur deposit are observed as gray, beige, yellowish, reddish, and blackish in color (Appendix A), and they can be declared the final product of an acidic volcanism. The color series of opals, their petrographic features, and the presence of quartz polymorphs indicate that the investigated opals is associated with a magmatic origin. In addition, the Ca-Ba diagram in terms of the origin of the opals observed in the study area and other opals in Turkey is given in Figure 6. According to Figure 6, the Ba contents of the opals is in agreement with the finding of Ba <120 ppm, which was suggested by Gaillou et al.[8]. In addition, the Ca contents of the opals can also attributed to the fact that the opals has an association with a magmatic origin. Similar Ca>200 contents were also reported by several researchers from Turkey for the opals associated with magmatic origin. In addition, according to the semiquantitative classification of opals suggested by Caucia et al. [47], most of the investigated opals were found to be Opal-CT, and some of them were Opal-C. When considering the geochemical examinations (Table 2, Figure 5), Opals may be associated with hydrothermal alteration. This can be explained by both the remarkable variation of the LOI values and the relative relationship between the C/T ratio and Ga. However, considering the limited number of samples, more detailed studies are recommended. In the study, the use of these opals as gemstones is appropriate due to the enormous color variety and the fact that most opals

do not exhibit microcracks. The presence of opals in the field can be related to the hydrothermal alteration. It is suggested that the usability of opals in the differentiation of geological formations should be revealed with further studies.

7 Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki desteklerinden dolayı TÜBİTAK 2209/A Üniversite Öğrencileri Yurtçi Araştırma Projeleri Destek Programı'na ayrıca makaleyi değerlendiren hakemlere teşekkürlerimizi sunarız.

8 Yazar katkı beyanı

Ebru BAŞPINAR TUNCAY araştırmanın hipotezini oluşturarak sonuçlara ulaşılmasını sağlayacak yöntemleri tasarlamış, arazi çalışmaları ve makale yazım işlemlerini gerçekleştirmiştir. Ekin KÖKEN, makale yazımı, teknik çizimler, laboratuvar sonuçları tartışılmış ve yorumlanması konularında görev almıştır. Mustafa KUŞCU hipotezin oluşturulmasında katkı koymuş ve arazi çalışmaları yapmıştır. Oya CENGİZ, Fatih AYDEMİR, Rahmen RAİMOV ise arazi çalışmaları konularında katkı vermiştir.

9 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

10 Kaynaklar

- [1] Schuman W. *Gemstones of the World*. New York, USA, Sterling Publishing Company Inc, 2009.
- [2] Hazen RM, John MF. "Mineral evolution: mineralogy in the fourth dimension". *Elements*, 6(1), 9-12, 2010.
- [3] Sarız K, Nuhoğlu İ. *Endüstriyel Hammaddeler Yatakları ve Madenciliği*. Eskişehir, Türkiye, Anadolu Üniversitesi 1992.
- [4] Austin GT. "Gemstones: An overview of production of specific US gemstones". General Interest Publication, USA USGS Unnumbered Series Report 1995.
- [5] Jones JT, Segnit ER. "The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases". *Journal of the Geological Society of Australia*, 18(1), 57-68, 1971.
- [6] Smallwood AG, Thomas PS, Ray AS. "Characterisation of the dehydration of Australian sedimentary and volcanic precious opal by thermal methods". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1), 91-95, 2008.
- [7] Flörke OW, Hollmann R, Von Rad U, Rösch H. "Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58(3), 235-242, 1976.
- [8] Gaillou E, Delaunay A, Rondeau B, Bouhnik-le-Coz M, Fritsch E, Cornen G, Monnier C. "The geochemistry of gem opals as evidence of their origin". *Ore Geology Reviews*, 34(1-2), 113-126, 2008.
- [9] Temur Y. Karamanca-Hisarcık (Kütahya) ve Taşokçular (Demirci-Manisa) Civarındaki Opal Oluşumlarının Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 2015.
- [10] Glizozzo E. "Variations on the Silica Theme: Classification and Provenance From Pliny to Current Supplies". European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland Notes Mineral, Twickenham, UK, 20, 2019.

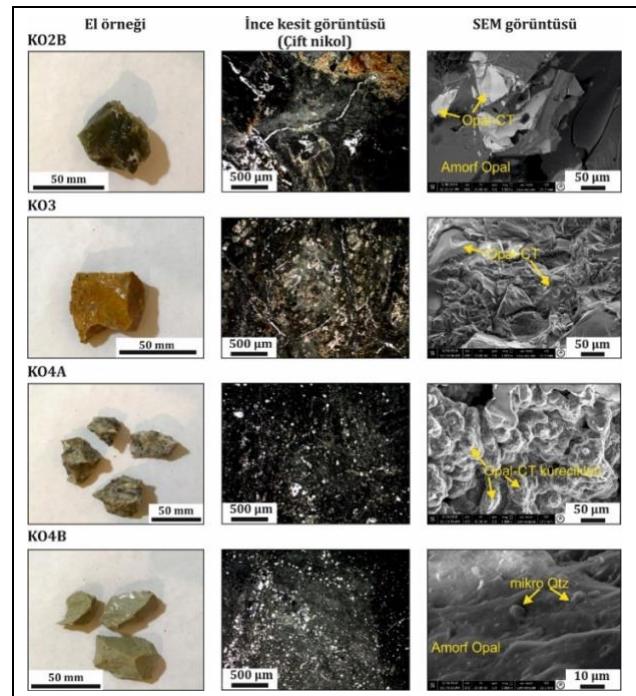
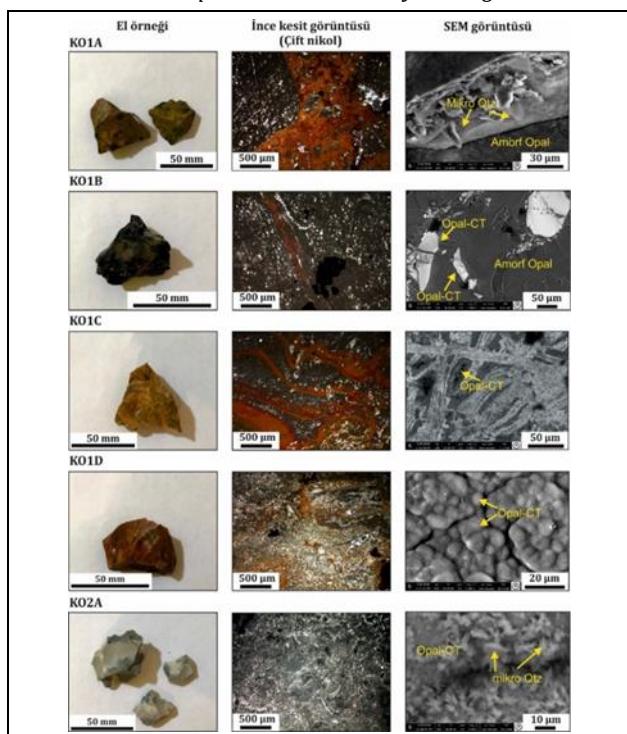
- [11] Karakaya Çelik M, Karakaya N. *Sistematischer Mineralogie*. Birinci Baskı. Konya, Türkiye, Bizim Büro Basımevi, 1998.
- [12] Landmesser M. "Mobility by Metastability: Silica Transport and Accumulation at Low-Temperatures". *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 55(3), 149-176, 1995.
- [13] Horton D. "Australian sedimentary opal: why is Australia unique". *The Australian Gemmologist*, 21(8), 287-294, 2002.
- [14] Vieil M, Çavuşoğlu İ, Celep O, Alp I, Yılmaz AO. "Opal ve genel özellikler". 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 13-14 Mayıs 2004.
- [15] Hatipoğlu M, Bozkurt R. "Süstaşı kalitesindeki Bayat (Afyon) Dendritli (Moss) opalinin mineralojik, gemolojik ve ekonomik incelemesi". May Conference: III. Marble Symposium (MERSEM), Afyonkarahisar, Türkiye, 3-5 Mayıs 2001.
- [16] Ercan T, Günay E, Savaşçın MY. "Simav ve çevresindeki Senozoyik yaşı volkanizmanın bölgесel yorumlanması." *Maden Tektik Arama Dergisi*, 97(98), 86-101, 1982.
- [17] Candar Tekbaş M. Batı ve Orta Anadolu'dan Bazı Potansiyel Gemolojik Örnekler ve Jeolojik Konumları Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 2007.
- [18] Hatipoğlu M. "Moganite and quartz inclusions in the nano-structured Anatolian fire opals from Turkey". *Journal of African Earth Sciences*, 54(1-2), 1-21, 2009.
- [19] Uslu GŞ. Simav (Kütahya) Bölgesindeki ateş opali oluşumlarının mineralojik-petrografik özellikleri ve gemolojik kullanım alanları. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 2011.
- [20] Akbulut E. Eskişehir-Sivrihisar Civarındaki Opal Oluşumlarının Jeolojik, Jeokimyasal Ve Gemolojik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [21] Çalık A, Arzoğulları U. "Occurrence of dendritic agate from Dereyälak village (Eskişehir)-NW of Turkey and its relationship to sepiolite nodules in the region". *Journal of African Earth Sciences*, 97, 99-108, 2014.
- [22] Şahin F. Yeşil opalin gemolojik özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2017.
- [23] Yanık G, Hatipoğlu M, Kibici Y, Demirkilek M, Özkul C. "The occurrence and genetical interpretation of the opal deposit around the Gevrekseydi (Seyitömer/Kütahya-Turkey)". *Proceedings of 9th International Industrial Minerals Symposium*, İzmir, Turkey, 14-15 May 2015.
- [24] Şengör AMC. "Principles of the neo-tectonics of Turkey". *Geological Society of Turkey*, 40, 141-175, 1980.
- [25] Barka A. "The Isparta Angle: its importance in the neotectonics of the eastern mediterranean region". *International Earth Sciences Colloquium on the Aegean Region (IESCA)*, Izmir, Turkey, 9-14 October, 1995.
- [26] Richardson-Bunbury JM. "The Kula volcanic field, western Turkey: the development of a Holocene alkali basalt province and the adjacent normal-faulting graben". *Geological Magazine*, 133(3), 275-283, 1996.
- [27] Elitok Ö, Özgür N, Yılmaz K. "Gölcük volkanizmasının (Isparta) Jeolojik Evrimi, GB Türkiye". Isparta, Türkiye, Süleyman Demirel Üniversitesi, TÜBİTAK Araştırma Projesi, Final Raporu, 2008.
- [28] Emre Ö, Duman TY, Özalp S, Elmacı H, Olgun Ş, Şaroğlu F. "Açıklamalı Türkiye Diri Fay Haritası". Ankara, Türkiye, Maden Tektik ve Arama Genel Müdürlüğü, Özel Yayın Serisi-30, 2013.
- [29] Şenel M. "1/100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi, Isparta J10 (M24) paftası". Ankara, Türkiye, Maden Tektik ve Arama Genel Müdürlüğü, 3, 1997.
- [30] Güneş AN. Keçiborlu Kükürt Yatakları Çevresindeki Hidrotermal Alterasyon. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 1993.
- [31] Gaillou E, Fritsch E, Aguilar-Reyes B, Rondeau B, Post J, Barreau A, Ostrovskiy M. "Common gem opal: An investigation of micro-to nano-structure". *American Mineralogist*, 93(11-12), 1865-1873, 2008.
- [32] Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Principles of Instrumental Analysis*. 5th ed. Philadelphia, USA, Saunders College Publishing, 1998.
- [33] Saikia BJ, Parthasarathy G, Sarmah NC. "Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks". *Bulletin of Materials Science*, 31(5), 775-779, 2008.
- [34] Ono D, Bamba T, Oku Y, Yonetani T, Fukusaki E. "Application of fourier transform near-infrared spectroscopy to optimization of green tea steaming process conditions". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 112(3), 247-251, 2011.
- [35] Farmer VC. *Infrared Spectra of Minerals*. London, UK, Mineralogical Society, 1974.
- [36] Webb JA, Finlayson BL. "Incorporation of Al, Mg and water in opal-A; evidence from speleothems". *American Mineralogist*, 72(11-12), 1204-1210, 1987.
- [37] Smallwood AG, Thomas PS, Ray AS. "Characterisation of sedimentary opals by Fourier transform Raman spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(13), 2341-2345, 1997.
- [38] Akbulut İK, Başbüyük Z, Gürbüz M, Önal AÖ, İşler F. "Yamadağ volkanitleri (Arguvan-Malatya) içerisinde silisli süstaşı oluşumları mineralojik, jeokimyasal, gemolojik özellikleri ve ekonomik önemleri". *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(1), 211-219, 2018.
- [39] Zarubin DP. "The two-component bands at about 4500 and 800 cm⁻¹ in infrared spectra of hydroxyl-containing silicas. Interpretation in terms of Fermi resonance". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 286(1-2), 80-88, 2001.
- [40] Awazu K, Kawazoe H. "Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO₂ materials: a family member of active centers in radio, photo, and chemical responses". *Journal of Applied Physics*, 94(10), 6243-6262, 2003.
- [41] Brajkovic A, Rolandi V, Vignola P, Grizzetti R. "Blue and pink opals from Acari, Peru-their optical, structural and spectroscopic features". *The Australian Gemmologist*, 23(1), 3-15, 2007.
- [42] Adamo I, Ghisoli C, Caucia F. "A contribution to the study of FTIR spectra of opals". *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 187(1), 63-68, 2010.
- [43] Van Der Marel HW, Beutelspacher H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*. 1st ed. Amsterdam, Netherlands, Elsevier Publishing Company, 1976.

- [44] Johnson, Abigail M. Mineral Identification and Preliminary Mapping of Organic Compounds in Serpentinite-Related Lithologies Using μ FTIR. MSc Thesis, University of Rhode Island, South Kingstown, USA, 2017.
- [45] Ravisankar R. "Application of spectroscopic techniques for the identification of minerals from beach rocks of Tamilnadu". *EARFAM*, 19, 272-276, 2009.
- [46] Graetsch H, Topalović-Dierdorf I. "29Si MAS NMR spectrum and superstructure of modulated tridymite L3-TO (MX-1)". *European Journal of Mineralogy*, 8(1), 103-114, 1996.
- [47] Caucia F, Marinoni L, Ghisoli C, Leone A. "Gemological, physical and chemical properties of prase opals from Hanety Hill (Tanzania)". *Periodico di Mineralogia*, 85(1), 41-50, 2016.
- [48] Öksüz, N, Kocak I. "Geochemical evidence for the genesis of the Sarical-Yavu hematite mineralizations (Sivas, Central Turkey)". *Arabian Journal of Geosciences*, 9(6), 479, 2016.
- [49] Haraguchi S, Ishizuka H, Ishii T, Fujioka K, Yuasa M, Shibasaki H. "Low-and high-temperature alterations of volcanic rocks in the northwestern Philippines sea, and association with volcanic settings". *Island Arc*, 23(4), 324-343, 2014.
- [50] Sunagawa I. *Crystals: Growth, Morphology, and Perfection*. 1st ed. Cambridge, England, Cambridge University Press, 2005.
- [51] Mitchell RS, Tufts S. "Wood opal-A tridymite-like mineral". *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 58(7-8), 717-720, 1973.

Ek A

Ek A: Opal örnekleri, çift nikolde çekilmiş incekesit ve SEM analiz görüntüleri.

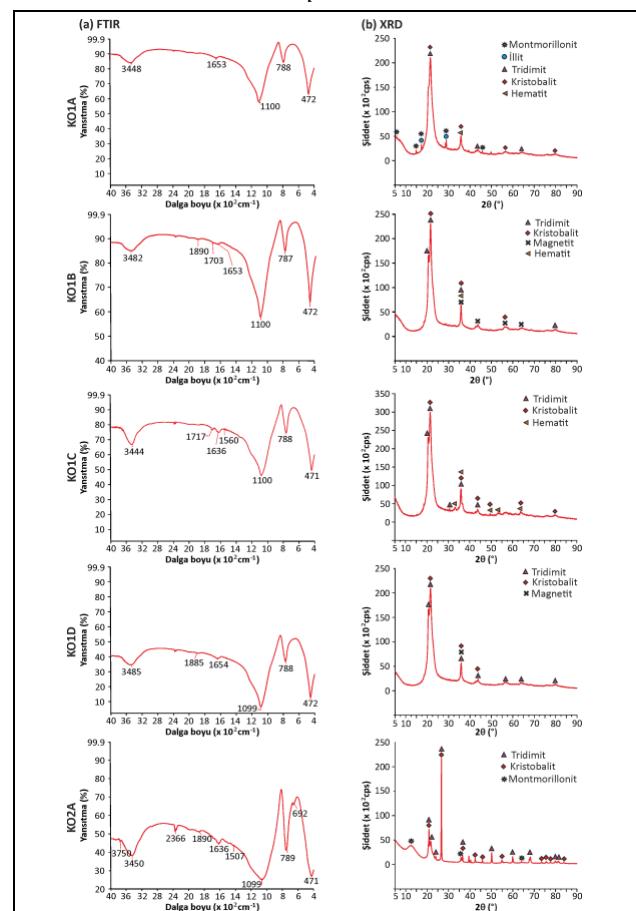
Appendix A: Samples of opal, photomicrographs, taken under crossed polars and SEM analysis images.



EK B

Ek B: Opallerin temsili. (a): FTIR ve (b): XRD profilleri.

Appendix B: Representative. (a): FTIR and (b): XRD profiles of opals.



Ek B: Devam ediyor.

Appendix B: Continued.

