



Şile bölgesi (İstanbul) Üst Kretase volkaniklerinde mordenit türü zeolit oluşumu

Mordenite type zeolite occurrence in the Upper Cretaceous volcanics of Şile region, İstanbul

Fahri ESENLİ
Bektaş UZ
Işık KUMBASAR

İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 80626 Maslak, İstanbul
İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 80626 Maslak, İstanbul
İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 80626 Maslak, İstanbul

Öz

Şile Bölgesinde geniş alanlarda yüzeylenen Üst Kretase yaşlı, andezit, dasit karakterli volkaniklerde mordenit tipte zeolitik ayrışım ürünü saptanmıştır. Mordenitçe zengin örneklerde belirgin bir silisleşme (kuvars ve opal - CT) ve çok düşük oranlarda killeşme (smektit ve illit) görülürken mordenit saptanmayan örneklerde önemli oranda killeşme mevcuttur. Bu ayrışmalar çahısal kesimlerde ve boşluklarda gelişmişlerdir. Ayrıca, yine boşluklarda ve daha çok fenokristallerde kloritleşme, karbonatlaşma, kaolinleşme ve serisitleşme tipte ayrışmalar belirlenmiştir. Mordenit kristalleri prizin atik görünümünde, yaklaşık 40x80 µm boyutlarda, altıgen enine kesitlerinde ise 10 ile 40 µm (im aralığında değişen kalınlıklardadır. Birim hücre kimyasal bileşimleri ortalama olarak $Ca_{45} (Al_{13}Si_{36}O_{96}) \cdot 11 H_2O$ formülü ile ifade edilir. Mordenitler üzerinde yapılan diferansiyel termal ve termogravimetrik analizler sonucunda 110°C ve 560°C'lerde endotermik tepkimeler saptanmış ve 950°C sınırına dek toplam %11 ağırlık kaybına uğradıkları anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Şile Bölgesi, Volkaniklerde zeolitleşme, Mordenit

Abstract

Mordenite type zeolitic alteration was identified in the Upper Cretaceous andesitic, dasitic rocks in Şile region, İstanbul. Silicification (quartz and opal-CT) and low degree clay alteration (smectite and illite) were recognized in mordenite - rich samples, while high degree clay alteration was determined in the samples which do not contain any mordenite mineralization. These alteration products have been developed in glassy components and also fill cavities and fissures of volcanic rocks. Besides, carbonate, chlorite and kaolinite type alterations were also identified in lioles and in pltenocryls. Mordenite crystals display thick tabular or prismatic morphology, 40x80 µm long. Hexagonal cross sections of the crystals have thicknesses changing in orders of 10 - 40 µm. The average chemical composition of the mordenite crystals can be expressed by the chemical formula of $Ca_j (Al_{13}Si_{36}O_{96}) \cdot 11 H_2O$. DTA curves of mordenites show endotherms at 110 °C and 560 °C. According to the TGA curves of mordenites the total amount of weight loss below 950 °C is about 11%.

Key Words: Şile region, Zeolitization in volcanics, Mordenite.

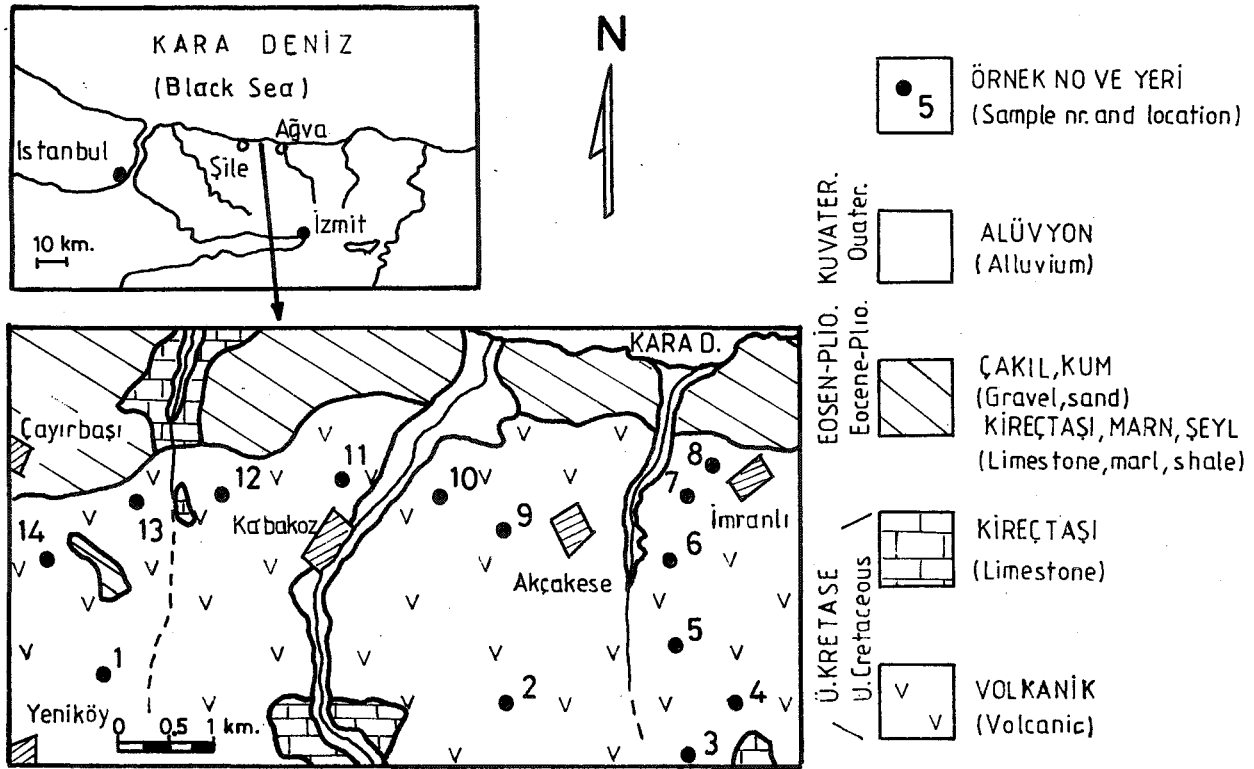
GİRİŞ

Şile Bölgesinde yapılmış jeolojik çalışmalarda (Baykal, 1943; Okay, 1948; Baykal ve Önal, 1979) Paleozoyik'den günümüze dek çeşitli çökel grupları ve magmatikler ayırtlanmıştır. Bu araştırmacılar Baykal ve Önal (1979), Paleozoyik yaşlı kireçtaşları ve düşük dereceli metaklastitleri, Mesozoyik yaşlı konglomera, kumtaşı, kireçtaşı ve marnları ve Senozoyik yaşlı marn, kumtaşı, şeyi ile kil - kum - çakıltaşı ve alüvyon ile kumul çökellerinden oluşan bir istif tanımlamışlar, volkanikler kapsamında ise Paleozoyik yaşlı trakiandezitleri ve Üst Kretase yaşlı andezitleri ayırtlamışlardır.

Bölgedeki volkaniklerde zeolitleşme ile ilgili ilk not Okay (1948) tarafından açıklanan, bazaltlar içerisindeki analsim oluşumu ile ilgilidir. Geniş bir alanda, killeşmeyi ayrıntılı olarak inceleyen Yenyol (1984)'da volkaniklerde killeşme, serisitleşme, kloritleşme ve karbonatlaşmanın yanısıra zeolitleşmeyi de bildirmiştir.

Çalışmacı, volkaniklerdeki kil oluşumunun Üst Kretase - Neojen zaman aralığında meydana gelmiş olacağını ve bunu ana kayanın dokusu ile mineral bileşiminin etkilediğini, kaolinleşme ile mika-kil karışık katman oluşumları arasındaki tercihin yıkanmanın çokluğu ve azlığı ile ilgili olup, yıkanmış zonlarda feldispatlardan itibaren kaolinleşmenin hakim olduğu, zayıf drenaj zonlarında ise K'ca zengin karışık katmanların hakim olduğunu belirtir.

Bu çalışmada Üst Kretase yaşlı volkanikler içerisinde saptanan mordenit bildirilmektedir. Örneklemeye yapılan alan (Şekil 1), Şile ve Ağva arasında Çayırbaşı, Kabakoz, Akçakese, İmranlı, Yeniköy ve Karabeyli - Manşer Mahallesi yerleşim birimlerini kapsar. Mordenitçe zengin örnekler Akçakese yakın çevresi, Akçakese - Kabakoz arası ve İmranlı'nın hemen güneyindeki mostralara aittirler. Kabakoz'un batısından derlenen örneklerde ise ana alterasyon ürünü olarak kil mineralleri saptanmıştır.



Şekil I. Çalışma alanının yer buldum ve jeoloji haritası (Baykal ve Önal, 1979'dan kısmen basitleştirilerek) ve örnekleme noktaları.

Çalışmalar sonucunda mordenitin morfolojik, ısı ve kimyasal tanımlaması yapılmış, birim hücre kimyası ve X-ışınları difraksiyon verilerinden hareketle grup tipleri karşılaştırılmıştır.

Esasen, mordenit olarak verilen zeolitler; mordenit, dakiardit, ferrierit, epistilbit ve bikitaıt minerallerinin meydana getirdiği önemli bir grup oluştururlar. Altı dörtyüzlülü ikincil yapı birimi Meier (1968) tarafından 5 - 1 birimi olarak verilmiştir. Yüksek ısı kararlılığına sahiptirler. Sedimanter veya hidrotermal kökenli olabilirler. Özgün zonları temsil eder nitelikte, hidrotermal olarak (Senderov, 1963; Kostov ve diğ., 1967; Honda ve Muffler, 1970; Wirshing, 1981) ve gömülme diyajenezini ürünü şeklinde (Utada, 1970; Seki ve diğ., 1972) yaygın olarak bulunurlar. Tuzlu - alkalın göl oluşumları içerisinde ve hem açık sistem hem kapalı sistemde, volkanik camın değişimi sonucu otijenik olarak veya birincil kayanın boşluk ve çatlaklarında kristallenmeler şeklinde (Minato ve Takano, 1964; Suddam ve Parker, 1972; Goodwin, 1973), diğ. bazı zeolitlere nazaran daha az sıklıkta da olsa yine yaygın olarak, ancak derin deniz sedimanlarında nadiren bulunurlar.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Öndört örnek üzerinde optik mikroskopta mineralojik - petrografik tayinler yapılmış, on örnekte X-

Figure 1. Geological map (partially modified from Baykal and Önal, 1979) and sample locations of the Study area.

ışınları difraksiyon analizleri (Philips difraktometre, CuK_α radyasyon, Ni filtre, $2\theta = 1^\circ / 1$ dak. şartlarında) alınmıştır (İ.T.Ü. Maden Fakültesi Laboratuvarı). Üç örneğin X-ışınları floresan spektrometresi (XRF) ile tüm kaya ana elementler kimyasal bileşimleri alınmıştır (Söğüt Madencilik A.Ş. Laboratuvarı). Mordenitçe zengin iki örnekte, Türkiye Şişe Cam Fab. A.Ş. Araştırma Merkezi Laboratuvarında JEM - T330 tip taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak morfolojik yapılar incelenmiş (altın kaplamalı örneklerde) ve bu mikroskoba eklenen Tracor - Northen 5400 EDX (energy dispersive x-ray) spektrometresi ile mordenit kristallerinden kimyasal analiz değerleri alınmıştır (karbon kaplamalı örneklerde). Ayrıca, mordenitlerin termal özelliklerini incelemek için iki adet örnekte, aynı kurum laboratuvarında 0.2 mV akım ve 125 mm/saat çekim hızı ile DTA ve TGA eğrileri elde edilmiştir. Sıcaklık aralıkları 0 - 1000°C'dir. Öte yandan 400°C ve 550°C'de bir gece bekletilen mordenitli örneklerde polimorfizmi araştırmak için yüksek sıcaklık X-ışınları çökelimleri yapılmıştır.

TÜM KAYA PETROGRAFİSİ, MİNERALOGİSİ VE KİMYASI

Makro olarak; yeşil, yeşilimsi bej, kirli sarı - bej, özellikle demir oksitli zonlarda kahverengi, morumsu

ŞİLE BÖLGESİ MORDENİT TÜRÜ ZEOLİT OLUŞUMU

kahverengi görümlü, genellikle alterasyon derecesi ile orantılı olarak gevrek ve daha az sıklıkta dayanımlı özellikteki andezit, dasit tipteki volkaniklerde killeşme ile renk koyuluğu arasında doğru bir ilişki bulunurken, mordenitli örnekler, dayanımlı ve gevrek olsalar da, her zaman daha açık tonlarda, genellikle açık yeşil (kısmen koyu yeşil) ve bej renkli görümlüdür. Çok daha açık tonlardaki altere feldispatlar ve alterasyon ürünü içeren boşluklar kaya görünümünde benekler şeklinde izlenebilirler.

Örneklerde genellikle vitrofirik porfirik, pilotaksitik ve hyalopilitik doku geçişleri izlenir. Bazı örnekler için %50'ye varan oranlardaki plajiyoklazlar (An = %30 - 40) hakim fenokristallerdir. Bunlar her zaman albit ikizli, çoğu kesitlerde albit ve karlsbad - çift - ikizli ve nadiren zonlu dokuludurlar. Daha düşük oranlarda (birçok örnekte bulunmaz) hornblend, yine düşük oranlarda ve birkaç örnek için kuvars, bir örnek için ojit (ojit andezit) ve %5 gibi bir ortalama ile opak mineraller diğer fenokristalleri meydana getirirler. Hamur büyük ölçüde camsaldır ve az oranlarda, tamamı plajiyoklaz olan mikrolitleri de içerir. Mikrolitler gelişigüzel dizilidirler. Camsal kesim önemli olarak ayrılmıştır. Ayrıca, boşluklarda ve fenokristallerden itibaren de ikincil oluşumlar bulunur. Kaya örnekleri genelindeki ayrışmalar silisleşme, zeolitleşme, killeşme, kloritleşme ve serisitleşmedir. Silisleşme bazı örneklerde oldukça yaygındır. Optik mikroskopta ve elektron mikroskopta hem kuvars hem de yumaklar halinde opal - kristobalit / tridimit oluşumları belirlenebilir. Kil oluşumları kaya görünümünü ve hatta birincil dokusunu bozacak etkidedir. Zeolitler ve kil mineralleri optik mikroskopta ayırtılamaz. Ancak, tabletler halinde ve yelpaze görümlü topluluklar oluşturan - mordenit olması muhtemel - kristaller izlenebilir. Bunlar demiroksit getirmesi neticesinde kenarlarından itibaren renklenmişlerdir ve ancak bu takdirde gözlenebilirler. Öte yandan, anizotropi veren ve kısmen düzenli dizilim gösteren iğnemsiz oluşumlar bulunur ki, bunların tablet şeklindeki mordenitlerin kenar zonları olmaları olasıdır. Elektron mikroskop çalışmalarında iğnemsiz mordenitlere rastlanmamıştır. Kloritleşme hem killeşme ile birlikte hem de birincil minerallerden (özellikle amfibollerden) itibaren gelişmiştir. Plajiyoklazlarda izlenen alterasyon ise kaolinleşme, serisitleşme ve karbonatlaşmadır.

X-ışınları difraksiyonu incelemeleri sonucu saptanan mineraller Tablo 1'de verilmiştir. Mordenit beş örnekte bulunur ve çoğunda ana mineraldir. Mordenitçe zengin örnekler Kabakoz Dere'nin doğu kesimindeki yüzeylemelere aittirler ve derenin batısında, sadece 12 nolu örnekte çok düşük oranda mordenit saptanmıştır. Smektit altı örnekte, illit beş örnekte saptanmıştır. Smektit ve illitin yüksek oranlarda buldukları örnek-

Tablo 1. Çalışma alanından bazı örneklerde x-ışınları difraksiyonu ile saptanan mineral bileşimleri.

Table 1. Mineralogical compositions of volcanics rocks from Şile.

Örnek No. (Sample Nr.)	Mineral Bileşimi (Mineral composition)
1	Feldispat + Illit + Opal - CT + Smektit + Kaolinit
3	Kuvars + Smektit + Kaolinit
5	Feldispat + Smektit + Kuvars + Opal - CT
6	Mordenit + Kuvars + Illit
7	Mordenit + Kuvars + Feldispat + Opal CT
8	Feldispat + Smektit
9	Mordenit + Kuvars + Feldispat + Smektit + Illit
10	Mordenit + Feldispat + Kuvars
12	Smektit + Kuvars + Feldispat + Mordenit + Illit
14	Smektit + Kuvars + Feldispat

lerde (1, 3, 5 ve 8 no'lu örnekler) mordenit hiç bulunmaz. Mordenitin kuvars ile parajenezi ve kil minerallerinin kendi aralarında ve kuvars ile parajenezi yaygındır. Bir örnekte smektit, illit ve kaolinit birlikeliği bulunur. X-ışınları difraksiyonu ile saptanan feldispatlar plajiyoklaz tiptedir ve otijenik K-feldispat bulunmaz.

İkisi mordenitçe zengin olan üç örneğin tüm kaya, ana elementler analiz değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Mordenitli örneklerde Ca ve K yüksektir. Mordenit kristalleri üzerinden alınan kimyasal analizlerde yüksek Ca bulunması tüm kayadaki Ca miktarını açıklar. Ancak, mordenit tek kristal bileşimlerinde K düşüktür ve Na bulunmaz. Tüm kayadaki K fazlalığı, muhtemelen, X-ışınları difraksiyon analizlerinde saptanmamış olmasına karşın, düşük miktarlardaki kil - mika karışık katman oluşumlarından, bir miktar volkanik camdan yine Na fazlalığı da volkanik camdan ve plajiyoklazlardan kaynaklanmaktadır. Kil ve silis alterasyonunun hakim olduğu 3 nolu örnekte ise mordenitli örneklere göre daha düşük Si, Ca, Na ve K bulunur ve K düşüklüğünü 10Å mineralinin (kil - mika) bu örnekte bulunmamasına bağlamak olasıdır. Özetle, kil ve zeolit alterasyonlu örnekler arasında katyon içerikleri açısından, Si / Al oranları açısından ve nihayet mordenit oranındaki artışa paralel yükselme gösteren H₂O içeriği açısından belirgin farklılıklar bulunmuştur.

MORDENİT

X-ışınları difraksiyonu

Mordenitçe zengin bir örneğin x-ışınları difraktogramı Şekil 2'de görülmektedir, $d = 9.1 \text{ \AA}$, $d = 4.02 \text{ \AA}$, $d = 3.47 \text{ \AA}$ ve $d = 3.20 \text{ \AA}$ mesafe değerli yansımalar ait çizgiler Şile mordenitinin en önemli çizgileridir ve ku-

Tablo 2. Tüm kaya örneklerinin kimyasal bileşimleri.**Table 2.** Chemical analyses of bulk - rock samples.

Örnek (Sample) %	3	6	7
SiO ₂	69.01	64.41	63.23
Al ₂ O ₃	15.85	16.96	17.56
TiO ₂	0.53	0.28	0.40
ΣFe ₂ O ₃	5.02	4.19	3.39
CaO	1.68	2.13	3.08
MgO	0.69	0.57	0.65
Na ₂ O	0.88	1.25	1.44
K ₂ O	1.81	3.56	3.44
LOI	4.45	7.06	6.82
Toplam(Total)	99.92	100.41	100.01
SO ₃	0.32	0.32	0.17

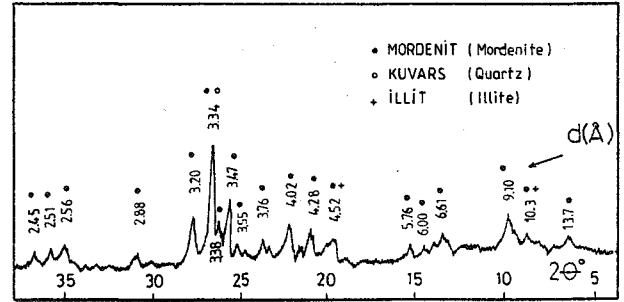
varsın $d = 3.34 \text{ \AA}$ değerli yansıma çizgisine oranlanarak hesaplanan rölatif şiddetleri sırasıyla (60), (70), (100) ve (85)'dir. Tüm çizgilerin $d(\text{\AA})$ değerleri ve hesaplanmış şiddetleri mordenit, dakiardit, ferrierit, epistilbit ve bikitait arasında mordenit ile tamamen uyumlu (Galli, 1965; Sheppard ve Gude, 1969). ferrierit (Wise ve diğ., 1969) ile kısmen benzerdir.

Morfoloji

Bazı özgül oluşumların ve cansal materyal içerisinde ve boşluklardaki belli belirsiz anizotropi veren tanecek ve şekillerin gözlenmesine karşın optik mikroskopta mordenitin tayini ve tanımı mümkün olmamıştır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemelerinde ise mordenitler, volkanik camın mücade ettiği boşluk ve kırıklarda net olarak belirlenmiştir. Mineral, yaklaşık $40 \times 80 \text{ \mu m}$ boyutlu prizmatik biçimlidir. Dikdörtgen kesitlerinde. C ekseninde boyunca olan uzun boyut (Goüardi ve Galli, 1985) bazı kristallerde 100 nm 'a kadar çıkar. Mordenit prizmalarının enine kesitleri altı kenarlıdır ve çoğunlukla 10 \mu m altındaki kalınlıklarda olup, bazı tanelerde 40 \mu m 'a kadar çıkar. Kristal tanelerinde iççe gelişmeler, ikizlenmeler ve birbirini bıçak gibi kesen görünüşler sıkıcadır (Şekil 3a ve b).

Isıl özellikler

Mordenitçe çok zengin iki örneğin (6 ve 7 no'lu örnekler), DTA eğrilerindeki önemli tepkimeler dikkate alınarak seçilen 400°C ve 550°C sıcaklıklarda ayrı ayrı



Şekil 2. Şile mordenitinin x-ışınları difraktogramı (6 no'lu örnek).

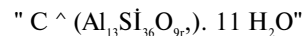
Figure 2 X-ray powder diffractogram of mordenite from Şile (sample: 6).

12 şer saat süreli ısıtılmaları sonucu X-ışınları difraksiyon çekimleri yapılmıştır. Yüksek sıcaklık X-ışınları çalışmaları, bu sıcaklıklarda herhangi bir polimorfizmanın meydana gelmediğini göstermiştir. Tüm çizgilerin şiddetlerinde, 6 no'lu örnek için, kayıp söz konusu olmamıştır. 7 no'lu örnekle ise $d(200)$ yansımasına ait çizgi (9.1 \AA) 400°C 'den itibaren önemli oranda şiddet kaybına uğramıştır.

Aynı örneklerin diferansiyel termik analiz (DTA) eğrilerinde 110°C ve 560°C 'lerde önemli iki tepkime bulunur (Şekil 4). 110°C 'deki kütle kaybı adsorbe suyun 560°C 'deki kayıp ise zeolitik suyun atılması ile ilişkilidir. Termogravimetri (TGA) eğrilerinden toplam %11 oranında ağırlık kaybı hesaplanmıştır (Şekil 4). Bu kaybın çok önemli bir bölümü (toplam ağırlık kaybının %80'inden fazlası) 560°C 'de tamamlanmış olur. $0 - 110^\circ\text{C}$ arasında %7 ve bu sıcaklıktan sonrada %2 ağırlık kaybı adımlan saptanmıştır. Ancak örnek bütünüyle saf olmadığından bu değerler kısmen tartışmalıdır.

Birim hücre kimyası

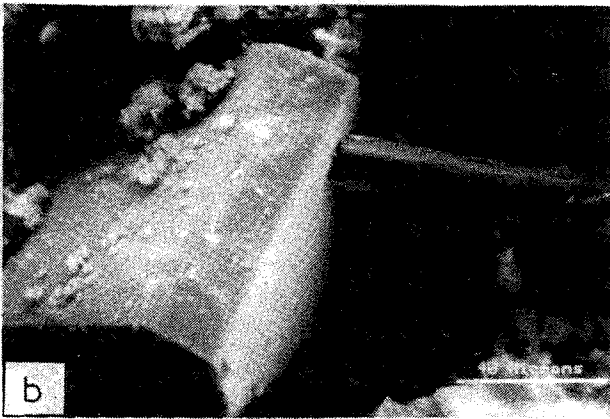
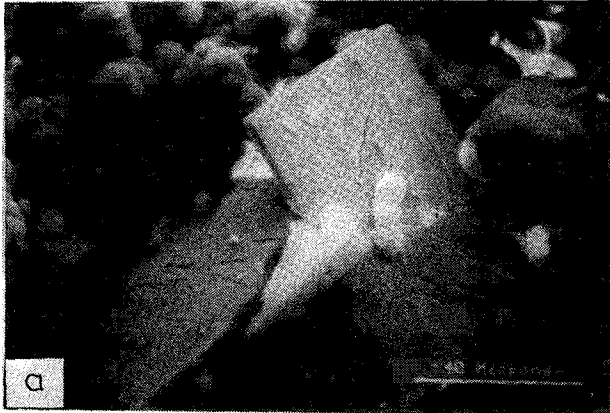
Mordenit kristalleri üzerinden alınan tek kristal analiz sonuçlarından (Tablo 3), 96 oksijen bazında hesaplanan katyonik değerler kullanılarak bulunan birim hücre kimyasal bileşim aralıkları; Ca (4.22-4.81), K (0.25-0.56) [Al (12.80 - 12.90), Si (35.82 - 36.01), O(96)] $n\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilebilir. Üç analiz ortalaması olarak; $\text{Ca}_{.449} \text{K}_{.46} (\text{Al}_{1155} \text{Si}_{3589} \text{O}_{96}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bileşimi verilebilir. TGA analizlerinde %11'lik ağırlık kaybını yaklaşık su içeriği olarak kabul edersek ve yukarıdaki kimyasal değerleri çok yaklaşık olarak yuvarlatırsak, Şile mordenitin birim hücre kimyası



şeklinde formüle edilebilir.

Bu bileşim epistilbit olarak 48 oksijen bazında oluş-

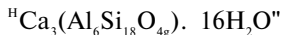
ŞİLE BÖLGESİ MORDENİT TÜRÜ ZEOLİT OLUŞUMU



Şekil 3. a ve b. Mordenit kristallerinin taramalı elektron mikroskoptaki (SEM) görünüşleri. Yumrular Opal - CT'dir.

Figure 3. a and b. SEM photomicrographs of mordenite crystals. Balls are Opal - CT.

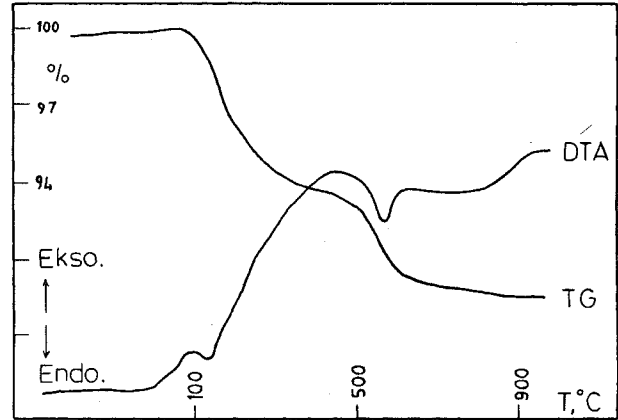
turulursa, literatürde (Galli ve Rinaldi, 1974; Betz, 1981; Gottardi ve Galli, 1985) epistilbit için verilen



şeklindeki birim hücre bileşimine benzer olduğu görülmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şile bölgesindeki Üst Kretase yaşlı volkanikler önemli oranda ayrılmışlardır. Bozulmamış volkanik cam ve korunmuş ienokristal ve mikrolitlerden ibaret örnek yok gibidir. Alterasyon, volkanik camda boşluk cidarlarında, feldspatlar ve mafik minerallerdedir. Ancak, sadece zeolitlenme düşünüldüğünde, fenokristallerden itibaren bir dönüşüme ait veri yoktur. Bu alterasyonlar neticesinde, birincil kaya dokusu, birçok örnekte, korunamamış özelliktedir. Killeşme az veya çok, hemen hemen tüm örneklerde (birkaç zeolitli örnek hariç) mevcut iken mordenit tip zeolitlenme bir kısım örnekte saptanmıştır. Kil mineralleri başlıca dioktahedral smektit, nispeten illit ve çok az olarak kaolinitdir. İllit



Şekil 4. Şile mordeniünün DTA ve TGA eğrileri (6 no'lu örnek).

Figure 4. DTA and TGA curves of mordenite from Şile (sample: 6).

kapsamında mika - kil karışık katman oluşumlar düşünülmelidir. Özellikle Şile ilçesi yakın güneybatısından (çalışma alanı dışı) derlenen bazı örneklerde seladonit - glokonit tip 10Å grup mineralleri yüksek oranlarda saptanmıştır. Bu örneklerde zeolit bulunmaz.

İncelenen örneklerde zeolit kil minerallerinden itibaren olası bir* dönüşümüne ait açık bir veri bulunmaz. Her iki tip alterasyonun farklı örneklerde ve farklı zonlarda yoğunlaşıyor olması; dolaşım sınırlarının değişik zamanlarda ve/veya sınırlı mekanlarda aynı tip birincil kaya üzerinde etkili olduğunu, Ca'ca zengin sıvı dolaşımında yüksek Ca'lu - mordenit grup - bir zeolitlenmenin geliştiğini ve aynı zamanda silis asit aktivitesinde, Si / Al oranında, hidrasyonda, sıcaklık ve pH'da da zeolitlenmeye olanak tanıyacak şartların sağlandığını, dolayısıyla ortamın kil alterasyonu sürecindeki kimyasal bileşimden farklı olduğunu gösterir. Zeolit minerali için gereken yüksek Ca'un kireçtaşı birimlerinden ve volkaniklerdeki Ca- plajiyoklazlardan gelmiş olması olasıdır. Mordenit oluşum sıcaklığının ise çok düşük olmaması gerekir*. Barrer (1948), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{SiO}_2$ bileşimli jelden hidrotermal olarak mordeniti 2 gün sürede, $\sim 290^\circ\text{C}$ 'de sentezlemiştir. Barrer ve Denny (1961) ise bu kez $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{SiO}_2$ sisteminde silis cam tozu kullanarak 250°C 'de epistilbiti sentezlemişlerdir. Hawkins ve diğ. (1978), sabit akışkanlar etkisinde mordenitin klinoptilolit türü zeolitlerden çok daha yüksek sıcaklıklarda oluşabileceğini belirtir. Ancak Seki ve diğ. (1969), andezit, dasit lav ve tüllerinde (Katayama Jeotermal Bölgesi, Japonya) mordenitli bölgedeki bugünkü gaz çıkışı $65 - 100^\circ\text{C}$ arasında verirler. Nihayet, diğer birçok çalışmacı, genel bir ifade ile $100 - 250^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklardan bahsetmektedirler.

Mordenitin diğer zeolit tipleri ile ve K-feldspat ile

Tablo 3. Mordenit tek kristallerinin kimyasal bileşim değerleri.

Table 3. Chemical analyses of mordenit crystals.

Analiz (Analysis)	1	2	3
SiO ₂	69.35	69.32	69.79
Al ₂ O ₃	21.08	21.03	21.16
TiO ₂	—	0.17	0.34
Fe ₂ O ₃	—	0.29	0.13
CaO	8.71	8.06	7.64
MgO	—	—	—
K ₂ O	0.86	0.84	0.39
Na ₂ O	—	—	—
SO ₃	—	0.30	0.55
Si	35.82	35.84	36.01
Al	12.85	12.80	12.90
Ti	—	0.12	0.06
Fe	—	0.06	0.12
Ca	4.81	4.44	4.22
K	0.56	0.56	0.25

beraberliği saptanmamıştır. Tipik olarak kuvars ile (fönokristal değil) parajenezi sözkonusudur ve bölgede zeolitli örneklerin bulunduğu zonu bir "mordenit + kuvars" zonu olarak ayırtlamak mümkündür. Kostov ve diğ. (1967) ve Kostov, (1970), Bulgaristan - Srednogie'deki Üst Kretase volkaniklerinde bu* hidrotermal zeolit oluşumu ve bu oluşumda bir "mordenit + kuvars" zonu belirlemişlerdir. Şile bölgesine benzer biçimdeki bu zonu çalışmacılar, formasyonun en üst seviyesi olarak verirler. Mordenitin hidrotermal oluşum tipte, aktif jeotermal alanlarda sık rastlanan bir mineral olduğu ve yüksek jeotermal gradyan göstergesi olduğuna dair raporlar literatürde yaygındır (Honda ve Muffler, 1970; Kristmannsdottir ve Tomasson, 1978).

Şile bölgesindeki zeolitlenme belirli bir bölgede izlenir. Bunun stratigrafideki konumunun belirlenmesi, hidrotermal veya diyajenetik bir oluşum modeli için tariflenecek zonun sınırlarını ortaya koyacaktır. Özellikle, alt zonlarda saptanabilecek ve belirgin parajenezlerle ifade edilebilen zonların ayırt edilebilmesi daha geniş çapta örneklemeyi içeren bir çalışma ile mümkün olabilecektir. Bu çalışmadaki veriler ile çıkarılabilecek so-

nuç ise bir "mordenit + kuvars" zonunun (yanal veya dikey) özgün olarak bulunduğu ve zeolitlenme ile killeşmenin farklı başlangıç şartları sonucu tercihli olarak geliştiğidir. Bu iki tip alterasyonda, öncelikli olanın ortamın kalıntı bileşimini de değiştirdiği ve böylece sonraki ayrışım ürününün oluşumuna olanak sağlayacak bileşimsel değişimlerin gerçekleşmiş olması muhtemeldir ve bu açıdan, killeşme ve zeolitlenme birbirlerini dolaylı olarak denetlemişlerdir.

Mordenit tipi üzerinde de bazı tartışmalar yapılmıştır. Literatürde mordenit grup minerallerinin X-ışınları difraksiyon verileri arasında farklılıklar görülmektedir. Şile mordeniti tipik olarak dakiardit, epistilbit ve bikitaite benzemeyen çizgiler vermekle beraber tipik olarak mordenit ile bir kısım literatürdeki ferrierit ile uyumludur. Oysa ki birim hücre kimyasal bileşim değerleri epistilbit için verilen (Gottardi ve Galli, 1985) bileşim ile aynıdır. Şile mordenit kristallerinin morfolojik özellikleri dikkate alındığında da, bunların mordenit kristallerinin genelde rastlanan ince çubuklar şeklindeki görünümünü yansıtmadıkları anlaşılmaktadır. Mineralin ısı davranışları ise mordenitin davranışına kısmen benzetilebilir. Reeuwijk (1974), mordenit için ~300°C'de %15 oranında bir su kaybının tamamlanabildiğini, tüm reaksiyonun ise ~800°C'de tamamlandığını rapor etmektedir.

Galli ve Rinaldi (1974), epistilbit kimyasında Ca / (Na + K) oranının 2 ile 9 arasında değişebileceğini rapor etmiştir, ancak, bu çalışma X-ışınları verilerinde bir farklılıktan söz edilmemiştir. Halbuki, kimyasal ve ısı etkilerden dolayı mordenit grup minerallerinde yapısal değişimlerin meydana geldiği Stoica ve diğ., (1992) tarafından uygulamalı olarak verilmiştir. Yine, Passaglia (1975) Si / Al oranı ile b birim hücre sabiti arasında negatif bir ilişkiden, Rudolf ve Garces (1994) Si / Al oranındaki değişimlere karşın farklı X-ışınları çizgilerinden ve c eksenindeki değişimlerden ve Mishin ve Beyer (1993), farklı Al içeriği ile bazı pik konum ve şiddetlerindeki değişimlerden bahsederler. Şile mordenit grup mineralinin en önemli özelliğinin Ca'ca çok zengin olmasıdır. Bu açıdan, mineralin epistilbit morfolojisine ve ısı davranışına benzer özellikleri kazanmış olması muhtemeldir. Hawkins (1988), Alaska Bölgesi'ne ait mordenitlerde yaptığı elektron mikroskop (SEM) çalışmalarından, mordenitlerin Ca miktarındaki artışa paralel olarak tipik lifsel yapılarından uzaklaştıklarını ve Ca'ca zengin olanlarda tabular morfolojinin izlendiğini belirtmektedir. Her ne kadar mordenitlerdeki Ca'un, Şile örneğindeki gibi egemen eleman konumunda bulunması literatürde fazlaca rapor edilmemiş olsa da Nakajima (1973) saf Na₂Al₂Si₁₀O₂₄ bileşiminden saf CaAl₂Si₁₀O₂₄ bileşimine kadar değişik bir aralıkta mordenit sentezlemiştir.

ŞİLE BÖLGESİ MORDENİT TÜRÜ ZEOLİT OLUŞUMU

DEĞİNİLEN BELGELER

- Barrer, R.M., 1948, Synthesis and reactions of mordenite. J. Chem. Soc. (London), 2158 - 2163.
- Barrer, R.M., Denny, P.J., 1961, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part x, A partial study of the field CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O. J. Chem. Soc. (Lond), 983 - 1000.
- Baykal, R., 1943, Geologie de la Region de Şile Kocaeli (Bithynie), Anatolie, Istanbul Univ. Fen Fak. Monog. No: 3, Istanbul.
- Baykal, F., Önalın, M., 1979, Şile Sedimanter karışığı (Şile olistostromu). Türkiye Jeoloji Kurumu - İstanbul Üniversitesi Yerbilimleri, Altın Sempozyumu, 6 - 7 Mart, İstanbul, 15 - 24.
- Betz, V., 1981, Zeolites from Iceland and the Faeroes. Miner. Record, 12, 5-26.
- Galli, E., 1965, Lo spettro di polvera della dachiardite. Period. Miner., 34, 129-135.
- Galli, E., Rinaldi, R., 1974, The crystal chemistry of epistilbites. Am. Miner., 59, 1055 - 1061.
- Goodwin, J.H., 1973, Analcime and K - feldspar in tuffs of the Green River formation, Wyoming. Am. Miner., 58, 93-105.
- Gottardi, G., Galli, E., 1985, Natural zeolites. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 409 p.
- Hawkins, D.B., 1988, A potential economic mordenite deposit Talkeetna Mountains, Alaska, 2nd Int. Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Eds: D. Kollo, H.S. Sherry), August 12 - 16, Budapest, Hungary, 19-27.
- Hawkins, D.B., Sheppard, R.A., Gude, A.J., 1978, Hydrothermal synthesis of clinoptilolite and comments on the assemblage phillipsite - clinoptilolite - mordenite. In: San, L.B., Mumpton, F.A. (eds). Natural Zeolites. Pergamon, Elmsford, pp. 337 - 343.
- Honda, S., Muffler, L.J.P., 1970, Hydrothermal alteration in core from research drill hole Y - 1, Upper Geyser Basin, Ye National Park, Wyoming. Am. Miner., 55, 1714 - 1737.
- Kostov, I., Mavrudchiev, B., Kunov, A., 1967, Distribution of zeolitic minerals in the western Srednogorie (in Bulgarian). Bull. Geol. Inst. Bulgar Acad. Sci. Ser. Geochim. Miner. Petr., 16, 61 - 93.
- Kostov, I., 1970, Tectonomagmatic significance of zeolites in the western Srednogorian zone and the Rhodopes. Bull. Geol. Inst. Bulgar Acad. Sci. Ser. Geochim. Miner. Petr., 19, 235-241.
- Kristamnsdottir, H., Tomasson, J., 1978, Zeolite zones in geothermal areas Iceland. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (eds). Natural Zeolites. Pergamon, Elmsford, pp. 277 - 284.
- Meier, W.M., 1968, Zeolite structures. In: Molecular Sieves. Society of Chemical Industry, London, pp. 10-27.
- Minato, H., Takano, Y., 1964, An occurrence of potassium - clinoptilolite from Italia, Yamagata Pref. Japan (in Japanese). J. Clay Sci. Soc. Japan, 4, 12 - 22.
- Mishin, I.V., Beyer, H.K., 1993, Simplified X-ray diffraction methods for determining the framework composition of mordenites. Kinetics and Catalysis, 34, 307 - 310.
- Nakajima, W., 1973, Mordenite solid solution in the system Na₂Al₂Si₁₀O₂₄ - CaAl₃Si₃O₁₀. H₂O. (in Japanese). Bull. Fac. Educ. Kobe Univ., 48, 91 - 98.
- Okay, A.C., 1948, Şile, Mudarh, Kartal ve Riva arasındaki bölgenin jeolojik etüdü. İst. Üni., Fen Fak. Mecmuası, SeriB, CiltXIII, 4, 311 - 335.
- Passaglia, E., 1975, The crystal chemistry of mordenite. Contrib. Miner. Petrol 50, 65 - 77.
- Reeuwijk, L.P. Van, 1974, The thermal dehydration of natural zeolites. Meded Landbouwhogeschool Wageningen, 74, 9, 1-88.
- Rudolf, P.R., Garces, J.M., 1994, Rietveld refinement of several structural models for mordenite that account for differences in the X-ray powder pattern. Zeolites, 14, 137-146.
- Seki, Y., Onuki, H., Okumura, K., Takashima, I., 1969, Zeolite distribution in the Katayama geothermal area, Onikobe, Japan, Jpn. J. Geol. Geogr., 40, 63 - 79.
- Seki, Y., Oki, Y., Okada, S., Ozawa, K., 1972, Stability of mordenite in zeolite facies metamorphism of the Oyama - Isehera district, east Tanzawa Mts., Central Japan. J. Geol. Soc. Jpn., 78, 145 - 160.
- Sendorov, E.E., 1963, Crystalization of mordenite under hydrothermal conditions. Geochem., 9, 848 - 859.
- Sheppard, R.A., Gude, A.J., 1969, Diagenesis of tuffs in the Barstow County, California. US Geol. Surv. Prof. Pap., 634.
- Surdam, R.C., Parker, R.D., 1972, Authigenic aluminosilicate minerals in the tuffaceous rocks of the Green River formation, Wyoming. Geol. Soc. Am. Bull., 83, 689 - 700.

- Stoica, A.D., Tarina, V., Russu, R., Gherghe, G., 1992, Structural changes in mordenites revealed by two dimensional fourier synthesis of X-ray powder diffraction patterns. *Zeolites*, 12,706 - 709.
- Utada, M., 1970, Occurrence and distribution of authigenic zeolites in the Neogene pyroclastic rocks in Japan. *Şci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, 20, 191 - 192;
- Wirsching, U., 1981, Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites. *Clays clay minerals*, 29, 171 - 183.
- Wise, W.S., Nokleberg, W.J., Kokinos, M., 1969, Clinoptilohite and ferrierite from Aoura, California. *Am. Miner.*, 54, 88 - 8J5.
- Yeniyol, M., 1984, İstanbul killilerinin oluşumu. *Türkiye Jeolojik Kurultayı Bülteni*, 5, 143 -150.

Makalenin geliş tarihi: 2.8.1996

Makalenin yayına kabul tarihi: 14.12.1996

Received August 2, 1996

Accepted December 14, 1996