

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İSTANBUL KUZEYDOĞUSU (ŞİLE-AĞVA ARASI)
VOLKANİKLERİNDE ZEOLİT OLUŞUMU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Jeoloji Müh. Feyza KETENCİ**

Anabilim Dalı : JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ

Programı : UYGULAMALI JEOLojİ

OCAK 2007

**İSTANBUL KUZEYDOĞUSU (ŞİLE-AĞVA ARASI)
VOLKANİKLERİNDE ZEOLİT OLUŞUMU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Jeoloji Müh. Feyza KETENCİ
505031308**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2007**

Tez Danışmanları :

Prof. Dr. Fahri ESENLİ

Prof. Dr. Namık ÇAĞATAY

Diğer Jüri Üyeleri :

Prof.Dr. Bektaş UZ (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Sezai KIRIKOĞLU (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Timur USTAÖMER (İ.Ü.)

OCAK 2007

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim süresince daima ilgi ve desteğini gördüğüm yetişmemde büyük katkı ve emekleri geçen, tezimin tüm aşamalarında yardımını esirgemeyen, sonsuz sabrıyla her zaman yanımda olan, değerli hocam Prof. Dr. Fahri Esenli'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tezin çeşitli aşamalarında eleştiri, öneri ve katkılarından dolayı hocam Sayın Prof.Dr. Namık Çağatay'a,

Bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yardımcı olan hocam Sayın Prof.Dr. Bektaş Uz'a,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım OrhanYavuz ve Şenel Özdamar'a

Desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen hocam Sayın Prof. Dr. M. Sezai Kırıkoğlu'na,

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında katkılarını ve desteklerini esirgemeyen hocalarım, dostlarım Atasay Kuyumculuk A.Ş.'deki yöneticilerim ve mesai arkadaşlarıma ,

Lisans ve Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan Kaan Kayrak'a ,

Bütün eğitim ve öğrenimim boyunca maddi manevi her konuda beni destekleyen, sevgi ve güvenleriyle yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Aralık, 2006

Feyza KETENCİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışma Alanı	1
1.2 Çalışma Yöntemi	2
1.3 Önceki Çalışmalar	4
2. ÇALIŞMA ALANININ JEOLJİSİ, LİTOSTRATİGRAFİSİ, KAYA BİRİMLERİNİN PETROGRAFİSİ VE MİNERALJİSİ	8
2.1 Triyas; Kireçtaşları	8
2.1.1 Şeyl aratabakalı yumrulu, killi kireçtaşları	11
2.1.2 Karstik Kireçtaşları	11
2.1.3 Kıltaşı aratabakalı plaket kireçtaşları	11
2.2 Üst Kretase; Sedimanter Kayaçlar	12
2.3 Üst Kretase; Volkanik Kayaçlar	12
2.3.1 Blok- çamur akıntıları	13
2.3.2 Altere Lavlar	15
2.3.3 Tüfler	17
2.4 Eosen; Kireçtaşları	19
2.5 Pliyosen; Çakıl - Kum - Silt- Kil	20
2.6 Kuvaterner; Alüvyon	21
3. VOLKANİK KAYAÇLARIN PETROGRAFİSİ, MİNERALJİSİ VE JEOKİMYASI	22
3.1 Petrografi ve Mineraloji	22
3.1.1 Blok-Çamur Akıntıları	22
3.1.2 Altere Lavlar	25
3.1.3 Tüfler	27
3.2 Jeokimya	31
3.2.1 Ana ve İz Elementler	31
3.2.2 Tektonik Ortam	42
4. ZEOLİT MİNERALLERİNİN ÖZELLİKLERİ	44
4.1 XRD verileri	46
4.2 Morfolojik veriler	48
4.3 Kimyasal veriler	53

4.4 Isıl veriler	56
5. ZEOLİTLEŞME	57
6. EKONOMİK JEOLJİ	65
7. SONUÇLAR	73
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	81
EKLER	
EK A Çalışma Alanının Jeoloji Haritası	
EK B Çalışma Alanı Örneklerinde Kimyasal Analiz Sonuçları (Major Oksitler %)	
EK C Çalışma Alanı Örneklerinde Kimyasal Analiz Sonuçları (İz elementler ppm)	
EK D Çalışma Alanı Örneklerinde Kimyasal Analiz Sonuçları (İz elementler ppm)	
EK E Çalışma Alanı Örneklerinde Kimyasal Analiz Sonuçları (İz elementler ppm)	

KISALTMALAR

XRD : X ray diffraction
SEM : Scanning Electron Microscope
ppm : Parts per million
ppb : Parts per billion
LOI : Ateş kaybı
LREE : Hafif nadir toprak elementleri
MREE : Orta nadir toprak elementleri
HREE : Ağır nadir toprak elementleri
MORB : Mid Oceanic Ridge Bazalts

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	:Şile-Ağva arasından derlenen blok çamur akıntılara ait örneklerin XRD ile saptanan mineral % bileşimleri.....	23
Tablo 3.2	: Şile-Ağva arasından derlenen altere lavlara ait örneklerin XRD ile saptanan mineral % bileşimleri.....	26
Tablo 3.3	:Şile-Ağva tuf örneklerinin XRD ile saptanan mineral % bileşimleri.....	31
Tablo 4.1	:Zeolitlerin Sınıflandırılması	44
Tablo 4.2	:Şile mordenitine ait XRD paternlerinde, en yüksek şiddetli on çizginin mesafe ve rölatif şiddet değerleri ve bunların İskoçya mordeniti (X-ray powder diffraction patterns-ASTM) ile karşılaştırılması.....	47
Tablo 4.3	: Şile mordenit kristallerine ait nokta kimyasal analiz değerleri	54
Tablo 5.1	: Şile-Ağva tuf örneklerinin XRD ile saptanan mineral bileşimleri.....	60
Tablo 5.2	: Tüfler içerisinde yanıl olarak derlenen örneklerin XRD ile Saptanan mineral bileşimleri.....	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1	:Çalışma alanının yerbulduru haritası.....	2
Şekil 2.1	:Çalışma alanının jeolojik haritası.....	9
Şekil 2.2	:Çalışma alanındaki birimlerin litostratigrafik dikme kesiti.....	10
Şekil 2.3	:Kabakoz köyü batısında izlenen blok-çamur akıntılarının Genel görünümü.....	13
Şekil 2.4	:Kabakoz köyü batısında izlenen blok ve aynı bileşimdeki matriksin tipik akma yapısı	14
Şekil 2.5	:Ören Tepe güneyinde gözlenen ana kayaç dokusunu kısmen koruyan blok örneği.....	14
Şekil 2.6	:Kabakoz köyünde izlenen altere lavlar.....	16
Şekil 2.7	:Kabakoz köyü doğusunda izlenen altere andezitler.....	16
Şekil 2.8	:Akçakese köyü güney doğusunda altere andezitlerin yayılımı.....	17
Şekil 2.9	:Tüflerin dış yüzeyleri	18
Şekil 2.10	:Akçakese köyü girişinde tüflerin genel görünümü.....	18
Şekil 2.11	:Akçakese köyünde tüflerin görünümü.....	19
Şekil 2.12	:Karadeniz sahilinde Elbiz adasında gözlenen kireçtaşları.....	20
Şekil 2.13	:Çayırbaşı kuzeyinde kireçtaşları ve genç çökeller.....	21
Şekil 3.1	:Çayırbaşı köyü doğusundan alınan örneğe ait optik mikroskop görüntüsü (çift nikol, B: x 75).....	24
Şekil 3.2	: Kabakoz batısındaki blok-çamur akıntısının bloklarına ait örneğin optik mikroskop görüntüsü (çift nikol, B: x 75).....	24
Şekil 3.3	:Plajioloklas ve piroksenlerde alterasyon.....	25
Şekil 3.4	:Kabakoz batısından alınan altere lavlara ait optik mikroskop görüntüsü.....	26
Şekil 3.5	:Akçakese köyü civarında iki seviye olarak görülen yüksek zeolitli birim.....	27
Şekil 3.6	:Akçakese köyü dolaylarından derlenen tüf örneklerine ait optik mikroskop görüntüsü.....	28
Şekil 3.7	:Akçakese köyü dolaylarında yüksek zeolitli zona ait tüf örneklerine ait optik mikroskop görüntüsü.....	29
Şekil 3.8	:Akçakese köyü doğusunda yüksek zeolitli zona ait tüf örneklerine ait optik mikroskop görüntüsü.....	29
Şekil 3.9	:Akçakese köyünden alınan tüf örneğinde fenokristallerde ve volkanik camda etkili olan alterasyon	30
Şekil 3.10	:Bazı major oksitlerinin SiO ₂ 'ye karşı değişim diyagramları.....	33
Şekil 3.11	:Şile-Ağva volkanik kayaç örneklerinin SiO ₂ – Zr/TiO ₂ *0,0001 diyagramındaki yerleri	35
Şekil 3.12	:Şile-Ağva Bölgesi Üst Kretase volkaniklerinden derlenen örneklerin alkali- subalkali diyagramındaki konumları	35
Şekil 3.13	:Winchester ve Floyd'un (1977) Zr/TiO ₂ * 0,0001'e karşı Nb/Y oranlarına göre yapmış olduğu sınıflama diyagramında Şile-Ağva volkanik kayaç örneklerinin yeri	36

Şekil 3.14	:Üst Kretase volkaniklerine ait iz element - SiO ₂ Harker değişim diyagramları	38
Şekil 3.15	:Çalışma alanı volkanik kayalarla ait kayaç/N-Morb spider diyagramı	41
Şekil 3.16	:Çalışma alanı volkanik kayalarına ait Kayaç / Kondrit spider diyagramı.....	41
Şekil 4.1	:Mordenitin 001 doğrultusunda 12' li ve 8' li kanalları ve boyutları (Å).....	45
Şekil 4.2	:Şile mordenitine (25 nolu örnek) ait XRD paterni ve çizgilerin mesafe değerleri.....	45
Şekil 4.3	:Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı.....	48
Şekil 4.4	:Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı.....	49
Şekil 4.5	:Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı.....	50
Şekil 4.6	:Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı.....	51
Şekil 4.7	:Şile mordenitine ait 23 numaralı örneğin SEM mikrofotografı.....	52
Şekil 4.8	: Şile mordenitine ait 23 numaralı örneğin SEM mikrofotografı.....	52
Şekil 5.1	:İstif kalınlığı boyunca mordenit oranındaki göreceli değişim.....	62
Şekil 6.1	:20 numaralı örneğe ait XRD paterni ve çizgilerin mesafe değerleri..	68
Şekil 6.2	:20 numaralı örneğe ait 0.180 mm üstü fraksiyonunun XRD paterni.....	68
Şekil 6.3	:20 numaralı örneğin 0.180-0.090 mm aralığı fraksiyonunun XRD paterni	69
Şekil 6.4	:20 numaralı örneğin 0.090-0.040 mm aralığı fraksiyonunun XRD paterni	70
Şekil 6.5	:20 numaralı örneğin 0.090-0.040mm aralığı fraksiyonunun XRD paterni	70

SEMBOL LİSTESİ

mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
m	: Metre
km	: Kilometre
° C	: Santigrad derece
Å	: Angstrom

ÖZET

İSTANBUL KUZEYDOĞUSU (ŞİLE-AĞVA ARASI) VOLKANİKLERİNDE ZEOLİT OLUŞUMU

Şile-Ağva arası bölgede (KD İstanbul), birbiri üzerine uyumsuz olarak gelen Triyas'dan Kuvaterner'e olan yaş aralığında çeşitli sedimanter ve volkanik kayalar yüzeyler. Bunlar; başlıca kireçtaşları (Trias), volkanosedimanter istif (Üst Kretase), marn ve kireçtaşları (Eosen), başlıca kum, silt ve kil çökelleri (Pliyosen)' dir. Bu çalışmanın konusunu oluşturan Üst Kretase yaşlı volkanikler, bu çalışmada; blok-çamur akması, altere lavlar ve tüfler olarak üç farklı litolojide haritalanmıştır. Bunlar kalkalkali karakterli, riyodasit – andezit arası petrografik adlamalıdır ve yay bileşeni içerirler. Tüm volkanik litolojilerde ikincil mineralleşmelere yüksek oranda dönüşüm vardır. Öyle ki özellikle lav ve tüflerde yapısal ve dokusal birincil hal bozulmuştur. Tüflerin önemli derecede zeolitleşmeye maruz kaldıkları buna karşın diğer volkaniklerde yüksek oranda zeolit bulunmadığı görülmüştür. Dolayısıyla zeolitleşme litolojik sınırlar ile kontrollüdür.

Çalışma alanında saptanan zeolit mineral türü mordenit olarak belirlenmiştir. Şile mordenitlerine ait XRD verileri, morfolojik veriler, kimyasal veriler ve ısı verileri değerlendirilmiş ve tartışılmıştır. Mordenitler fazla uzun olmayan iğne – ince çubuk tip morfolojilidir. Kimyasal bileşimleri stratigrafik olarak alttan üste doğru değişim gösterir. Katyon içerikleri alt seviye mordenitleri için “Na, Ca_{2.5}, K, Mg_{0.5}” den üst seviye mordenitleri için “Na_{2.5}, Ca_{2.0}, K_{0.5}, Mg_{0.5}” e değişir. Tüflerdeki mordenit oranı yanal ve düşey olarak incelendiğinde, zeolitleşmenin genelde homojen olduğu görülmüş, ancak bir seviyede mordenit miktarının azalması, oluşum ortamında zeolitleşmeyi sağlayan parametrelerde bir değişim olduğunu göstermiştir. Elde edilen verilerle, Şile mordenitlerinin oluşum ortamının denizaltı olduğu sonucuna varılmıştır. Dikey veya yanal mineral zonlanması gözlenmemiştir. Zeolitleşme, kayalar cam parçaları ile deniz suyu arasındaki etkileşimin sonucudur.

Bölgede ortalama % 50 gibi bir oranda zeolitleşmiş olan, yaklaşık 5.5 milyon ton kayalar (tüf) rezervi bulunur. Bu önemli bir rezervdir ve bazı kullanım alanlarında özellikle çimento endüstrisinde değerlendirilebilir. Ayrıca, zenginleştirme prosesleri ile kayalar içerisindeki zeolit (mordenit) oranında artış sağlanabileceği görülmüştür.

SUMMARY

ZEOLITIZATION OF VOLCANICS IN THE NORTHEASTERN İSTANBUL (ŞİLE-AĞVA REGION)

Many sedimentary and volcanic rocks with the age of Triassic to Pliocene, which are disconformably overlay each other expose in the Şile-Ağva region, NE İstanbul. These are mainly limestones (Triassic), volcanic-sedimentary sequence (Upper Cretaceous), marls and limestones (Eocene), sand, silt and clay (Pliocene) and alluvium (Quaternary). Upper Cretaceous volcanics, which are the main subject of this study, were mapped as three lithologies; block-mud flows, lavas and tuffs. All volcanics were highly altered to secondary minerals so that primary structure and texture, particularly in lavas and tuffs, were decomposed. It is seen that zeolite-rich samples were only from tuffs while clay and silica alteration were defined in the samples collected from lavas. This result indicates the zeolitization processes was controlled by the lithology.

The type of the zeolite mineral of the study area is mordenite. The XRD, morphological, chemical and thermological data are evaluated and discussed. Mordenites show short needle-like morphology. The chemical composition of the Şile-Ağva mordenites exhibits variations across stratigraphic sequence. Their cation contents change from “Na, Ca_{2.5}, K, Mg_{0.5}” for the lower level mordenites to “Na_{2.5}, Ca_{2.0}, K_{0.5}, Mg_{0.5}” for the upper level mordenites. Zeolite formation was probably homogenous, laterally and vertically, according to the results of mineralogical and petrographical analyses. However, the mordenite content decreases in a distinct level. The parameters were probably changed for the short time during zeolitization. Zeolitization in the Şile-Ağva region probably took place in a marine environment. No lateral or vertical zonation was observed. Zeolitization was formed by the glassy fragments of the rock-sea water interaction.

There is about 5.5 million ton tuff reserve in the study area. This reserve contains approximately 50 % zeolite (mordenite). This is important for some utilization, particularly in cement industry. On the other hand, the increasing of zeolite content of bulk rock could be made by granulometric methods.

1 GİRİŞ

İstanbul İli kuzeydoğusunda Şile ile Ağva ilçeleri arasında yer alan Çayırbaşı, Akçakese, Kabakoz, İmrenli köyleri civarında yapılan bu çalışma 2006 - 2007 öğretim yılı İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Uygulamalı Jeoloji Programında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Bölge, 1/25000 ölçekli İstanbul F23 d1,d2,d3,d4 paftalarında yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı volkanik kayalarda önemli ölçüde etkili olmuş alterasyonun mekanizması ve tipi, alterasyon sonucu oluşmuş zeolit minerallerinin ayrıntılı incelenmesidir. Bu amaca uygun olarak öncelikle 1/25000 ölçekli jeoloji haritası yapılmış ve çalışma alanındaki birimlerin özellikleri, birbirleri ile ilişkileri araştırılmış ve yorumlanmıştır (EK A).

1.1 Çalışma Alanı

Çalışma alanı, İstanbul ilinin Anadolu yakasında Şile ve Ağva ilçeleri arasında yer almakta ve yaklaşık 180 km² bir alanı kaplamaktadır (Şekil 1.1).

1.1.1 Coğrafi Konum

Çalışma alanında bulunan başlıca yerleşim merkezleri Şile ve Ağva arasında yer alan Kabakoz, Akçakese, İmrenli, ve Bozağaca'dır. Bölgenin kuzeyinde Karadeniz bulunur. Denizden itibaren ani yükselen topoğrafya vardır. Yükseltiler 0-260 m kotları arasında değişir. En önemli yükseltiler, Çingenbayırı tepe (258 m), Köklügürgen tepe (192 m), Geyinler tepe (168 m) olup, bölgedeki akarsular Yunuslu dere, Kabakoz dere, Mahmut dere, İmranlı dere ve Göksu deredir.



Şekil 1.1: Çalışma alanının yerbulduru haritası

1.1.2 İklim ve Bitki Örtüsü

Bölgede Karadeniz iklimi hakimdir. Yazları sıcak ve az kurak, kışları ise soğuk ve yağışlıdır. Bahar aylarında ılıman bir iklim sürmekte olup, bölge en fazla yağışı sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde alır. Yıllık ortalama yağış miktarı 890 mm dir.

Çalışma alanı sık ormanlarla kaplı olup, bitki örtüsü litolojiye bağlı olarak değişmektedir. Karadeniz sahillerindeki kireçtaşı ve marn tipi litolojiler üzerinde çayırılık ve fundalıklar, volkanik kayaların ve Neojen çökellerinin üzerinde yaygın ormanlık alanlar bulunur. Ormanlık alanlarda ağaç türleri genel olarak meşe, gürgen, kestane ve çamdır.

1.2 Çalışma Yöntemi

Arazi çalışmaları kapsamında, çalışma alanının 1/25000 ölçekli jeolojik haritası yapılmış ve bu süreçte birimlerin birbirleri ile olan ilişkileri, litolojileri, kalınlıkları ve yayılımları ortaya konmaya çalışılmıştır.

Bu çalışma kapsamında laboratuvar çalışmaları için özellikle tüflerden olmak üzere örnekler hem noktasal hem de belirli doğrultular boyunca derlenmiştir. Toplam örnek sayısı on dokuzu tüflerden olmak üzere otuz dokuz adettir. Zeolitli tüflerde bir adet ölçülü kesit alınmıştır. Bu dikme kesit ise 15 adet numune ile temsil edilir.

Laboratuvar çalışmaları kapsamında ise kaya birimlerinden derlenen numunelerin ince kesitleri İTÜ Maden Fakültesi, Optik Mineraloji laboratuvarında, Leica marka petrografik polarizan mikroskop altında incelenmiş ve bu mikroskoba eklenen fotoğraf makinası ile optik mikroskop görüntüleri elde edilmiştir. Mikroskop incelemelerinde kayaç türleri ve kayaçları oluşturan mineraller, bunların mineralojik özellikleri, kayaç genelinde dağılımları ve doku saptanmaya çalışılmıştır.

Öte yandan, coğrafi ve stratigrafik dağılımları ve makro alterasyon dereceleri göz önüne alınarak seçilen otuz adet örnek için X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri İTÜ Maden Fakültesi X-ışınları laboratuvarında, Philips difraktometre, $\text{CuK}\alpha$ radyasyon, Ni filtre kullanılarak, çekim hızı $2\theta=1^\circ/\text{dak.}$ şartlarında gerçekleştirilmiştir. Zeolitli bir örnek üzerinde yüksek sıcaklık çalışması yapılmıştır. Bu amaçla, toz örnek 450°C 'de 10 saat ısıtılmış ve hemen (15 dak. soğuduktan sonra) XRD analizine tabi tutulmuştur.

Tüm XRD çekimleri aynı aletsel şartlarda gerçekleştirilmiştir. Özellikle, örneklerdeki mordenit oranını birbirlerine göre kontrol etmek için buna dikkat edilmiştir. XRD paternlerinden minerallere ait oranlar yaklaşık ve göreceli olarak tahmin edilmiş ve bu oranlar ilgili bölümlerdeki mineraloji tablolarında belirtilmiştir. Aslında bu çalışmanın, saf mordenit örnekleri ile yapılması ve buradan hareketle bir kalibrasyon eğrisi oluşturulması daha doğru sonuçlar vermesi açısından faydalı olurdu, ancak çalışmalarımızda kullanılacak saf mordenit bulunamamıştır. Ancak, tüm örneklerimizde kuvars bulunması dikkate alınarak mordenite ait en yüksek iki çizgi ($d: 3.47\text{\AA}$ ve $3.21\text{\AA}$), kuvarsın en şiddetli çizgisi ($d: 3.34\text{\AA}$) ile oranlanmış ve kuvars bir bakıma standart olarak kullanılmış ve buradan tahmin yoluna gidilmiştir. Özellikle de bazı örneklerde farklı % değerlerinde saf kuvars katılarak kuvars çizgisindeki artış kontrol edilmiş ve örneklerdeki kuvars oranları da bu yolla denetlenmiştir.

Ayrıca, bazı örnekler üzerinde zeolit zenginleştirmesi yapılmıştır. Bu amaçla farklı tane boyut aralıklarındaki örnekler de yine aynı çekim şartlarında XRD analizlerine tabi tutulmuşlardır.

Tüm kaya kimyasal analizleri, yine volkaniklerdeki yanal ve dikey değişimler ve alterasyon dereceleri dikkate alınarak seçilmiş on dört örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. Analizler ana ve tüm iz elementleri için ACME Analytical Laboratories, Vancouver, Kanada’da yapılmıştır. Major oksitler için ve Ba, Sc için (0.200 g eriyik LiBO₂ füzyon ile) ve Cu, Zn ve Ni için (0.50 g örnek 3 ml 2-2-2 HCl-HNO₃-H₂O 95 °C de 1 saat 10 ml ye seyreltilmiştir) Spectro Ciros Vision ICP-ES yöntemi ve diğer elementler için ise Perkin Elmer Elan 6100 ICP-MS yöntemi kullanılmıştır. Analizlerde; 0.2 g örnek grafit potada 1.5 g LiBO₂ flux ile karıştırılmış, flux/örnek karışımı 1050 °C ye kadar ısıtılmıştır. Eriyen karışım hemen 100 ml, 5% HN₃ içine dökülmüştür. Çözelti 2 saat çalkalanmış, polypropylen test tüpüne boşaltılmış, kalibrasyon standartları, düzeltme standartları ve reaktifler sırayla eklenmiştir.

Mordenitçe zengin iki örnekte, TÜBİTAK–Marmara Araştırma Merkezi (Gebze, Kocaeli)’nde JEOL JSM 6335F (Field Emission Scanning Electron Microscope) model taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak mineral morfolojisi incelenmiş ve buna bağlı EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometre) ile de mordenit kristallerinden nokta kimyasal analiz alınmıştır.

1.3 Önceki Çalışmalar

Şile-Ağva (İstanbul) Bölgesi hem genel jeolojik amaçlı hem de endüstriyel hammaddelere yönelik olarak çeşitli jeolojik çalışmalara konu olmuştur. Bu çalışmaların önemli bölümüne aşağıda tarihsel sıra içinde değinilmiştir. Zeolit oluşumları ile ilgili bölgesel ölçekteki çalışmalar ise ayrı bir başlık altında verilmiştir ve burada sadece çalışma alanı çevresi ile sınırlı kalınmayıp yakın bölgedeki çalışmalara da değinilmiştir.

1.3.1 Genel Jeoloji, Volkanizma ve Kil Oluşumları ile İlgili Çalışmalar

Baykal (1943), Şile Bölgesinin jeolojisini incelediği çalışmasında Lütésiyen (Eosen) yaşlı “Şile şaryajı”nı rapor etmiştir.

Okay (1948), Şile-Kartal-Riva arasındaki bölgenin jeolojisini-stratigrafisini ortaya koymuştur. Çalışmada Paleozoyik'den günümüze dek çeşitli çökel grupları ve volkanik kayalar ayırtlanmıştır. Bölgedeki volkanik kayalarda zeolitlenme ile ilgili ilk veriler bu çalışmada açıklanmış, bazaltlar içerisindeki analsim oluşumu rapor edilmiştir.

Yeniyol (1984), İstanbul'un kuzeyindeki Üst Kretase volkanik kayalarının yüzeysel alterasyonu sonucu oluşan kalıntı kaolin ve sedimanter kil yataklarını incelemiştir. Bölgede, benzer alterasyon koşullarında oluşmuş farklı bileşimli kaolinler ana kayanın petrografisine bağlı olarak gelişmiştir. Bölgede killeşmenin yanında, serizitleşme, karbonatlaşma, zeolitlenme ve kloritleşme de Üst Kretase volkaniklerinde gelişen diğer alterasyon tipleri olarak rapor edilmiştir.

Ercan ve Gedik (1986), Bu çalışmada, Karadeniz ve Trakya'da uzanan Pontid kuşağında yer alan Üst Kretase ve Oligosen yaşlı volkanizmaların yeraltında bulunan lavlarının kimyasal özellikleri incelenmiş ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Karadenizde yapılan sondajların değerlendirmelerinde Üst Kretase yay volkanizmasının Karadeniz tabanında da devam ettiği, şosonitik ve kalkalkalen nitelikte olduğu ortaya konmuştur.

Ercan ve Yeniyol (1990), Çalışmada, İstanbul'un kuzeyinde Karadeniz kıyıları boyunca yüzlekler veren ve Siluriyen'den başlayıp Kuvaterner'e varan yaşlardaki kayalar birimleri incelenmiştir. Bölgede Üst Kretase volkanizması spilit, bazalt, andezit, trakiandezit, dasit ve riolit lavları ile tüf ve aglomeralar gibi ürünler vermiştir. Bu volkanik kayaların, inceleme alanındaki kalıntı kaolin ve sedimanter kil yataklarının ana kayacı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, jeokimyasal çalışmaların sonucunda bu kayaların kalkalkalen nitelikte, kabuksal kökenli, kompresyonel tektonik rejimde gelişen bir yitim zonundan türeyen ada yayı volkanikleri oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Uz ve diğ. (1992), Şile-Domalı güneyinde, geniş alandaki Neojen çökeller içindeki kil seviyelerini mineralojik ve kimyasal olarak açıklamışlar, andezitlerden itibaren kil seviyelerindeki farklılıkları ortaya koymuşlardır.

Ercan ve diğ. (1998), Marmara denizi çevresindeki tersiyer volkanizmasını, kuzeyde karadeniz kıyıları boyunca yüzlekler veren Üst Kretase volkanizması ile birlikte

incelemişlerdir. Üst Kretase yaşlı kayaçların genellikle kabuksal kökenli olup, plakaların birbirlerine yaklaşımları ile meydana gelen tektonik rejimde gelişen, yitim zonundan türeyen ada yayı volkanikleri oldukları rapor edilmiştir.

Özdamar (1998), Şile Bölgesinde Avcıkoru-Domalı-Sofular yöresi kömüraltı killerinin mineralojisini incelemiştir ve değişimleri ortaya koymuştur. Killeri oluşturan mineraller kuvars, kaolin, illit, montmorillonit olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada kaolinler düzensiz tip olarak adlandırılmış ve in-situ (yerinde) olarak oluştukları ileri sürülmüştür.

Keskin ve diğ. (2003), Çalışmacılar, İstanbul kuzeyinde yüzeyleyen Kavaklar grubu olarak isimlendirilen Üst Kretase yaşlı volkanojenik istifini stratigrafi, petroloji ve jeokimyasal özellikleri bakımından incelemişler ve söz konusu istifin litosferik bir gerilme ortamında oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ortaya çıkarttıkları sonuçlara göre, önceki çalışmaların aksine, Kavaklar grubunun hiçbir biriminin fasiyes özelliklerinden dolayı yay ortamına ait olamayacağını öne sürmüşlerdir.

1.3.2 Zeolit Oluşumu ile İlgili Çalışmalar

Uz ve diğ. (1996), Çalışmacılar tarafından Karamürsel (Yalova) bölgesindeki Eosen yaşlı dasitik tüflerde holandit-klinoptilolit türü zeolitler ve ayrıca diğer otijen mineraller incelenmiştir. Zeolit mineralinin yüksek ısı kararlı ve Ca' ca zengin klinoptilolitler olduğu belirtilmekte ve zeolitleşmenin muhtemelen denizel oluşum tipinde olduğu açıklanmaktadır.

Esenli ve diğ. (1997), Şile bölgesindeki Üst Kretase volkaniklerinde ayrışma ürünü olarak mordenit türü zeolit minerali saptamışlardır. Mordenitin kuvars ile parajenezi ve kil minerallerinin kendi aralarında ve kuvars ile parajenezinin yaygın olduğunu belirtmişlerdir. Mordenitli örneklerin Ca ve K'ca zengin oldukları ve Ca miktarındaki artışa paralel olarak mordenit kristallerinin tipik lifsel yapıdan uzaklaştıklarının ve tabular yapı sergilediklerinin rapor edildiği bu çalışma ile Şile bölgesinde endüstriyel anlamda bir zeolitleşme ilk kez ortaya konmaktadır. Ancak, fibrik yapıli mordenitler gözlenmemiş ve zeolitleşmenin kökenine kısıtlı örnekleme nedeniyle açıklık getirilmemiştir.

Esenli ve diğ. (2005), Çalışmada Keşan (Edirne) bölgesindeki Eosen-Oligosen yaşlı dasitik bileşimli camsı tüflerin alterasyonu sonucu oluşan ve başlıca mordenit,

klinoptilolit ve analsim olmak üzere zeolit mineralleri incelenmiştir. Analsim ile mordenitlerin hiçbir örnekte birlikte olmadıkları ve bunların birbirleri ile alternatif seviyeler oluşturdıkları ortaya konmuş ve ayrıca tüm kaya kimyası ile ikincil mineraloji arasındaki ilişki açıklanmıştır. Ayrıca, mordenitlerin kimyasının ve dokusunun stratigrafi ile kontrollü olduğu rapor edilmiştir.

Yavuz ve diğ. (2005), Keşan (Edirne) bölgesine benzer olarak, bu çalışmada da Gelibolu (Çanakkale) bölgesinde Eosen yaşlı dasitik tüflerde mordenit, analsim ve klinoptilolit türü zeolit mineralleri rapor edilmiştir.

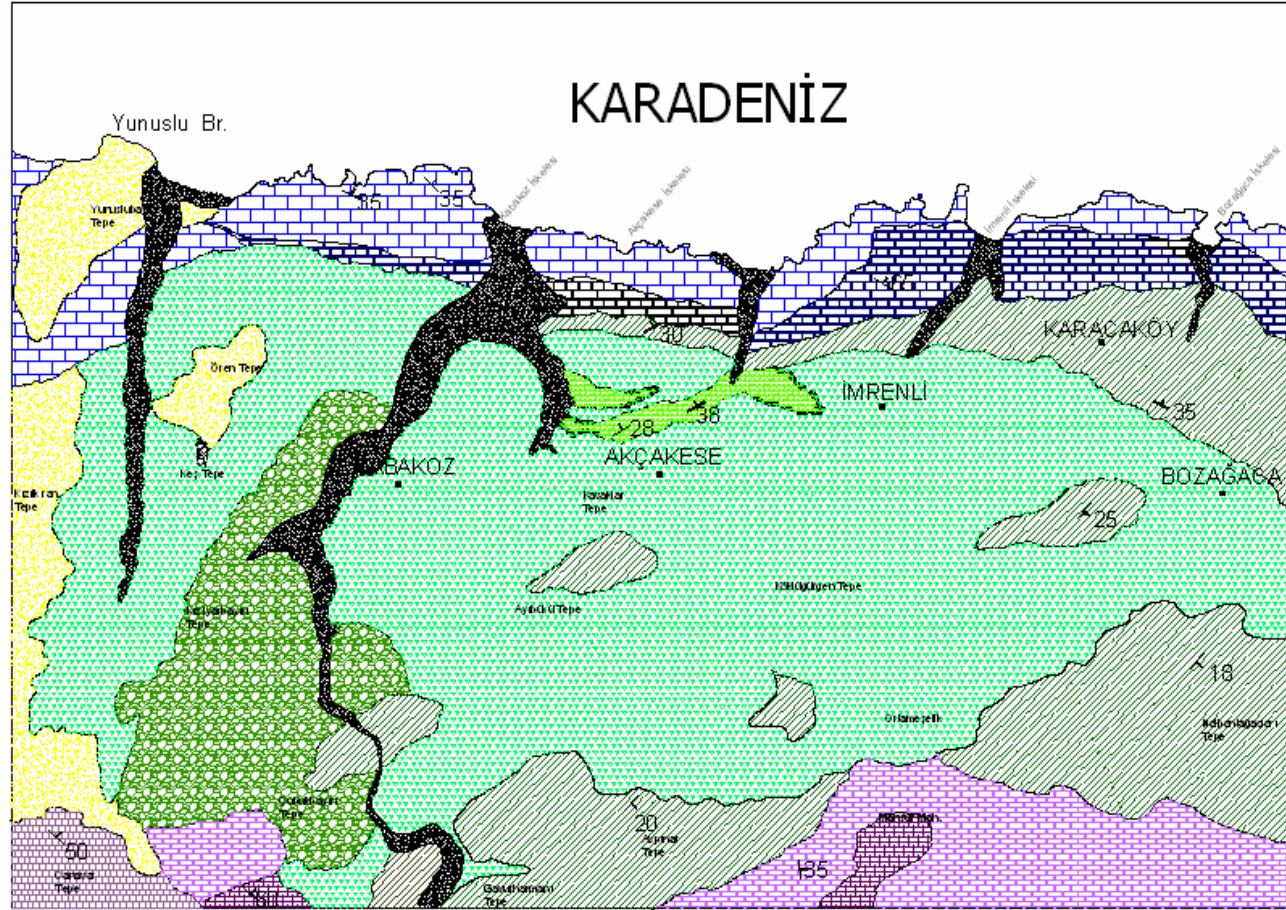
Özgür (2005), Çalışmada, Karamürsel'in güneybatısı ve doğusunu içeren birinci bölge ile Çınarcık yakın güneyini içeren ikinci bölgeden oluşan inceleme alanında bulunan tüfler zeolit içeriği, türü ve yayılımı açısından jeolojik, mineralojik, petrografik ve jeokimyasal açıdan incelenmiştir. Zeolit oluşumuna hamurda, bazen hamurun tamamını, bazen bir kısmını oluşturacak şekilde gerek pomza, gerekse de cam parçalarının özellikle kenar kesimlerinde rastlandığı rapor edilmiştir.

2 ÇALIŞMA ALANININ JEOLJİSİ, LİTOSTRATİGRAFİSİ, KAYAÇ BİRİMLERİNİN PETROGRAFİSİ VE MİNERALOGİSİ

Çalışma alanında, farklı oluşum ortamlarında gelişmiş ve farklı yaşlarda olan formasyonlar bulunur. Bunlar alttan üste doğru Triyas yaşlı kireçtaşları, Üst Kretase yaşlı sedimanter ve volkanikler, Eosen yaşlı marn ve kireçtaşları, Pliyosen yaşlı genç çökeller ve Kuvaterner yaşlı alüvyonlardır (EK 1, 1/25000 ölçekli jeoloji haritası). Şekil 2.1 de çalışma alanının jeolojik haritası, Şekil 2.2 de ise birimlerin litostratigrafik dikme kesiti verilmiştir. Formasyonlar, litostratigrafik olarak anlatılmıştır ve bunlara ait jeolojik yaşlar tümüyle literatür verilerine dayanmaktadır. Çalışmanın asıl konusunu oluşturan volkanikler ve volkaniklerin bir kısım litolojilerindeki zeolit oluşumu bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Diğer kayaç birimleri hakkında ayrıntıya girilmemiş ve bunların sadece bölgesel özellikleri, sahadaki yayılımları ve bunların stratigrafik, dokanak ilişkileri, saha gözlemleri ışığında özet bilgilerle verilmiştir.

2.1 Triyas; Kireçtaşları

Çalışma alanında gözlenen kireçtaşları üç ayrı litolojiden oluşur. Bunlar;1) Şeyl artabakalı yumrulu, killi kireçtaşları, 2) Karstik kireçtaşları ve 3) Kıltaşı aratabakalı plakete kireçtaşlarıdır. Bu çökellerin yaşı Triyas olarak (**Ketin, 1983**) tarafından verilmiştir.



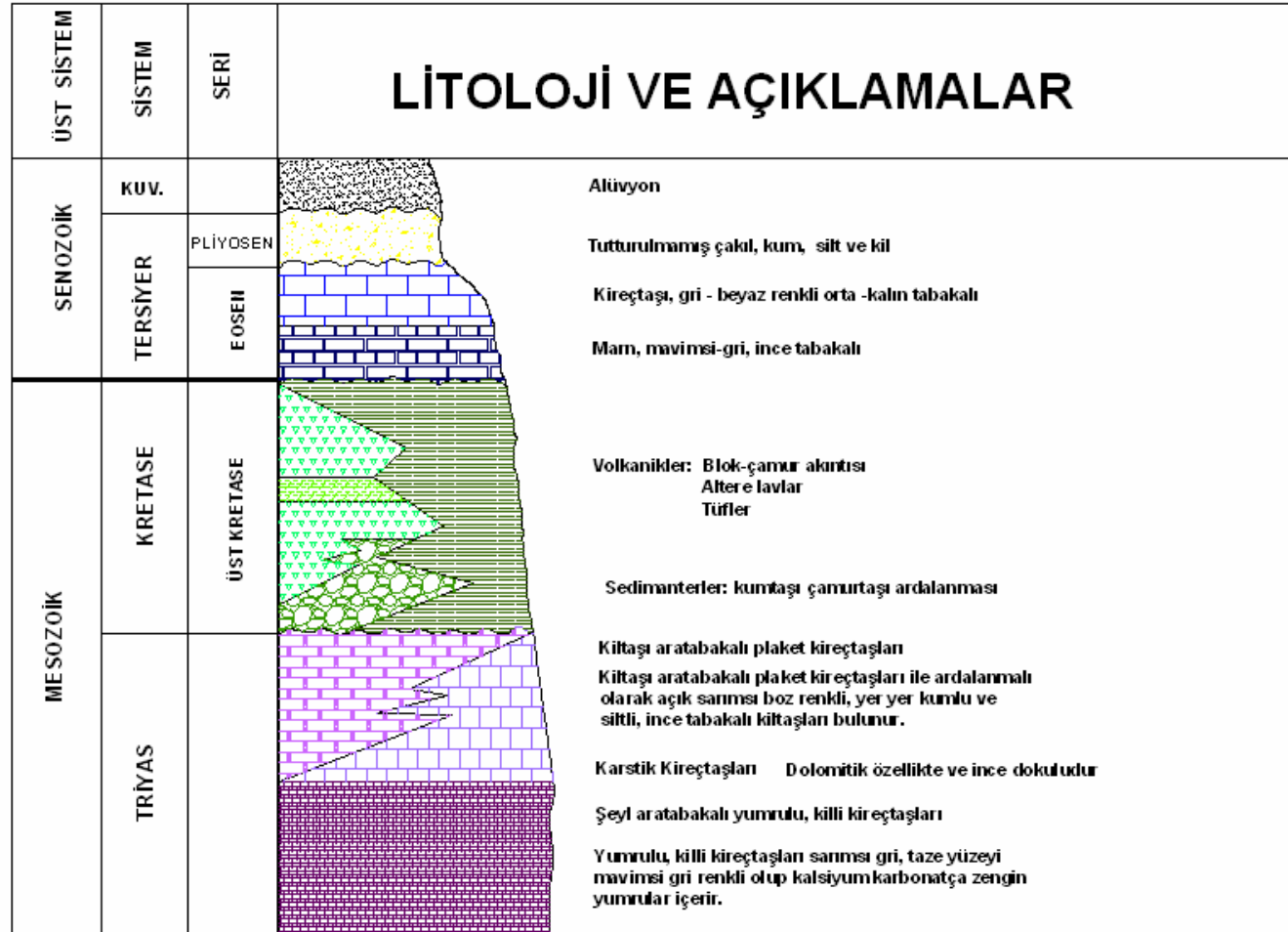
0 Km 2

AÇIKLAMALAR

ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ
S EMOZİK	KUV.	
	TERİYER	PLİYOSEN EÖSEN
MESOZİK	KRETASE	
	TRİYAS	

- Alüvyon
- Kum, silt, kil
- Kireçtaşı
- Mam
- Tuf
- Altere Lav
- Blok - çamur akıntısı
- Kumtaşı, çamurtaşı
- Plaket kireçtaşı
- Karstik kireçtaşı
- Yumrulu kireçtaşı

Şekil 2.1: Çalışma alanının jeolojik haritası



Şekil 2.2: Çalışma alanındaki birimlerin litostratigrafik dikme kesiti

2.1.1 Şeyl aratabakalı yumrulu, killi kireçtaşları

İnceleme alanında Mansur mahallesi civarında ve Çubukbayır Tepe güneyinde yayılım gösterir. Yumrulu, killi kireçtaşları sarımsı gri, taze yüzeyi mavimsi gri renkli olup kalsiyum karbonatça zengin yumrular içerir. Yumrular dışındaki kesimler killidir. Yumrulu kireçtaşı genellikle orta kalınlıkta tabakalanma gösterir. Tabaka doğrultuları KB GD eğimleri ise 60 - 70° dir. Yumrulu - killi kireçtaşları içinde aratabakalı olarak izlenen şeyller ise sarımtırak kahverengi, ince tabakalı ve şisti yapılıdır. Şeyller, kireçtaşı tabakaları arasında bazen ince bantlar halinde bazen de 1 m. kalınlığa ulaşan tabakalar halinde izlenirler.

İnceleme alanında şeyl aratabakalı yumrulu, killi kireçtaşı birimi içerisinde irili ufaklı kireçtaşı ve kıltaşı merceklerine rastlanmıştır. Kireçtaşı mercekleri, dış görünüş itibarıyla gri-beyaz, taze yüzeyi genellikle gri, dolomitik, ince dokulu, erime boşlukludur. Genellikle orta ve kalın tabakalıdır. Kıltaşı mercekleri ise genellikle sarımtırak kırmızımsı kahverenkli çok ince tabakalıdır.

2.1.2 Karstik Kireçtaşları

Şeyl aratabakalı yumrulu, killi kireçtaşı üzerine uyumlu olarak gelen ve taban sınırı bu birimle yanal geçişli olan koyu gri renkli karstik kireçtaşına ise Canavar Tepe ve Çubuklu Tepe dolaylarında rastlanmaktadır. Kayaç koyu gri-mor, taze yüzeyi pembe-bej renkli, yer yer dolomitik özellikte ve ince dokuludur. Tabaka kalınlığı yaklaşık 30 cm dir. Tabaka doğrultuları KB - GD, eğimleri ise 50-55° arasındadır. Birimde eğimleri KB-GB, KD-GD gelişen 2 çatlak sistemi vardır.

2.1.3 Kıltaşı aratabakalı plaket kireçtaşları

Kıltaşı aratabakalı plaket kireçtaşlarına çalışma alanının güneyinde Obeyli, ve Elmalılarla'da izlenir. Gri renkli karstik kireçtaşı üzerine uyumlu olarak gelen kıltaşı aratabakalı plaket kireçtaşları, genel renk olarak sarımsı gri renkte izlenirler. Kayacın taze yüzeyi gri renkli olup, ince tabakalıdır. Tabakalar KB GD doğrultulu eğimleri ise 30-35° arasındadır. Kıltaşı aratabakalı plaket kireçtaşları ile arıdanmalı olarak açık sarımsı boz renkli, yer yer kumlu ve siltli, ince tabakalı kıltaşları bulunur.

2.2 Üst Kretase; Sedimanter Kayaçlar

İstanbul Kuzeyinde yeralan Üst Kretase yaşlı çökel kayaçlar, konglomera ile başlayan ve kumtaşı, silttaşı, marn, kiltası, kireçtaşı ardalıması şeklinde olup, fliş özelliği göstermektedirler (Ercan ve Yeniyol, 1990). Üst Kretase yaşlı çökel kayaçlar, Keskin ve diğ. (2003) tarafından da Bozhane formasyonu olarak adlandırılmıştır ve bunlar tabanda silisiklastik sedimentlerle başlar üstte volkanoklastik çökeller ile son bulur.

Birimin kayaçlarına çalışma alanının güney ve güneydoğusunda Bozağaca'nın güneyi, Avpınar Tepe, Gavurharmanı Tepe ve çevresinde rastlanmaktadır (Ek 1 Jeoloji haritası). Birime ait çökeller başlıca kumtaşı-çamurtaşı ardalıması şeklinde izlenir. Kayaçların çakılları andezit, karstik kireçtaşı, plaket kireçtaşı kökenli, çimentosu ise karbonatlıdır. Tabaka kalınlıkları 10-35 cm arasındadır ve muntazam, ince ve orta tabakalıdır. Tabaka doğrultuları KB-GD olup eğimleri değişken, güneydoğu yönlüdür

Bu birim, inceleme alanında kiltası aratabakalı plaket kireçtaşı üzerinde bazen de, plaket kireçtaşının aşındığı yerlerde doğrudan gri renkli karstik kireçtaşının üzerinde izlenir. Birimin üzerine diskordansla güncel çökeller gelmektedir.

2.3 Üst Kretase; Volkanik Kayaçlar

Volkanik kayaçlar, inceleme alanında izlenen en yaygın kayaç topluluğudur. Bunların, ada yayı volkanizmasının ürünleri olan bazalt, bazaltik andezit, andezit, dasit, riyodasit ve riyolit türdeki lav, çoğunlukla altere lav domları, tuf birimleri, bunları kesen dayklar ve tüm bu volkaniklerle arakatkılı bulunan volkanojenik çökel kayaçlardan oluştuğu Ercan (1977) tarafından, ortaya konmuştur. Denizaltı volkanizmasını temsil eden volkanik kayaçlarda pek çok yerde arakatkılı olan fosilli çökel kayaçlarda ayrıntılı incelemeler yapan Baykal (1943 ve 1971), Baykal ve Kaya (1966), Baykal ve Önalın (1979), Okay (1948), Akartuna (1953) ile Yeniyol ve Ercan (1989, 1990) gerek volkanik, gerekse çökel kayaçların tamamen Üst Kretase'de (Santoniyen-Kampaniyen-Mestrithtiyen) oluştuklarını saptamışlardır.

İstanbul Kuzeyinde mostra veren volkanikler, Keskin vd. (2003) tarafından Kavaklar grubu olarak adlandırılmış ve üç formasyona ayrılmıştır. Bunlar; tabandan tavana doğru, birbirleri ile uyumlu Bozhane formasyonu, Garipçe Formasyonu ve Kısırkaya formasyonları olarak adlandırılmıştır.

Volkanikler çalışma alanında oldukça geniş bir yayılıma sahiptir. Yaygın ve ileri derecede bozuşma gösteren volkaniklerde alterasyonun yaygın olduğu kesimlerde kayacın birincil dokusu genelde kaybolmuş ve değişikliğe uğramıştır. Ayrışma derecesine bağlı olarak kayaçlar, değişim sonucunda daha ince taneli, kırılğan ve az-orta sert, çekiç ile vurulduğunda ise kolayca ufalanıp dağılabilen bir yapı kazanmıştır.

Üst Kretase volkanik kayaçları, bölgenin jeoloji haritasında birbirleri ile yanal geçişli olarak, blok-çamur akıntısı, altere lavlar ve tüfler olmak üzere üç birime ayrılmıştır.

2.3.1 Blok- çamur akıntıları

Blok -çamur akıntıları çalışma alanının batısında, Kabakoz köyünün güneyinde ve batısında izlenirler. Arazide yeşilimsi sarı, koyu yeşil renkte izlenen blok-çamur akıntılarının blokları yarı yuvarlak-yarıköşeli, nadiren köşeli ve farklı boyutlardadır (Şekil 2.3). Blok boyutları genelde 10-35 cm arasındadır. Blok-çamur akıntılarındaki matriksin bileşimi lav bloklarının bileşimi ile aynıdır (Şekil 2.4, Şekil 2.5).



Şekil 2.3: Kabakoz köyü batısında izlenen blok-çamur akıntılarının genel görünümü



Şekil 2.4: Kabakoz köyü batısında izlenen blok ve aynı bileşimdeki matriksin tipik akma yapısı



Şekil 2.5: Ören Tepe güneyinde gözlenen ana kayaç dokusunu kısmen koruyan blok örneği

2.3.2 Altere Lavlar

Altere lavlar çalışma alanının büyük bir kesimini kaplar; Yunusludere'den başlayarak, Kabakozun doğusu, Akçakese çevresi, İmrenli ve Ağva güneybatısına kadar yayılım gösterir. Lavlardaki alterasyon miktarı çalışma alanının doğusuna doğru artarak devam eder (Şekil 2.6).

Altere lavlar ise yeşil, yeşilimsi bej, kirli sarı özellikle demir oksit getiriminin fazla olduğu yerlerde kahverengi olarak izlenir (Şekil 2.7, Şekil 2.8). Altere lavlar, tipik bir denizaltı volkanizması özellikleri taşıyan Üst Kretase yaşlı volkaniklerinde en yaygın bulunan ve ileri derecede bozuşma gösteren kayalardır (**Ercan, 1998**). Bunlarda varlığı tesbit edilen killeşme endüstriyel önemdedir (**Yeniyol 1984**). Altere lavlarda varlığı tesbit edilen diğer alterasyon türleri ise serizitleşme, kloritleşme, karbonatlaşma ve zeolitlenmedir (**Yeniyol, 1983**). Birimlerin jeokimyası ve petrografisi bir sonraki bölümde ayrıntılı biçimde verilecektir fakat başlıca özelliklerini burada vermek birimler arasındaki farklılıkları anlamak açısından yerinde olacaktır. Altere lavlar, petrografik ve mineralojik açıdan ele alındığında andezit bileşimli oldukları görülmüştür. Lavlar, porfirik, hyaloporfirik ve pilotaksitik dokudadırlar. Mineralojik bileşimi ise esas olarak, plajyoklaz, daha az olarak hornblend, piroksen, biyotit ve opak mineraller oluşturur. Altere lavların, subalkalin karakterde oldukları, ve majör - iz element karakteristiklerine dayalı sınıflandırma diyagramlarındaki andezit, bazaltik-andezit bölümüne düştükleri görülmektedir.



Şekil 2.6: Akçakese köyü güney doğusunda altere andezitlerin yayılımı.



Şekil 2.7: Kabakoz köyünde izlenen altere lavlar.



Şekil 2.8: Kabakoz köyü doğusunda izlenen altere andezitler. Alterasyon derecesinde bu kesimde artış bulunmaktadır.

2.3.3 Tüfler

Çalışma alanında, tüflerin en ideal izlendiği alanlar, Akçakese köyü civarında, Cilve tepe dolaylarıdır. Altere lavlar içerisinde varlığı tesbit edilen tuf düzeyi açık yeşil, beyaz renkli, ince tabakalıdır (Şekil 2.9). Kayacın ilksel dokusu tamamen bozulmuştur (Şekil 2.10). Sahada diğer birimlerden ayırt edilmesi bazı lokasyonlarda nispeten zor ama özellikle Akçakese - İmrenli mevkiinde kolaydır (Şekil 2.11). Çalışmanın asıl konusunu oluşturan zeolitleşme, tüflerde meydana gelmiştir. Akçakese dolaylarında izlenen tüflerde sistematik örnekleme yapılmış ve dikme kesit alınmıştır. Burada tuf kalınlığı yaklaşık 30 m. dir.



Şekil 2.9: Tüflerin dış yüzeyleri açık yeşil bej renklidir.



Şekil 2.10: Akçakese köyü girişinde tüflerin genel görünümü



Şekil 2.11: Akçakese köyü batı çıkışında tüflerin görünümü.

2.4 Eosen; Kireçtaşları

Bu birim, Üst Kretase volkanikleri üzerine uyumsuz olarak gelir. Daha önceki çalışmacılar orta kalınlıkta tabakalı, kireçtaşı ve marnlar içinde bazı seviyelerde bollaşan kuvars kırıntıları, volkanik çakıllar, manyetit taneleri ve fosilleri dikkate alarak bu birimi litoklastlı biyomikrit olarak adlamışlardır. Birimin yaşı Nummulites Laevigatus, Nummulites Perforatus ve Assilina fosillerine dayanılarak Eosen – Lütesiyen olarak belirlenmiştir (**Baykal, 1943**).

Marnlar Karadeniz boyunca doğu-batı doğrultusunda yer almaktadır. Çoğunlukla orta kalınlıkta yer yer ince tabakalıdır. Genel görünümleri gri ve mavimsi renkli olup, taze yüzeyleri açık bej renklidir. Küçük mika pulları ve ince demir oksit damarları izlenmiştir.

Marnlar üzerine uyumlu gelen kireçtaşları çalışma alanında Karadeniz boyunca doğu-batı doğrultusunda yer almaktadır (Şekil 2.12). Gri-beyaz renkli ince dokulu ara seviyeler halinde marn içerir. Orta-kalın tabakalıdır. Kireçtaşlarından derlenen numunelerden 1 adedi üzerinde yapılan XRD çalışması neticesinde mineral bileşimi %100 kalsit olarak bulunmuştur.



Şekil 2.12: Karadeniz sahilinde Elbiz adasında gözlenen kireçtaşları

2.5 Pliyosen; Çakıl - Kum - Silt- Kil

Çalışma alanında Çayırbaşı ve Yeniköy'ün kuzeydoğusunda gözlenen birim, İstanbul'da en iyi Belgrad ormanlarında yüzeylendiği için önceki çalışmacılar tarafından Belgrad Formasyonu olarak adlandırılmıştır (**Arıç, 1955**). Esas olarak kırmızı kahve, bazen sarı renkli tutturulmamış çakıl, kum, silt ve kilden oluşur. Polijenik kökenli çakıllar 5-10 cm çaplı ve iyi yuvarlaklaşmıştır. Bu birim, çalışma alanında alttan diskordans ile Eosen kireçtaşları üzerine gelirken, üstten sahil kumulları tarafından uyumlu olarak örtülmektedir (Şekil 2.13). Birimin yaşını **Pamir ve Sayar (1933)** Küçükçekmece gölü kenarında çakıllı birim içinde buldukları Hipparion dişi sayesinde Pliyosen olarak belirlemişlerdir.



Şekil 2.13: Çayırbaşı kuzeyinde kireçtaşları ve genç çökeller

2.6 Kuvaterner; Alüvyon

Çalışma alanında, Karadeniz’e dökülen derelerin mansabında izlenen diğer bir birim ise kırmızımsı, sarımsı, boz renkli silt kum, kil ve çakıllardan meydana gelen güncel çökellerdir. Kumlar 15 m. ye kadar tutturulmamış ve az killidir orta, ince ve silt boyutunda olabilir. Yüzeye yakın yerler demir oksitli suların etkisi ile sarı, kırmızı renklerde görülmektedir. Daha derinlere inildikçe kil oranı artmakta ve tutturulmuş hale geçmektedir.

3 VOLKANİK KAYAÇLARIN PETROGRAFİSİ, MİNERALOGİSİ VE JEOKİMYASI

3.1. Petrografi ve Mineraloji

3.1.1 Blok-Çamur Akıntıları

Blok-çamur akıntısı litolojilerinden alınan blok boyutundaki örneklerin optik mikroskop incelemesinde, örnekler arasında, diğer bir ifade ile farklı mostralarda arasında önemli bir farklılık yoktur.

Çalışma alanından derlenen blok örneklerine ait ince kesitler üzerinde yapılan petrografik incelemeler şu sonucu ortaya koymuştur: Doku hyaloporfirik ve mikrolitik porfirik dokular arasında geçişler göstermektedir, hamur maddesi çoğunlukla volkanik camdan oluşmaktadır, bazı örneklerde mikrolit bulunmakta, ve kayacın fenokristalleri başlıca plajiolas, piroksen, amfibol ve opak mineraller olup bunlar ayrışmaya uğramışlardır (Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3).

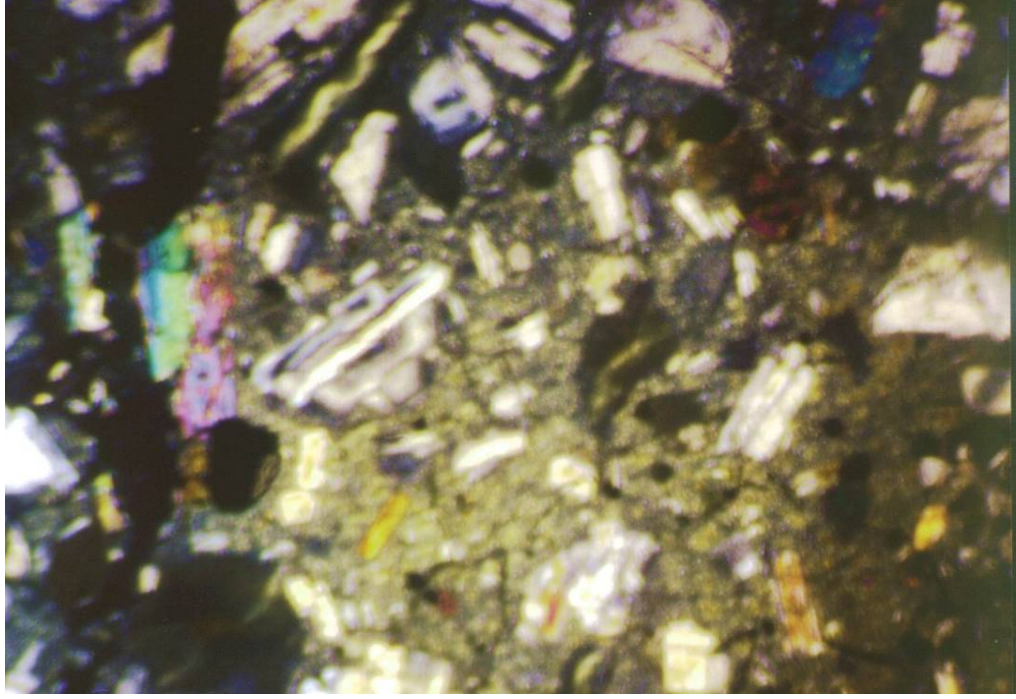
Fenokristaller boyut bakımından birbirinden az çok farklılık gösterirler. Blok örneklerinin gerek fenokristalleri gerekse mikrolitleri dikkate alındığında, örnekler genelindeki mineralojik bileşim ve volkanik cam modal oranlarının yaklaşık ortalamalar olarak; % 20-30 kuvars, % 10-15 plajiolas, % 5-10 piroksen, % 10-15 amfibol % 1 opak mineral ve % 25-30 volkanik camdan oluştuğu görülmüştür (Şekil 3.1.2). Optik mikroskoptaki bu gözlemin yanı sıra XRD analiz sonuçlarından da belirli oranlarda silis mineral varlığı (Opal-CT ve kuvars) ortaya çıkmıştır. Opal dönüşümleri büyük oranda volkanik camda meydana gelmiştir. Blok-çamur akıntısı örneklerine ait XRD çalışmalarının sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Buna göre, silisleşme (opal-CT ve ikincil kuvars), kloritleşme ve killeşme türü alterasyonların Şile-Ağva Bölgesi volkaniklerinin blok-çamur akıntısı birimindeki bloklar içerisinde gelişmiş olduğu XRD analizleri ile de saptanmıştır. Optik mikroskopta vartığı tesbit edilen amfibol, piroksen gibi bazı mineraller Tablo 3.1'de verilmemiştir. Çünkü miktarları diğer minerallere göre daha az olan bu mineraller XRD ile

saptanamamıştır. Bu minerallerin varlığı dikkate alınırsa, tabloda diğer mineraller için verilen değerlerden % 2 düşürmek doğru olacaktır.

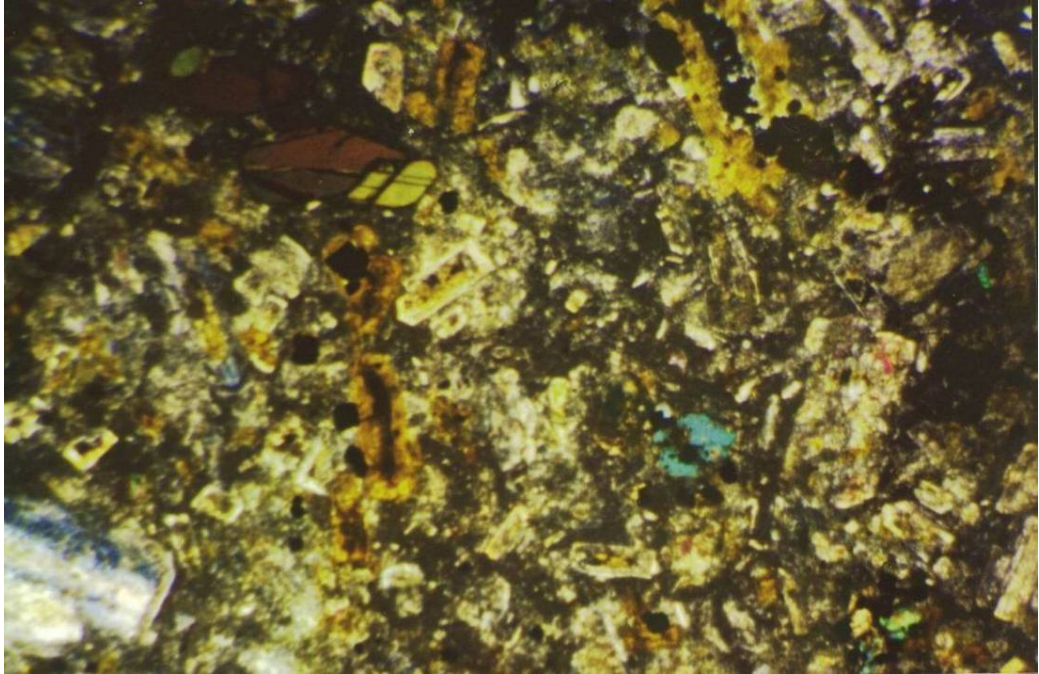
Tablo 3.1: Şile-Ağva arasından derlenen blok çamur akıntılara ait örneklerin XRD ile saptanan mineral % bileşimleri

Numune No	Kuvars	Plajioklas	Simektit	10 A° (İllit-Mika)	7 A° (Klorit-Kaolinit)	Opal-CT
1	20-25	10-15	5-10	-	-	50-55
2	15-20	25-30	15-20	-	-	30-35
5	25-30	5-10	15-20	-	-	50-55
7	30-35	-	-	15-20	20-25	20-25
27	25-30	5-10	5-10	-	-	50-55
29	20-25	10-15	5-10	-	-	50-55
30	30-35	10-15	-	-	-	50-55

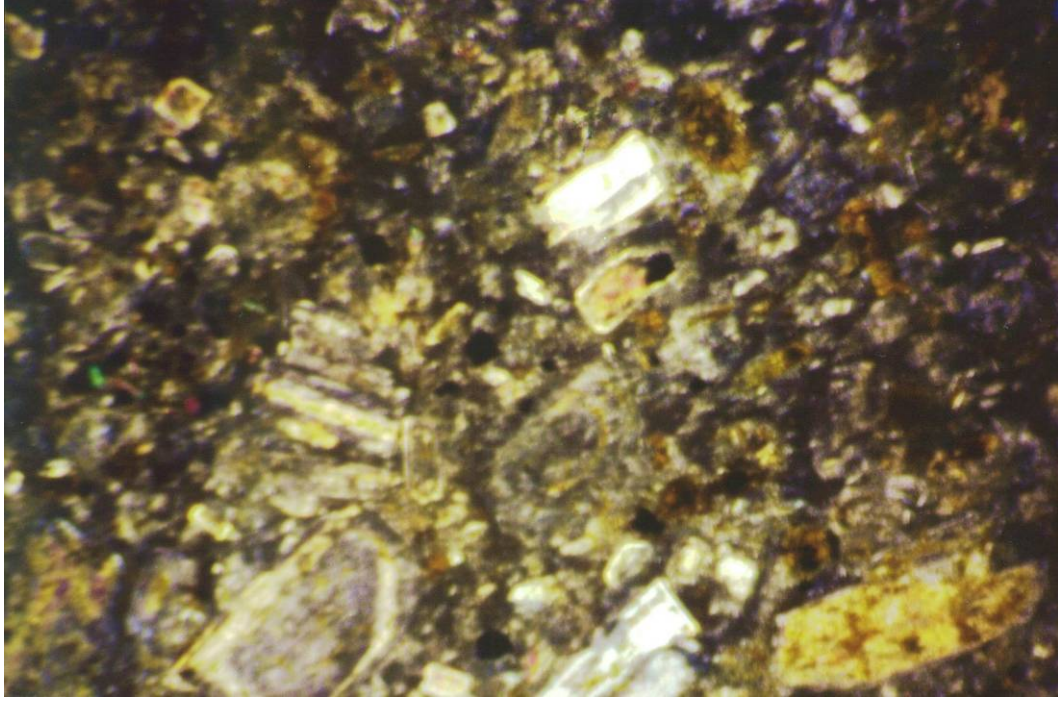
Plajioklas fenokristalleri piroksenlere göre daha iri boyuttadırlar. Mikrolitler ise çoğunlukla plajioklas daha az oranda piroksenlerden oluşur ve incelenen örnekler genelinde herhangi bir yönlenme göstermezler. Plajioklaslar polisentetik ikizlenme gösterirler ve genelde zonlu yapıya sahiptirler. Plajioklasların ikiz düzlemlerine göre elde edilen sönme açılarının değişim aralığı dikkate alındığında % 25-45 An (genelde andezin, nadiren oligoklaz) bileşimli oldukları anlaşılmıştır. Ayrışmamış plajioklas fenokristalleri nispeten özşekilli izlenirler. Bunlarda ve ayrışmanın az olduğu plajioklas fenokristallerinde dilinim düzlemleri boyunca ve kenarlarda ikincil dönüşümler olmasına rağmen kristaller az çok özşekillerini korumuşlardır (Şekil 3.1). Blok-çamur akıntılarının blokları içerisindeki plajioklaslar, altere lavların plajioklaslarından farklı olarak nispeten daha düşük bir alterasyon gösterirler. Bunlar çoğunlukla silisleşme, karbonatlaşma, kloritleşme ve killeşme türünde alterasyonlardır. Piroksenler yarı özşekilli uzun ve prizmatiktir ve 22° eğik sönme gösterirler. Piroksenlerin türü ojitlerdir. Ojitler bazen ikizli ve altere olarak gözlenir. Amfiboller hemen tüm kesitlerde saptanmıştır. Türleri hornblendlerdir. Hornblendler genelde tek yönlü kesitler (paralel kesit) halinde izlenirler ve nadiren iki yönlü (baklava tip) dilinimli (dik kesit) vardır. Sönme açıları 20-30° arasındadır. Opak mineraller bazı kesitlerde yarı özşekilli bazı örneklerde ise özşekilsiz olarak diğer kristallerin aralarında izlenirler. Hematit türü opak minerallerin çoğunlukta olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.1: Çayırbaşı köyü doğusundan alınan örneğe ait optik mikroskop görüntüsü (çift nikol, B: x 75). Kısım özşekilli plajioklasların dilinim düzlemleri ve kenarları boyunca ikincil dönüşümler vardır.



Şekil 3.2: Kabakoz batısındaki blok-çamur akıntısının bloklarına ait örneğin optik mikroskop görüntüsü (çift nikol, B: x 75). Fenokristaller kayacın yaklaşık % 70' ini oluşturmaktadır ve homojen dağılmışlardır.



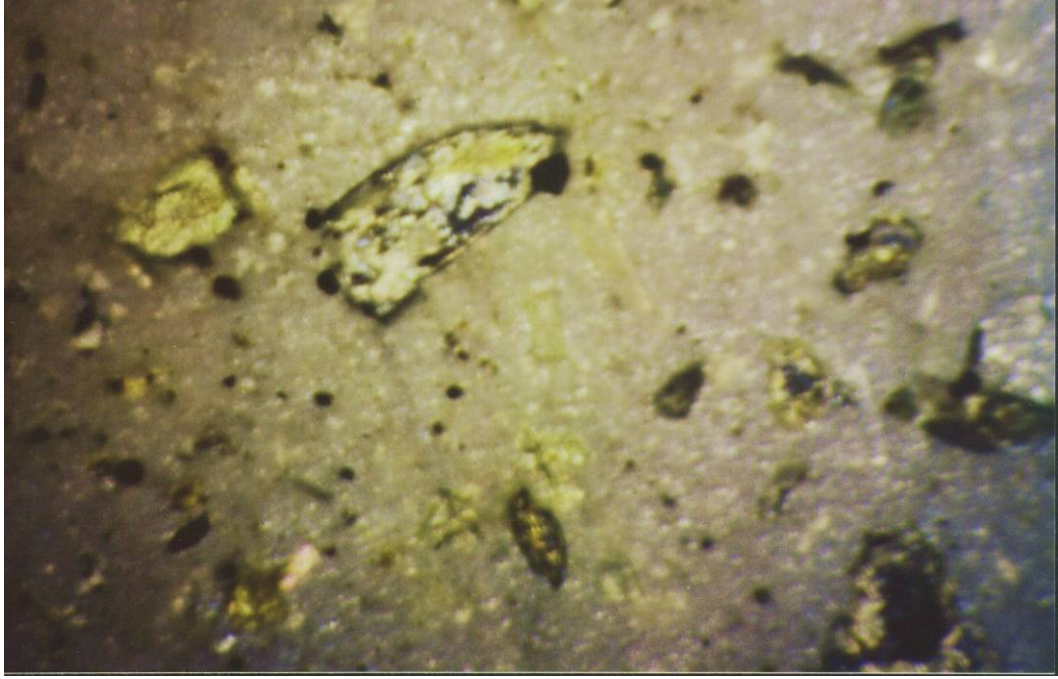
Şekil 3.3: Blok ve çamur akıntısının bloklarında plajioklas ve piroksenlerde alterasyon dış çeperlerden itibaren gözlenir (çift nikol, B: x 75).

Diğer taraftan, blok-çamur akıntısının çamur matriksinin ise muhtemelen tümüyle volkanojenik materyalden oluştuğu düşünülmektedir. Bu malzemeden zorlukla elde edilen ince kesitlerde ayırtedici çalışma yapılamamıştır. Ancak, plajioklas ve piroksen kristalleri saptanmıştır.

3.1.2 Altere Lavlar

Altere lavlardan derlenen örnekler oldukça dayanımsız olduklarından, az sayıda örnekten ince kesit alınabilmektedir. Bu örnekler arasında ise petrografik açıdan önemli farklılıklar bulunmamıştır. Optik mikroskop verilerine göre, altere lavların bileşiminin % 20-25 kuvars, % 15-20 plajioklas, % 5-10 piroksen, % 5-10 amfibol, % 1 opak mineral ve % 35-40 volkanik camdan meydana geldiği görülmüştür. Camı hamur büyük oranda ayrılmış ve ikincil minerallere dönüşmüştür. Ayrıca boşluklarda ikincil oluşumlar bulunmaktadır. Killeşme birincil kaya dokusunu ve görünümünü tamamen bozmuştur (Şekil 3.4). Kil minerallerinin başlıca simektit grup kil minerali (montmorillonit) türü olduğu XRD çalışmalarından anlaşılmıştır (Tablo 3.2). Simektit oranının örnekler genelinde % 40 lar mertebesinde olduğu gözlenir. Bu ise altere lavların volkanik cam maddesinin yüksek oranda simektite dönüştüğünü açıklar. O halde, altere lav birimi özellikle killeşmiştir. Zeolit (mordenit) dönüşümü

bu lavlarda olmamış kabul edilebilir. Çünkü bu lavlarda sadece iki örnekte zeolit saptanmıştır.



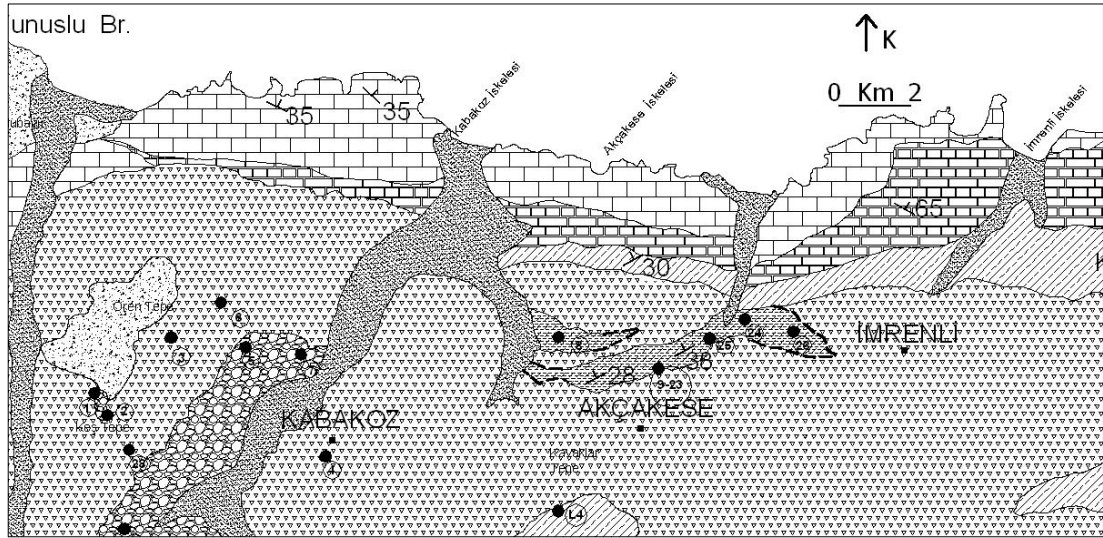
Şekil 3.4 : Kabakoz batısından alınan altere lavlara ait optik mikroskop görüntüsü. Fenokristallerin öz şekillerini koruyarak ayrıştığı görülüyor (tek nikol, B:x 75). Matriks büyük oranda ikincil minerallere dönüşmüştür.

Tablo 3.2: Şile-Ağva arasından derlenen altere lavlara ait örneklerin XRD ile saptanan mineral % bileşimleri

Numune No	Mordenit	Kuvars	Plajiolklas	Simektit	7 Å° (Klorit-Kaolinit)	Kalsit
3	15-20	25-30	10-15	35-40	-	-
4	10-15	15-20	25-30	30-35	-	5-10
6	-	20-25	<5	35-40	-	-
28	-	10-15	-	40-45	20-25	-

3.1.3. Tüfler

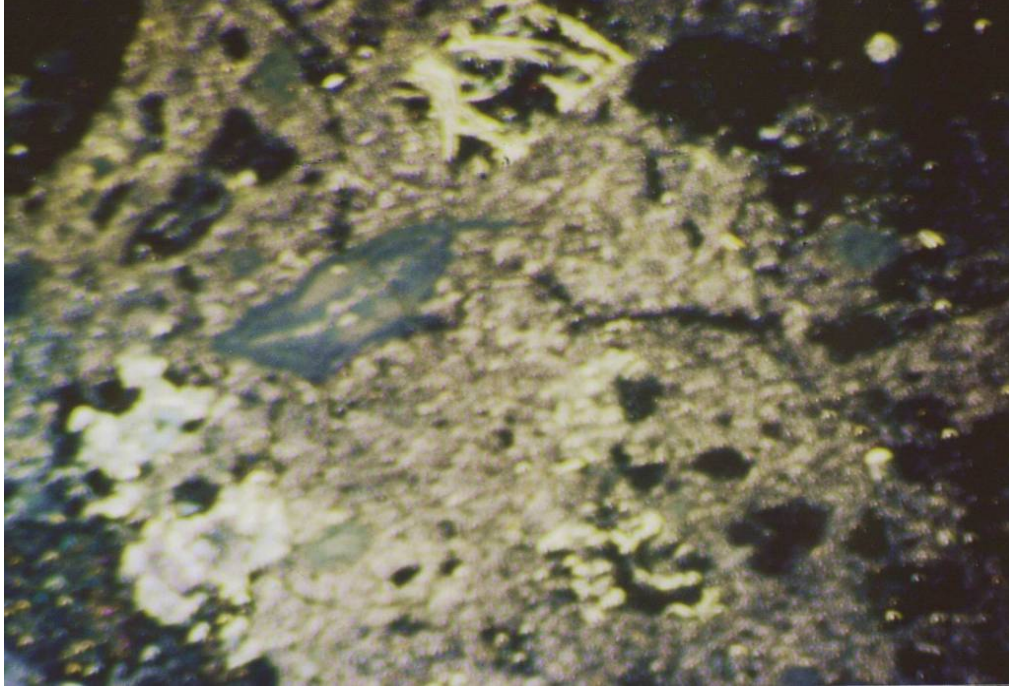
Çalışma alanında Akçakese köyü dolaylarında (Şekil 3.5), yüksek zeolitli birim olan tüflerden derlenen örneklerin optik mikroskop incelemelerinde şu özellikler saptanmıştır. Kayaçlarda ilksel doku kısmen bozulmuştur (Şekil 3.6) ve genel olarak hyalopilitik, mikrolitik porfirik ve vitrofirik porfirik dokular hakimdir. Kayaç örneklerinde; mineral-kristal parçaları, kayaç parçaları, cam ve pumis parçaları ile çok ince boyutlu matriks bulunur.



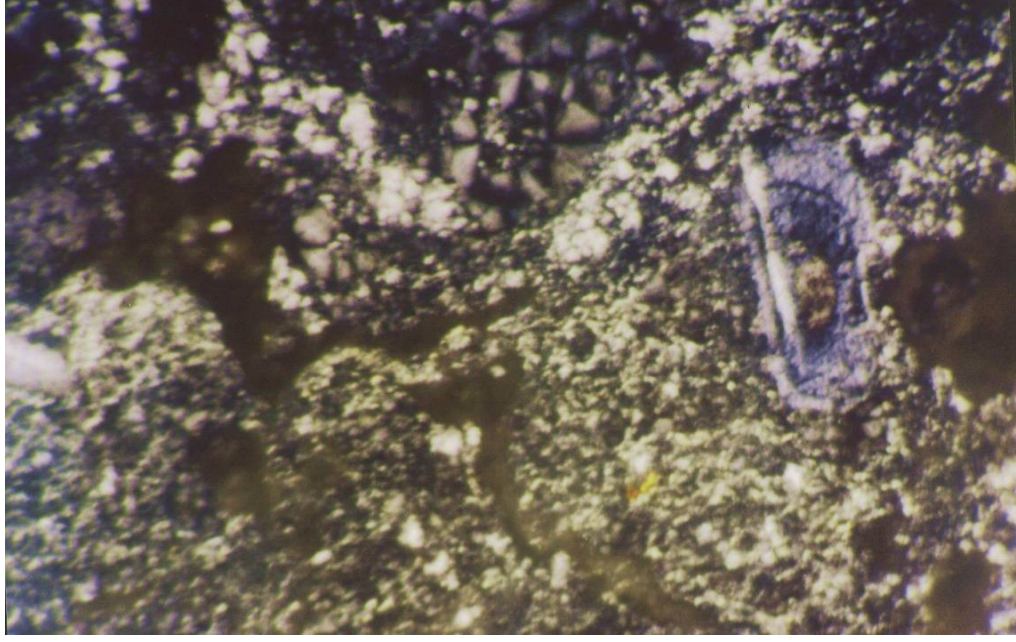
Şekil 3.5: Akçakese köyü civarında iki seviye olarak görülen yüksek zeolitli tuf birimi (Lejand açıklaması Şekil 2.1’de verilmiştir)

Mineral - kristal parçaları tüm kayanın % 5 - 35’sini meydana getirirler. Bunlar başlıca kuvars ve plajioklaslar, nadir olarak ise amfibol, biyotit ve opak minerallerdir. Kayaç parçaları % 2-5 oranında bulunurlar ve genelde volkanik kayaç parçaları, nadiren de kumtaşı parçalarıdır. Matriks ise % 65 - 95 oranındadır cam parçaları, toz - kül boyutlu bağlayıcı malzeme ve pumis parçalarından oluşmaktadır. Bazı cam parçaları belirlenebilir, bunlar eğrisel konkav kenarlıdır. Pumis parçaları ise lifsel yapılıdır. Gerek cam gerekse pumis parçaları çok ileri derecede altere olmuşlardır (Şekil 3.7). Dolayısıyla sınırları çoğu zaman anlaşılamamaktadır.

Plajioklaslarda zonlanma ve polisentetik ikizlenme gözlenmiştir. Plajioklaslarda etkili olan alterasyon çeşitleri, karbonatlaşma, kloritleşme, silisleşme ve killeşmedir (Şekil 3.8). Kuvarslar, boşluklarda meydana gelen ikincil kuvarsdır, önemli bir bölümü ise matrikste bulunur. Volkanik camın tamamen altere olduğu kil ve zeolit minerallerine dönüştüğü (Şekil 3.7), XRD verilerinden hareketle kesinlik kazanmış ancak optik mikroskopta zeolit ve kil mineralleri tayin edilememiştir.



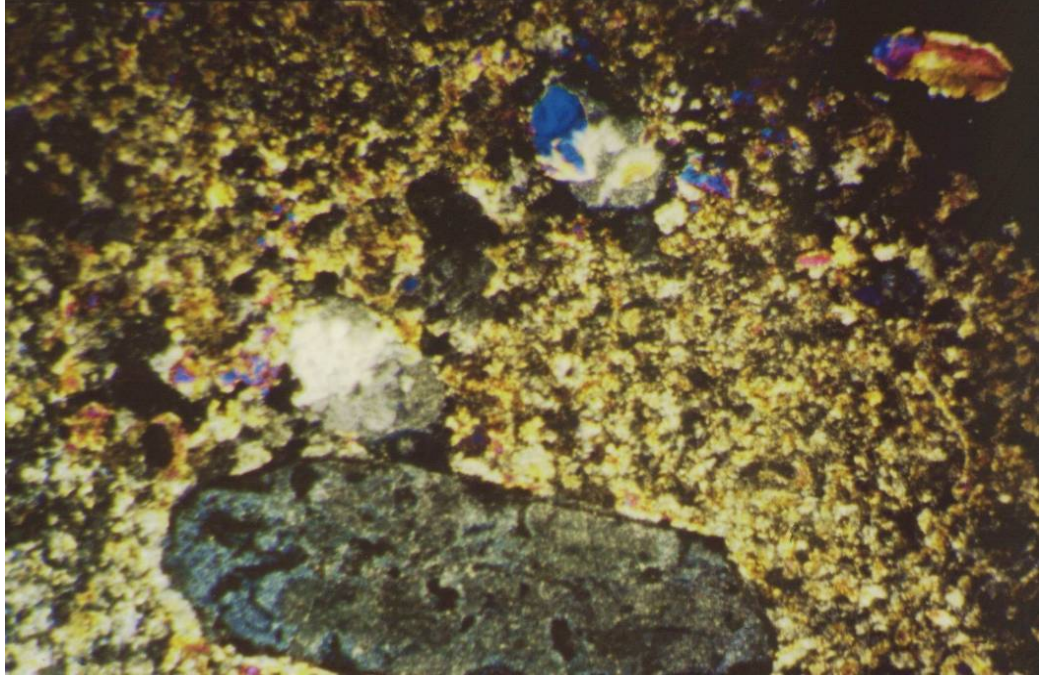
Şekil 3.6: Akçakese köyü dolaylarından derlenen tuf örneklerine ait optik mikroskop görüntüsü. Fenokristallerin ve volkanik camın alterasyonu açıkça görülmektedir (Tek nikol X 75).



Şekil 3.7: Akçakese köyü dolaylarında yüksek tüf örneklerine ait optik mikroskop görüntüsü. Matriks büyük oranda değişime uğramıştır (çift nikol B: x200).



Şekil 3.8: Akçakese köyü doğusunda yüksek zeolitli tüf örneklerinin optik mikroskop görüntüsü. Altere olmaya başlamış iri fenokristaller görülmektedir (çift nikol B: x200). Hem mineral parçaları hem de matriks önemli derecede altere olmuştur.



Şekil 3.9: Akçekese köyünden alınan tüf örneğinde fenokristallerde ve volkanik camda etkili olan alterasyon açıkça görülüyor.

XRD analiz sonuçlarına göre (Tablo 3.3) Şile-Ağva Bölgesinin tüflerinde, altere lavlarda meydana gelmiş yüksek kil alterasyonundan farklı olarak, zeolit alterasyonu ön plana çıkmıştır. Tablo 3.1.3’ den görüleceği üzere, tüflerde belirgin bir mordenit mineral varlığı vardır. Mordenit oranı % 5-65 arasında değişir ve genelde % 50 civarındadır. Mordenitin düşük olduğu örneklerde amorf madde oranı yüksektir. XRD analizlerinde, amorf madde oranı için yaklaşık $2\theta = 20-30^\circ$ arasındaki paternin hörgüç vermesinden faydalanılmıştır ve ayrıntısı “Çalışma Metodu” bölümünde verilmiştir. Bu sonuç göstermektedir ki mordenit oluşumu volkanik camdan dönüşümle meydana gelmiştir ve doğal olarak aralarında göreceli ilişki vardır. Bu nedenle Tablo 3.3’de de izleneceği gibi amorf madde oranı yüksek olunca mordenit oranı düşük olmakta veya tersi durum söz konusu olmaktadır.

Çalışma alanı tüf örneklerinde kil minerali olarak simektit (montmorillonit tür) bulunur, ancak bu mineral bazı örneklerde hiç saptanmamıştır, diğerlerinde ise % 5-10 gibi düşük değerlerdedir. Oysaki altere lavlarda simektit oranı oldukça yüksektir. Ayrıca illit-mika grubu minerallerin göstergesi olan $10 \text{ \AA}$ çizgisi ve opal-CT’ nin göstergesi olan $4.1 \text{ \AA}$ çizgisindeki şiddetlerden hareketle bu minerallerin oranları da

tahmin edilmiştir. Sonuçta tuf örneklerinde önemli derecede 10 Å minerallerine ayrışım olmadığı, silisleşmenin de fazla gelişmediği görülmüştür (Tablo 3.3).

Tablo 3.3 : Şile-Ağva tuf örneklerinin XRD ile saptanan mineral % bileşimler

Numune No	Mordenit	Kuvars	Plajiolklas	Simektit	10 Å° (İllit-Mika)	Opal-CT	Amorf madde
8	30-35	20-25	15-20	5-10	-	10-15	Düşük
9	50-55	20-25	10-15	5-10	-	-	Düşük
10	30-35	45-50	15-20	-	-	<5	Düşük
11	40-45	15-20	25-30	< 5	5-10	-	Düşük
12	60-65	15-20	5-10	5-10	5-10	-	Düşük
13	40-45	30-35	10 -15	-	-	-	Düşük
14	5-10	20-25	5-10	-	5-10	-	Yüksek
15	55-60	20-25	10-15	5-10	-	-	Düşük
16	40-45	20-25	10-15	5-10	-	-	Orta
17	35-40	40-45	5-10	-	-	-	Orta
18	45-50	30-35	5-10	< 5	5-10	-	Düşük
19	45-50	25-30	10-15	5-10	-	5-10	Düşük
20	60-65	25-20	-	10-15	-	-	Düşük
21	20-25	45-50	< 5	< 5	15-20	-	Orta
22	50-55	20-15	10-15	< 5	-	-	Düşük
23	55-60	15-20	10-15	10-15	-	-	Düşük
24	45-50	30-35	-	5-10	5-10	-	Düşük
25	60-65	20-25	10-15	5-10	-	-	Düşük
26	40-45	25-30	10-15	< 5	-	<5	Orta

3.2 Jeokimya

3.2.1 Ana ve İz Elementler

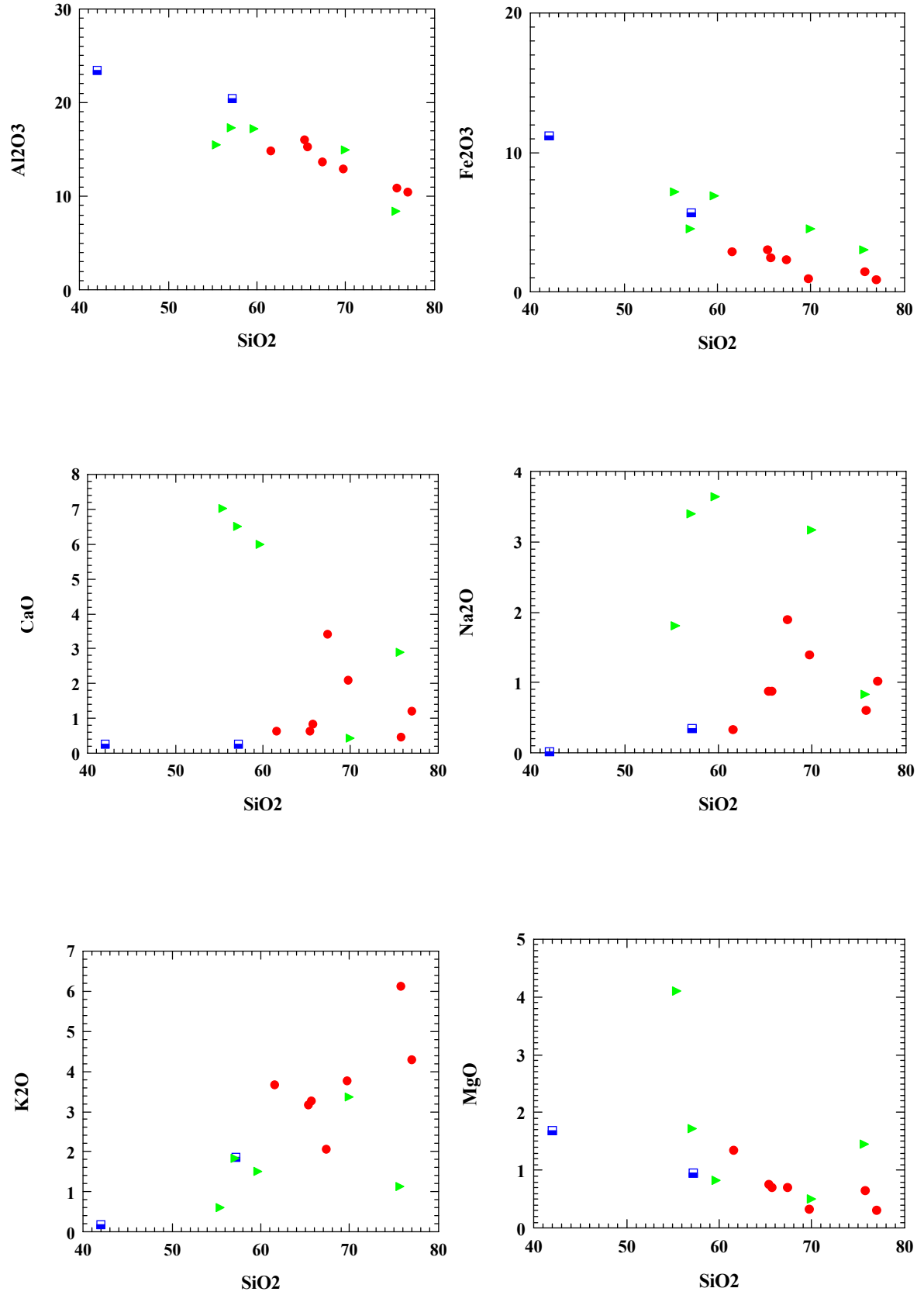
Şile-Ağva Bölgesi Üst Kretase volkaniklerinde ana ve iz element jeokimyası ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar bu bölümde değerlendirilmiştir. Saha ve optik mikroskop çalışmalarında gözlemlendiği gibi önemli oranda alterasyon olması ve ikincil mineralleşmelerin bulunuyor olması ana elementler ile ilgili yorumlarda tartışmaya neden olmaktadır. Buna karşın iz elementlere dayalı veriler ve sınıflamalar da daha güvenilirlikle bu bölümde tartışılmıştır. Çalışma alanı örneklerine ait majör ve iz element değerleri EK B, EK C, EK D, EK E’de, sırasıyla verilmiştir. Bu tablolarda yüksek zeolit (mordenit) içeren örneklere ait sütunlar, zeolitleşme ile kimya arasındaki ilişkileri daha kolay görebilmek için farklı renklerde gösterilmiştir.

Bilindiği gibi, kayaçların iz ve nadir toprak element bileşimleri kayaçların mineralojik bileşimlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Esas elementler kayaç

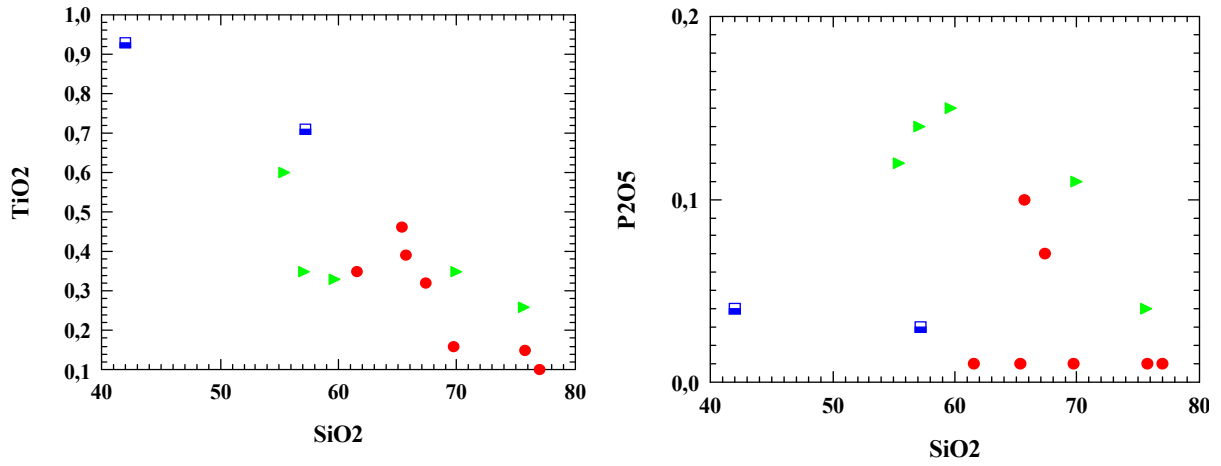
oluşturan ana minerallerin bünyesinde toplanırlar. Bazı iz elementler ise esas elementlerin iyon yarıçaplarına yakın atom yarıçapına sahip olduklarından elementin yerine mineral bünyesine girebilir (**Mason ve Moore, 1982; Lipin ve McKay, 1989**).

Şekil 3.10 dan görüleceği gibi, örneklerde TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , P_2O_5 değerleri, SiO_2 değerlerinin artmasıyla azalmakta olup, aralarında negatif ilişki bulunmaktadır. Buna karşılık, K_2O değeri, artan SiO_2 karşısında artarak pozitif ilişki göstermektedir. K_2O değeri artarken diğer oksitler giderek azalır. CaO değerinin azalması Ca 'ca zengin plajyoklasların ve klinoproksenin kristal ayrışması ile ortamdan uzaklaşmasını, Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 değerlerinin azalması ise piroksen amfibol ve biyotit gibi ferromagnezyen minerallerin kristalizasyonuna bağlı olmalıdır.

Kimyasal analizi yapılan 14 örnekten 5 i haricinde K_2O+NaO_2 toplamı $MgO+CaO$ toplamından fazladır. Bazı örneklerin yüksek miktarda Fe_2O_3 içermesi, bu örneklerdeki kil minerali oranlarının daha yüksek olması ile bir ölçüde açıklanabilir. Yine, bazı örneklerdeki yüksek CaO değeri kalsit minerali varlığı ile, nispeten yüksek NaO_2 değerleri feldspat ve mordenit içeriği ile, yüksek K_2O değerleri mordenit varlığı ile, yüksek Al (özellikle Fe ile birlikte) kil minerallerinin varlığı ile ve örnekler genelinde belirgin olarak bulunan ama bazıları için daha yüksek olan LOI değerleri ise alterasyon derecesi ile önemli ölçüde ilişkili olmalıdır.



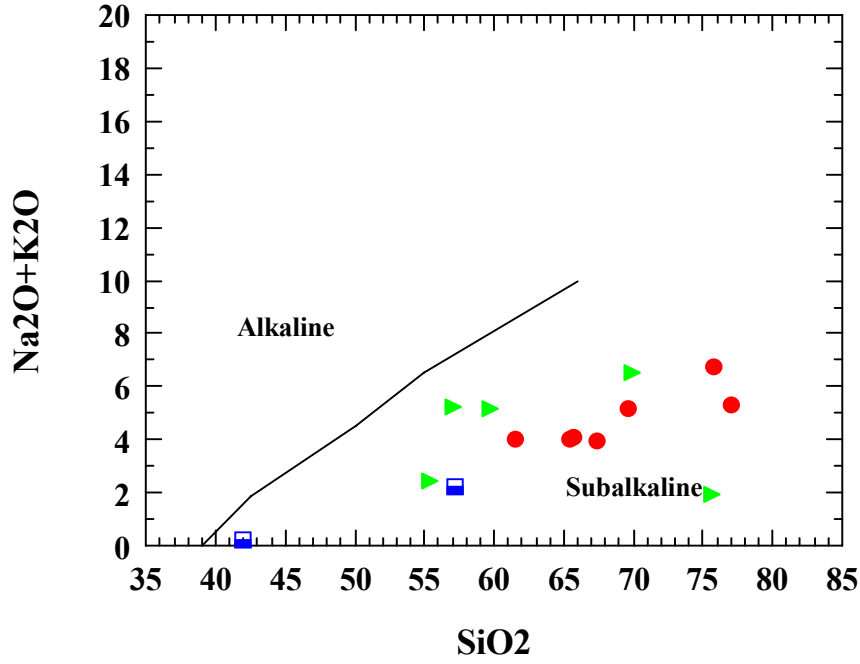
Şekil 3.10: Bazı major oksitlerinin SiO₂'ye karşı değişim diyagramları



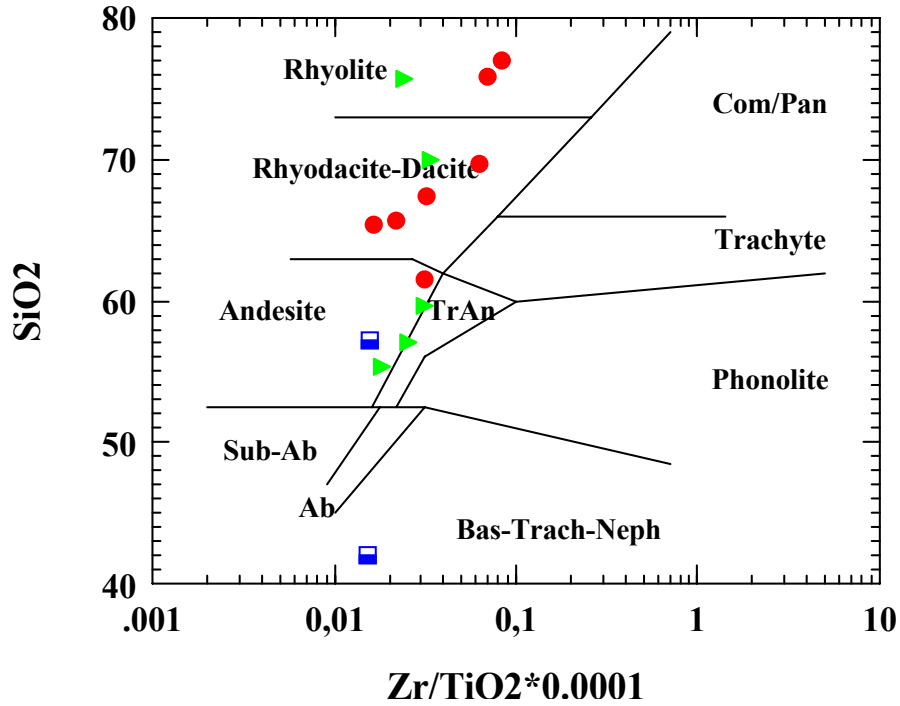
Şekil 3.10 (Devam) : Bazı major oksitlerinin SiO₂'ye karşı değişim diyagramları (► Blok-çamur ● Tüf ■ Altere lav örnekleri).

İnceleme alanındaki volkanik kayalardan derlenen örneklerin **Irvin ve Baragar (1971)** tarafından verilen SiO₂ – Na₂O+K₂O diyagramına göre subalkali alanda yer aldıkları görülmektedir (Şekil 3.11).

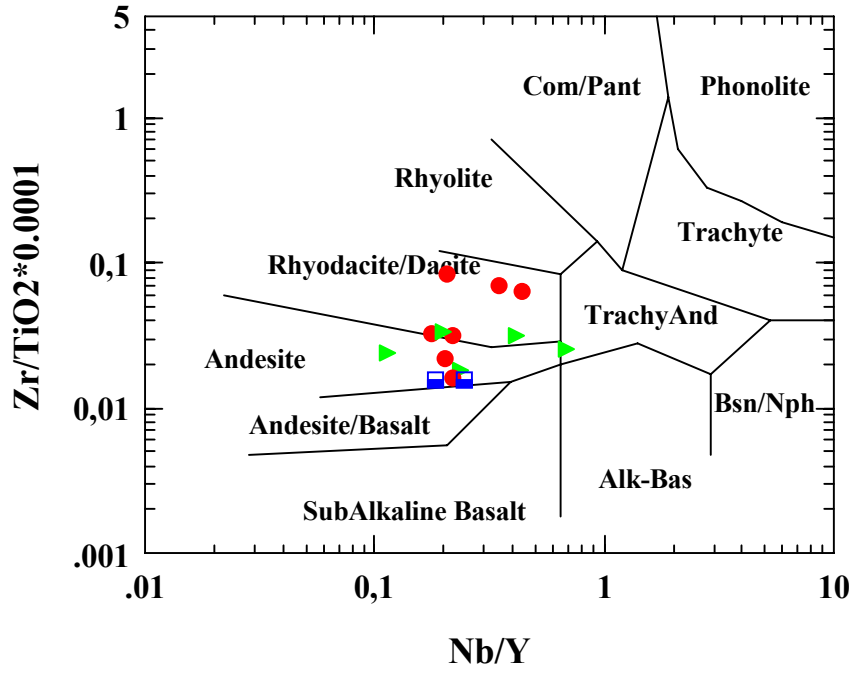
Majör ve iz element karakteristiklerine dayalı sınıflandırma diyagramlarındaki (**Winchester ve Floyd, 1977**; SiO₂ – Zr/TiO₂*0,0001 ve Zr/TiO₂* 0,0001– Nb/Y diyagramları) değerlendirmeleri sonucunda ise bu kayaların andezit, riyodasit-dasit, riyolit ve bazalt karakterinde oldukları belirlenmiştir (Şekil 3.12 ve Şekil 3.13).



Şekil 3.11: Şile-Ağva Bölgesi Üst Kretase volkaniklerinden derlenen örneklerin alkali- subalkali diyagramındaki (Irvin ve Baragar, 1971) konumları (► Blok-çamur ● Tüf ■ Altere lav örnekleri).



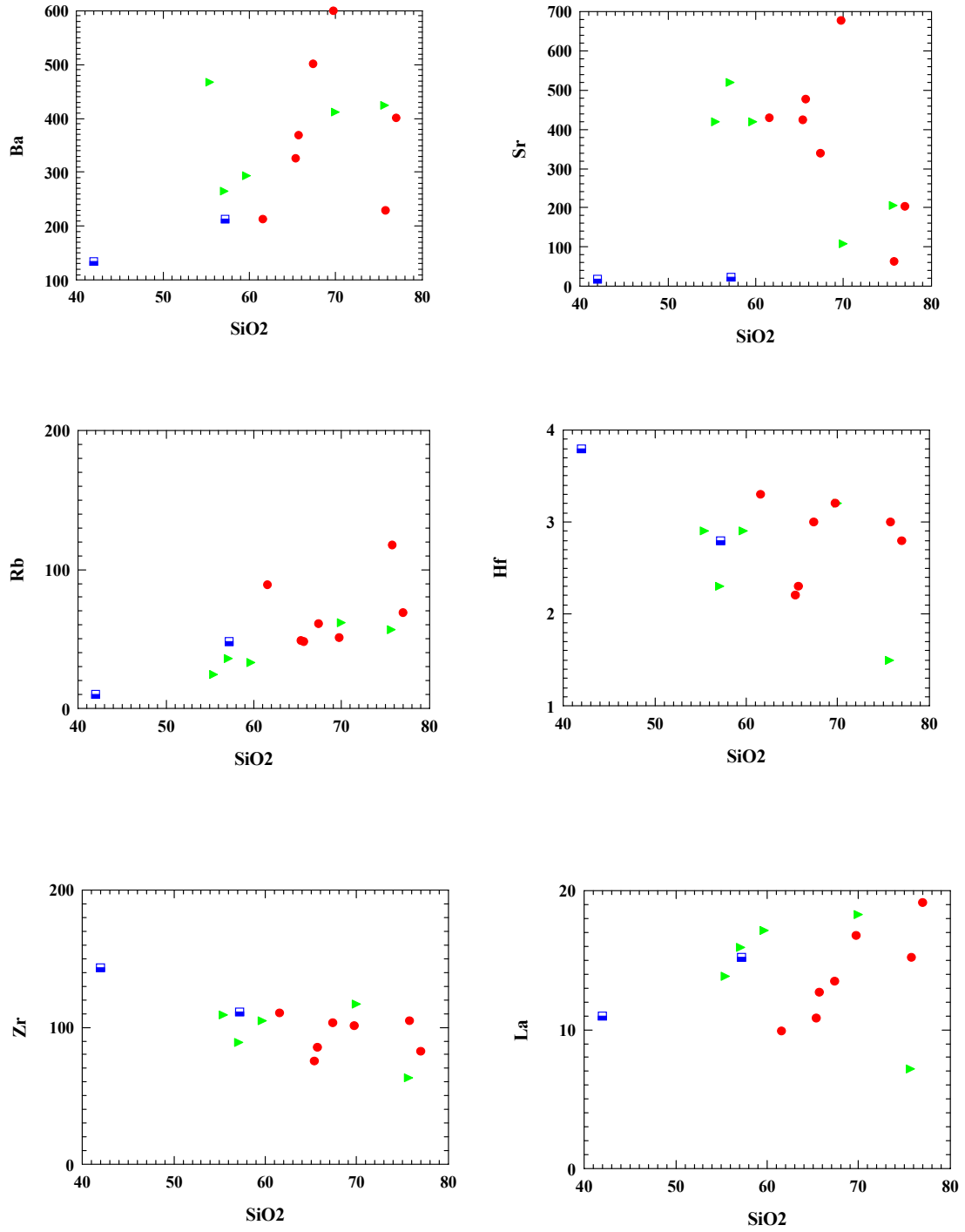
Şekil 3.12: Şile-Ağva volkanik kayaç örneklerinin $\text{SiO}_2 - \text{Zr/TiO}_2 \cdot 0,0001$ diyagramındaki yerleri (Winchester ve Floyd, 1977) (► Blok-çamur ● Tüf ■ Altere lav örnekleri).



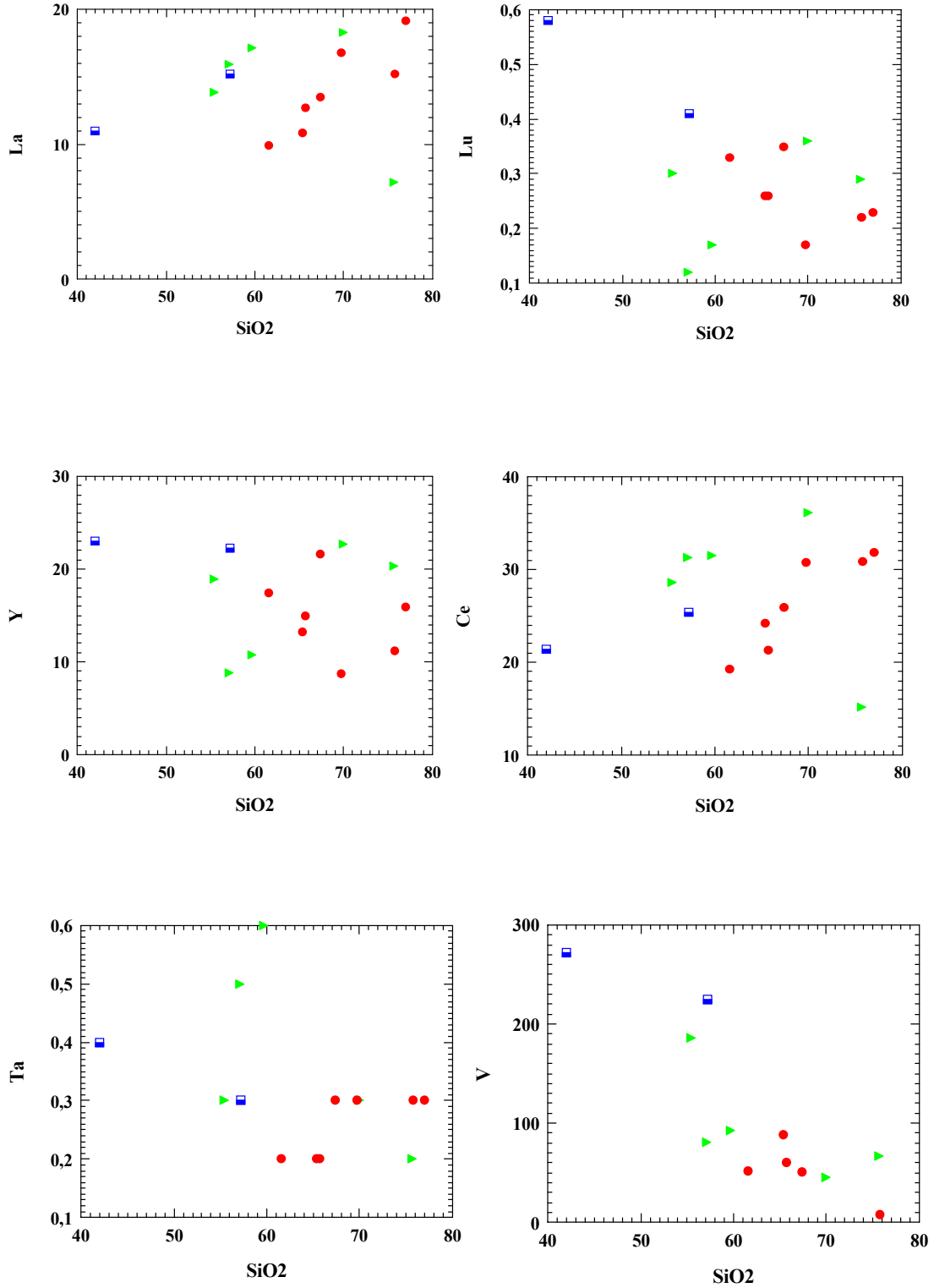
Şekil 3.13: Winchester ve Floyd'un (1977) $Zr/TiO_2 \cdot 0,0001$ 'e karşı Nb/Y oranlarına göre yapmış olduğu sınıflama diyagramında Şile-Ağva volkanik kayaç örneklerinin yeri (► Blok-çamur ● Tüf ■ Altere lav örnekleri).

Bilindiği gibi, iz elementlerin davranışları altere kayalarda, major element davranışından daha önemli bir yere sahiptir. İz elementler bazı major elementlerin yerine geçer. Bu durum magmanın kristalizasyonu ile ilgilidir. **Winchester ve Floyd (1977)** tarafından önerilen $SiO_2 - Zr/TiO_2 \cdot 0,0001$ diyagramı (Şekil 3.12), çalışma alanındaki Üst Kretase volkanikleri için bir sınıflama verse de, bu örnekler için Zr/TiO_2 değerlerinin dar bir alanda toplandığı, buna karşın SiO_2 değerlerinin geniş bir aralıkta değişim gösterdiği görülmektedir. Örneklerdeki SiO_2 miktarının bu denli farklılık göstermesi, alterasyonlar - ikincil mineralleşmeler ile bir ölçüde ilişkili olabilir. Bu nedenle, $SiO_2 - Zr/TiO_2 \cdot 0,0001$ diyagramında, Şile-Ağva volkaniklerinin sanki çok geniş bir petrografik alan oluşturdukları görülmektedir. Oysa ki, yine **Winchester ve Floyd (1977)** tarafından önerilen ve sadece iz elementleri dikkate alarak ($Zr/TiO_2 \cdot 0,0001$ 'e karşı Nb/Y oranları) yapılmış sınıflama diyagramında, volkanik kayaç örnekleri için daha doğru bir yaklaşım yapılabilmektedir (Şekil 13). Bu diyagrama göre, örnekler andezit, dasit, riyodasittirler. Altere lav ve blok örnekleri genelde andezit alanında yoğunlaşırken, tüfler daha geniş petrografik alan verirler.

Üst Kretase'ye ait volkanik kayaçların iz element verilerinin değerlendirilmesi amacıyla iz elementlerin her birinin SiO_2 'ye karşı Harker değişim diyagramları hazırlanmıştır (Şekil 3.14). İz elementlerin SiO_2 'ye karşı değişim diyagramlarında farklı gidişler izledikleri görülür. V, Sc, Sr, Lu elementlerinin artan SiO_2 'ye karşısında giderek azaldığı Ce, Rb, Ba elementlerinin ise SiO_2 'ye karşısında arttığı göze çarpmaktadır. Rb, Ba, Th, Hf, kristal ayrımlaşmasının geç evrelerinde oluşan alkali feldspatların bünyelerine girmektedir. Dolayısıyla kristal ayrımlaşmasına paralel olarak magma içindeki konsantrasyonları SiO_2 oranına paralel olarak artar. Rb elementi alkali feldspat başta olmak üzere biyotit ve amfibol bünyesinde, Ba özellikle alkali feldspat kristalizasyonunda kullanmasına karşılık amfibol ve düşük oranda piroksen bünyesinde yer alır. Sr magmada çoğunlukla An içeriği yüksek plajioklasların bünyesinde yer alır. Sr'un giderek azalması plajioklas ve alkali feldspat ayrımlaşmasını gösterir. Sr, Ca'ca zengin plajioklasların bünyesinde Ca yerine geçmektedir.



Şekil 3.14: Üst Kretase volkaniklerine ait iz element - SiO₂ Harker değişim diyagramları (▶ Blok-çamur ● Tüf ■ Altere lav örnekleri).

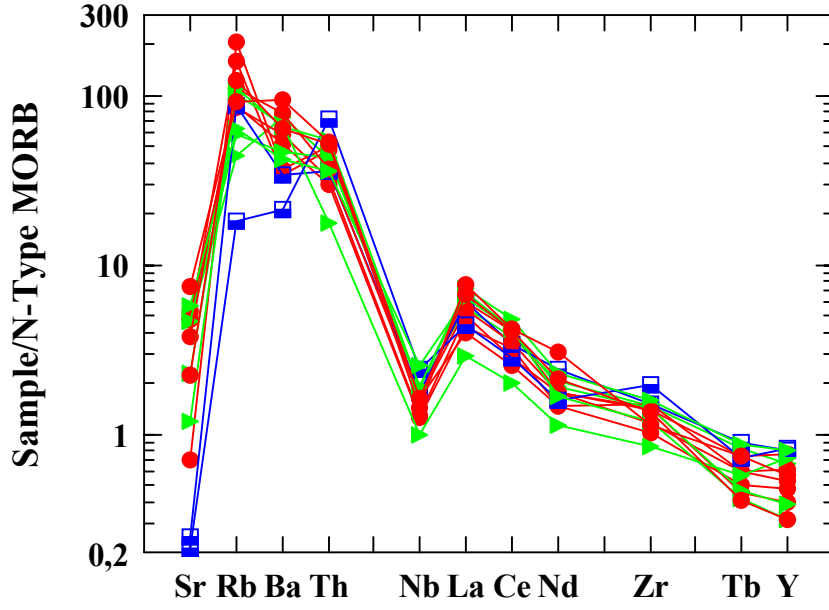


Şekil 3.14 (Devam): Üst Kretase volkaniklerine ait iz element - SiO₂ Harker değişim diyagramları (► Blok-çamur ● Tuf ■ Altere lav örnekleri).

İz elementlerin davranışları incelendiğinde bazı sonuçlar bildirilmiştir (**Rollinson, 1993**). Buna göre, V magmada kristalizasyonun ilerleyişine bağlı olarak giderek azalır piroksen amfibol biyotit gibi mafik minerallerin bünyesinde Fe^{+3} elementinin yerini alır. Rb, K ile hareket etmektedir ve magma bileşimi mafikten felsiğe hareket ettiğinde K ile birlikte zenginleşir.

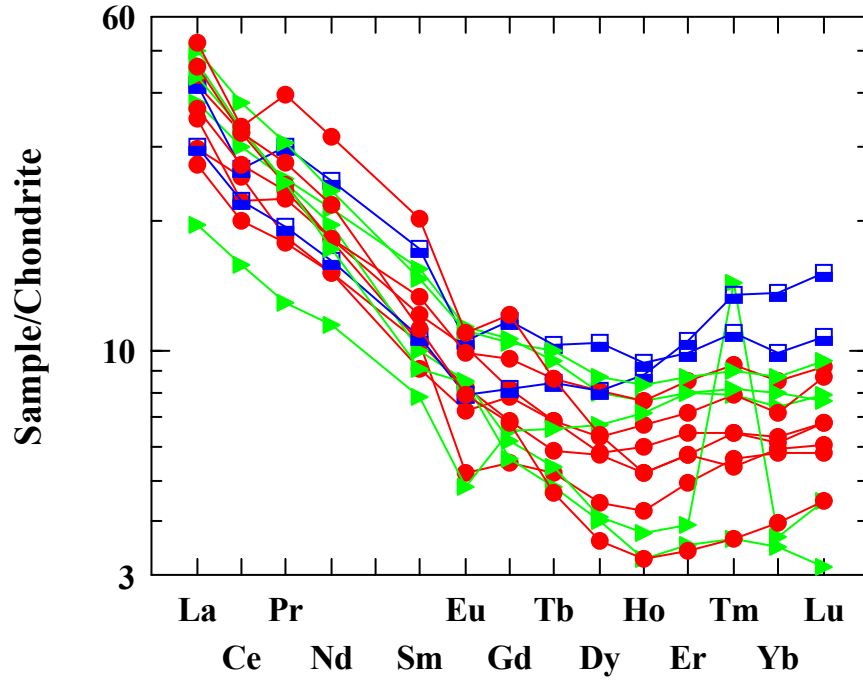
Zr ve Y'un kristal ayrımlaşmasına bağlı olarak giderek oranı artar ve belli bir doygunluktan sonra kristal bünyesine girer. Bu elementler, amfibol ve piroksen bünyesinde tüketilir. Ba özellikle feldspat ve biyotit bünyesinde tutulur. Kristal ayrımlaşması sırasında ilk oluşan kayaçlarda yüksek, son oluşanlarda ise düşük oranda bulunur. Th piroksen ve amfibollerin bünyesinde yer alır. La çoğunlukla biyotit, ilmenit ve amfibollerin yapısına girer. Lu ise çoğunlukla amfibol kristalizasyonunda tüketilir.

Nadir toprak elementlerinin kondrit değerlerine normalize edilmesiyle ortaya çıkan diyagramlar (Şekil 3.15 ve 3.16) incelendiğinde ağır nadir toprak elementlerinin (HREE), orta nadir toprak elementlerinin (MREE) ve hafif nadir toprak elementlerinin (LREE) çok yüksek olmayan bir eğimde LREE' den HREE'ye doğru bir düşüm yaptığı görülür. Ayrıca Ce'a oranla Nb fakirleşmesi Şekil 3.15'de açıkça görülmektedir.



Şekil 3.15: Çalışma alanı volkanik kayalara ait kayaç/N-Morb spider diyagramı (► Blok-çamur ● Tuf ■ Altere lav örnekleri).

Bu veri, çalışma alanındaki volkanik kayaların yitim bileşeni içeren bir manto kaynağından türemiş olması gerektiğini düşündürmektedir.



Şekil 3.16: Çalışma alanı volkanik kayalarına ait Kayaç / Kondrit spider diyagramı (► Blok-çamur ● Tuf ■ Altere lav örnekleri).

3.2.2 Tektonik Ortam

İstanbul Boğazının Kuzeyinde yüzeylenen Üst Kretase volkanizması, önceki çalışmacılar tarafından İstanbul Paleozoik istifı ile tektonik dokanaklı, Neotetis okyanusal litosferinin yitimi ile ilgili yay volkanizması olarak yorumlanmıştır (**Şengör ve Yılmaz, 1981; Görür, 1988; Yenişol ve Ercan, 1989 - 1990; Okay ve diğ., 1994, 2001**).

Şekil 3.2.6'den de görüldüğü gibi, çalışma alanındaki kayaçların, jeokimyasal açıdan yay bileşeni içermesi, bölgede faaliyet gösteren Üst Kretase volkanizmasının, yay volkanizması olarak yorumlanmasının temel sebebidir. Ancak **Keskin ve diğ (2003)** yaptıkları çalışmada, bölgedeki kayaçların geçirdiği magmatik proses,volkanik fasiyes, yay bileşeninin kökeni gibi konuları irdeleyerek, Üst Kretase volkaniklerini İstanbul fragmanının riftleşmesi sonucu oluşan volkanik bir kıta kenarı istifı olarak yorumlamışlardır.

4 ZEOLİT MİNERAL ÖZELLİKLERİ

Bu bölümde, çalışma alanında varlığı ortaya koyulan zeolit minerallerinin mineralojik özellikleri ele alınmıştır. Çalışma alanında saptanan zeolit mineral türü mordenit olarak belirlenmiştir. Zeolitlerin ve daha özel olarak mordenit grubunun genel özellikleri giriş olarak verildikten sonra Şile mordenitinin X-ışınları difraksiyonu (XRD) çalışmaları, taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmalarından hareketle de elde edilen morfolojik ve kimyasal verileri, ayrı başlıklar halinde anlatılmıştır.

Zeolitler çerçeve silikat yapısında, alkali ve toprak alkali katyonlar içeren, sulu alüminosilikat bileşimli bir mineral grubudur. Yapılarında boyutları 3-10 Å arasında değişen kanal ve boşluklar bulunur. Bugün için 40' tan fazla doğal zeolit minerali ve 150' den fazla sentetik zeolit bilinir (Meier, 1968; Breck, 1974; Flanigen, 1981). Tablo 4.1.' de zeolitlerin sınıflaması ve türleri ve ayrıca bazı önemli zeolitlerin boşluk hacimleri ve iyon değişim değerleri verilmiştir. Zeolit yapısında temel birim SiO_4 dörtyüzlüleridir ve burada Si-Al yer değişimleri olabilmektedir. Dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde biraraya gelmesiyle ikincil yapı birimleri (secondary building unit, SBU) meydana gelir ve zeolitler bu birimlere göre sınıflanır (Tablo 4.1.). İkincil yapı birimlerinin de birleşmesi ile çok yüzlüler (poliedr) ve poliedrlerin yine ikincil yapı birimleri ile birleşmesi sonucu olarak zeolitlerin üç boyutlu, boşluklu iskelet yapıları ortaya çıkar. Yapıdaki boşluk ve kanallarda gevşek bağlı katyonlar ve su molekülleri bulunur. Su molekülleri genellikle 100-400 °C arası sıcaklıklarda yapıdan gider ve bu esnada çoğu zeolit mineralinde yapı bozulması olmaz. Böylece tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmiş olur. İskelet, katyonlar ve su molekülleri hep birlikte; $(\text{M}^+, \text{M}^{++})_{y/d} [(\text{Al}_y \text{Si}_{x-y})_x \text{O}_{2x}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklinde genel zeolit birim hücre kimyası oluştururlar. M^+ genellikle Na, K ve nadiren Li, M^{++} ise genelde Ca, Mg, Fe nadiren Ba, Sr ' dur. Kimyasal olarak Si/Al oranları ve katyon tipleri farklı olan zeolit mineralleri bulunmaktadır.

Tablo 4.1: Zeolitlerin Sınıflandırılması (Meier,1968; Breck,1974) (Esenli 2000’ den alınmıştır).

ZEOLİT TÜRÜ	KİMYASAL BİLEŞİM	BOŞLUK HACMİ (%)	İYON DEĞİŞİMİ (meq/g)
Grup-1: Tek 4-halkalı Analsim Filipsit (Laumontit, Yugaveralit, Gismondin, Harmatom, Leonhardit, Roggianit, Vairakit)	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}).16\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K},\text{Na})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}).20\text{H}_2\text{O}$	18 31	4.54 3.87
Grup-2: Tek 6-halkalı Eriyonit (Offerit, Omega, Levynit)	$\text{Ca}_{4.5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}).27\text{H}_2\text{O}$	35	3.12
Grup-3: Çift 4-halkalı Zeolit-A (Paulingit, Mazzit, Merlionit)	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}).27\text{H}_2\text{O}$	47	5.48
Grup-4: Çift 6-halkalı Şabazit Zeolit-Y (Zeolit, Gmelinit, Wilhendersonit, Zeolit-L, Faujasit)	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}).13\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}).250\text{H}_2\text{O}$	48 50	3.81 4.73
Grup-5: Kompleks 4-1 Natrolit (Tomsonit, Edingtonit, Mesolit, Skolesit, Gonnardit)	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}).16\text{H}_2\text{O}$	23	5.26
Grup-6: Kompleks 5-1 Mordenit (Ferrierit, Epistilbit, Bikitait, Dahiyardit)	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}).24\text{H}_2\text{O}$	28	2.29
Grup-7: Kompleks 4-4-1 Höylandit Klinoptilolit (Stilbit, Brevsterit, Barreit)	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}).24\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}).24\text{H}_2\text{O}$	39 34	2.54

Mordenit, zeolit mineralleri içerisinde hem bir tür mineralin adı, hem de kendisinin de içinde olduğu bir grubun (mordenit grubu) adıdır. Mordenit adı **How (1864)** tarafından mineralin bulunduğu ilk yer King’s Co., Nova Scotia Morden’a ithafen verilmiştir (**Gottardi ve Galli, 1985**).

Mordenit grubu mineraller ikincil yapı birimlerine (SBU) göre “kompleks 5-1 grubundandır ve bu grubu oluşturan mineraller; mordenit, bikitait, epistilbit, dakiardit ve ferrierit’tir (Tablo 4.1). Mordenitlerde kanal çapı 7 Å’a çıkabilmektedir (Şekil 4.1).

Mordenit ortorombik sistemdedir ve Uluslar arası Zeolit Birliği (IZA - International Zeolite Association)' nin yapı sınıflamasında (Zeolite Structure / Framework) (**IZA web sayfası; Meier, 1961**) mordenite ait özellikler şu şekilde verilmiştir:

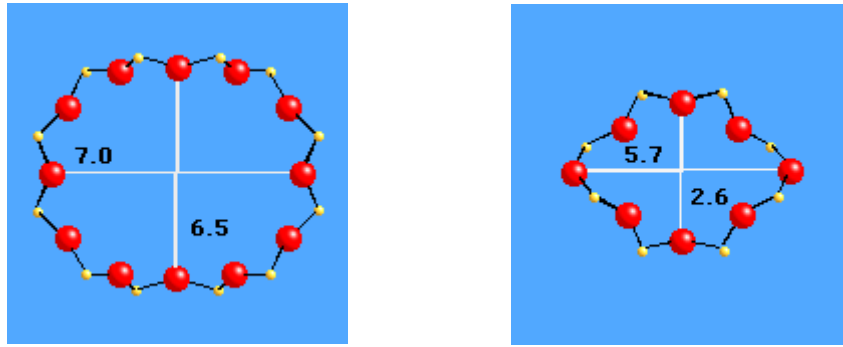
Crystallography (Kristallografi): Cmcm

Unit cell parameters (Birim hücre parametreleri):

a: 18.256 Å, b: 20.534 Å, c: 7.542 Å ve $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$ ve volume (hacim): 2827.26 Å³

Framework Density (İskelet yoğunluğu): 17.2 T/1000

Canal Type (kanal tipi): İki tip kanal vardır (Şekil 4.1); 1. (6.5 x 7.0) Å , (12 -Si) ve 2. (2.6 x 5.7) Å, (8-Si)

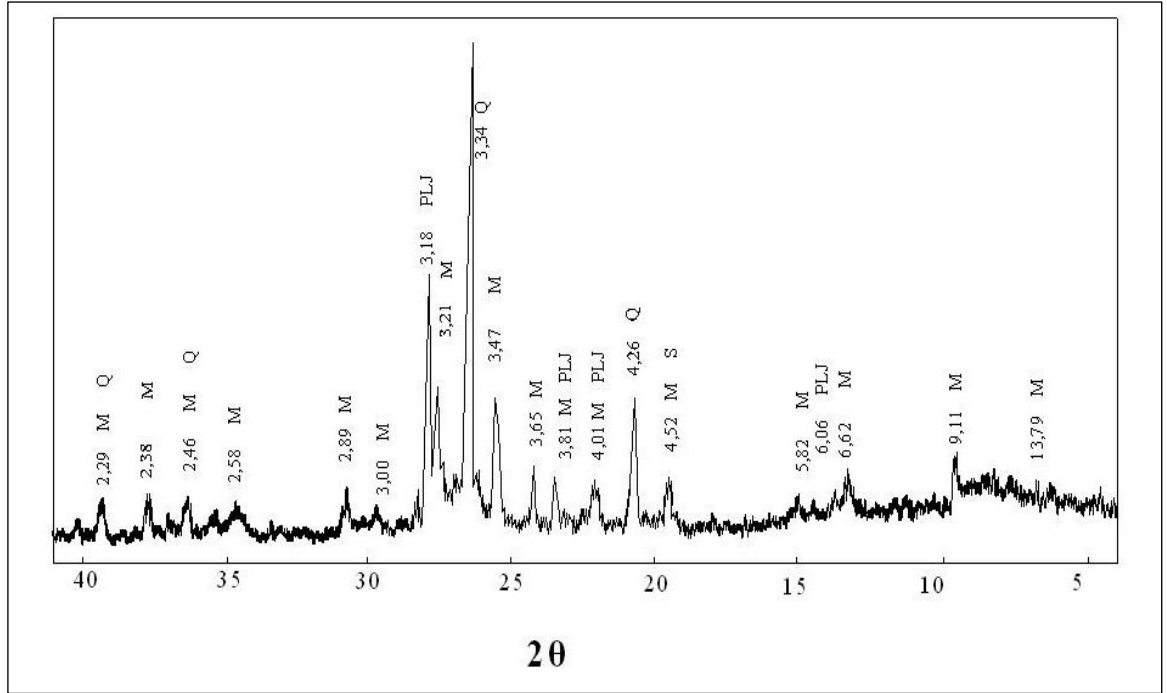


Şekil 4.1: Mordenitin 001 doğrultusunda 12' li ve 8' li kanalları ve boyutları (Å) (Meier,1961; IZA-Int. Zeolite Association, Web sitesi, Atlas of zeolite frameworks).

Mordenit için boşluk hacmi % 28 ve iyon değişim kapasitesi 2.29 meq/g olarak verilmiştir (**Meier,1968; Breck, 1974**). Mordenit silisçe zengin bir zeolit mineralidir. Si/Al oranı genelde 4.2-5.9 arasında, ortalama olarak ise 5' dir (**Passaglia, 1975**). Mordenit genel olarak; “Na₈(Al₈Si₄₀O₉₆).24H₂O” şeklinde bir kimyasal bileşimli olarak bilinirse de özellikle katyonik açıdan çok farklı uçlar gösterebilir ve bundan dolayı Ca, Na ve K' ca zengin mordenitler olabilir (**Coombs ve diğ., 1997**).

4.1. XRD (X-Işınları Difraksiyonu) Verileri

Çalışma alanından zeolitli örneklerin X-ışınları difraktogramları incelenip değerlendirildiğinde, zeolit içeren örneklerdeki zeolit mineral türünün “mordenit” oldukları ve birçok örnek için toplam numune içerisinde önemli oranlarda bulundukları anlaşılmıştır (Şekil 4.2). Zeolit oranları çalışma yönteminde verilen tahmin yöntemi ile değerlendirilmiştir.



Şekil 4.2: Şile mordenitine (25 nolu örnek) ait XRD paterni ve çizgilerin mesafe değerleri (dÅ°). M: mordenit, PLJ: plajiolklaz, Q: Kuvars, S: Simektit

Yukarıda da değinildiği gibi mordenit grup; mordenit, bikitaite, epistilbite, dakiardite ve ferrierite minerallerinden oluşur ve bu sebeple bu minerallerin X-ışınları toz difraksiyon (XRPD; X-ray powder diffraction) kartları ile Şile mordenitinin XRD verileri karşılaştırılmıştır. Difraktogramlardaki birçok çizgi, grup mineralleri için benzer değerlere sahip olduğundan, özellikle ayrıntılı olarak şiddet değerleri ile de karşılaştırma yapılmıştır. Çizgilerin rölatif şiddetleri, bu çizgi yüksekliklerinin (mm) mordenitli örneklerin tümünde belirgin olarak bulunan kuvarsa ait d: 3.34 Å° mesafesine ait çizgi yüksekliği ile oranlanması ve buradan çıkan değerlerin mordenitin en yüksek şiddetli çizgisinin “100” kabul edilmesi ve diğerlerinin bu buna göre oranlanması ile hesaplanmıştır. Mordenitin en yüksek şiddetli piki iki adettir. Bunlar d: 3.47 Å° ve 3.21 Å° çizgileridir (Şekil 4.2). Bu durum, X-ışınları

difraksiyon kart kataloğundaki (X-ray powder diffraction file) mordenit kartı ile uyumludur. Bu katalogdaki mordenit verileri İskoçya-Aros mordenitine aittir ve İskoçya mordeniti ile Şile mordenitinin XRD verileri Tablo 4.2’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.2: Şile mordenitine ait XRD paternlerinde, en yüksek şiddetli on çizginin mesafe ve rölatif şiddet değerleri ve bunların İskoçya mordeniti (X-ray powder diffraction patterns-ASTM) ile karşılaştırılması.

hkl	d(A°) (İskoçya)	I/I ₀ (İskoçya)	d(A°) (Şile)	I/I ₀ (Şile)
110	13.70	50	13.79	40
200	9.10	90	9.11	90
111	6.61	90	6.62	60
201	5.79	50	5.82	40
330	4.53	80	4.52	70
150	4.00	90	4.01	80
241	3.84	60	3.81	50
202	3.48	100	3.47	100
530	3.22	100	3.21	100
402	2.89	60	2.89	50

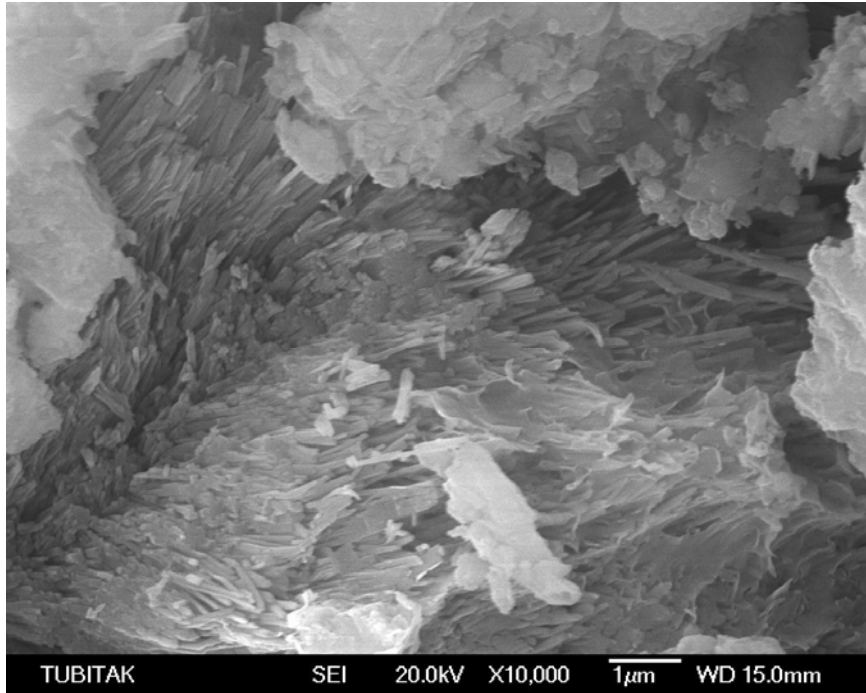
Tablo 4.2’den görüldüğü gibi Şile mordenitinin en yüksek şiddetli çizgileri, sırasıyla, d mesafe değerleri (A°) değerleri ve parantez içinde rölatif şiddetler olarak; 3.47 (100), 3.21 (100), 9.11 (90), 4.01 (80) ve 4.52 (70)’dir. Şile mordenitinin XRD verileri, ayrıca literatürde verilen (Gude, 1981; Gottardi ve Galli, 1985) mordenit verileri ile de uyumludur. Mordenit grubun diğer üyelerinin XRD kartlarındaki değerler ile benzerlik göstermemektedir. Ancak, bazı çizgiler için ferrierit (Wise ve diğ., 1969) ile kısmen benzerlik vardır.

XRD verilerinin sonuçlarından hareketle, Şile Bölgesindeki zeolitli örneklerin (tüm örnekler geneli) tek tür zeolit minerali içerdiği, bu türün ise “mordenit grup” olarak bilinen “kompleks, 5-1” grubunun içerisindeki “mordenit” ile uyumlu XRD değerleri gösterdiği sonucuna ulaşılabilir.

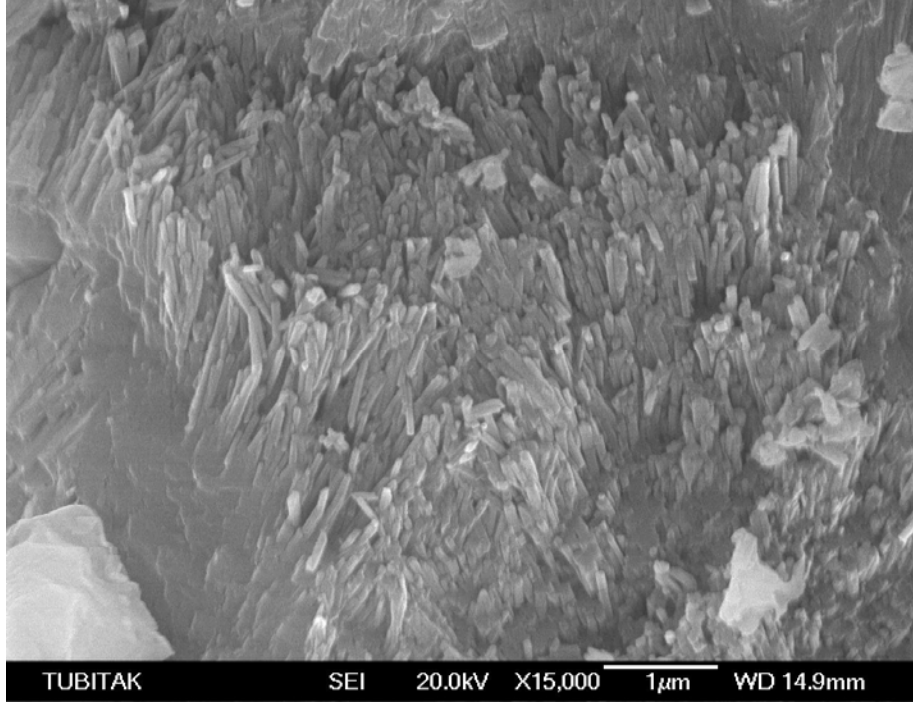
4.2. Morfolojik Veriler

Şile bölgesinden üç adet örnek üzerinde SEM (taramalı elektron mikroskobu) çalışması yapılmıştır. Bu örnekler, Akçekese-İmrenli arasındaki tüfler içersinden, 9, 12 ve 23 numaralı örneklerdir. Bunlar bir bakıma bu bölgedeki tüf düzeyini stratigrafik olarak alttan (23 no'lu örnek) üste doğru (12 ve 9 no'lu örnekler) temsil ederler. Daha önce verildiği üzere, XRD sonuçlarına göre, bu örneklerin mordenit türü zeolit oranları oldukça yüksektir.

9 ve 23 no'lu örneklerden mordenit morfolojileri hakkında bilgi edinilebilecek görüntüler alınabilmektedir. Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'de 9 no'lu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır.



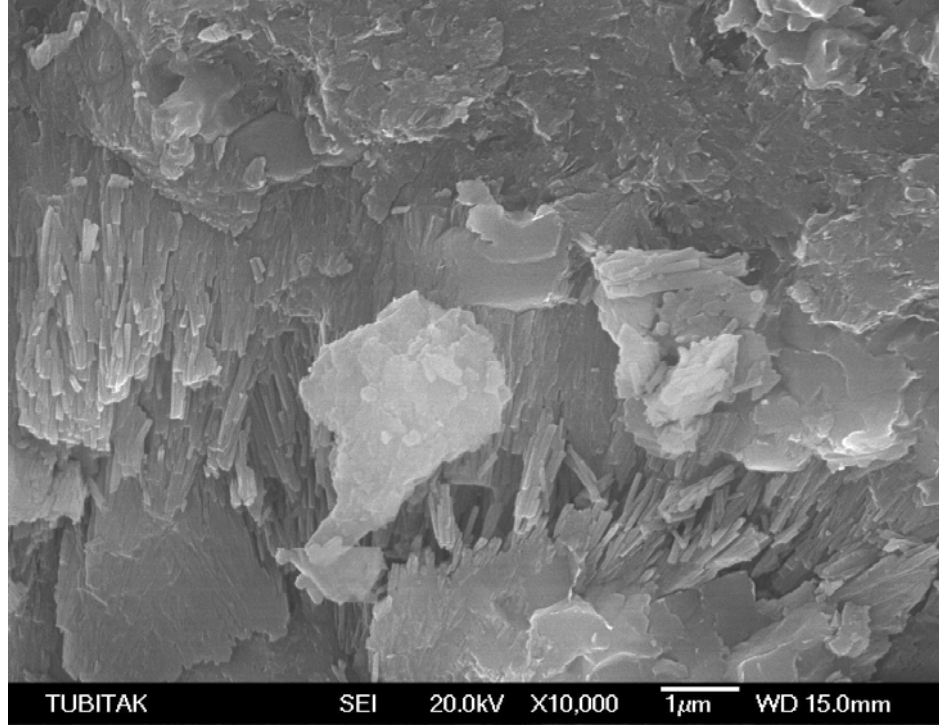
Şekil 4.3: Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı. Mordenitler birbirlerine paralel çubuklar halinde izlenmektedir.



Şekil 4.4: Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı. Mordenit çubuklarında uzama gelişmemiştir. Çubuklar bir yığılma halinde, eş zamanlı bir oluşumu işaret ederler.

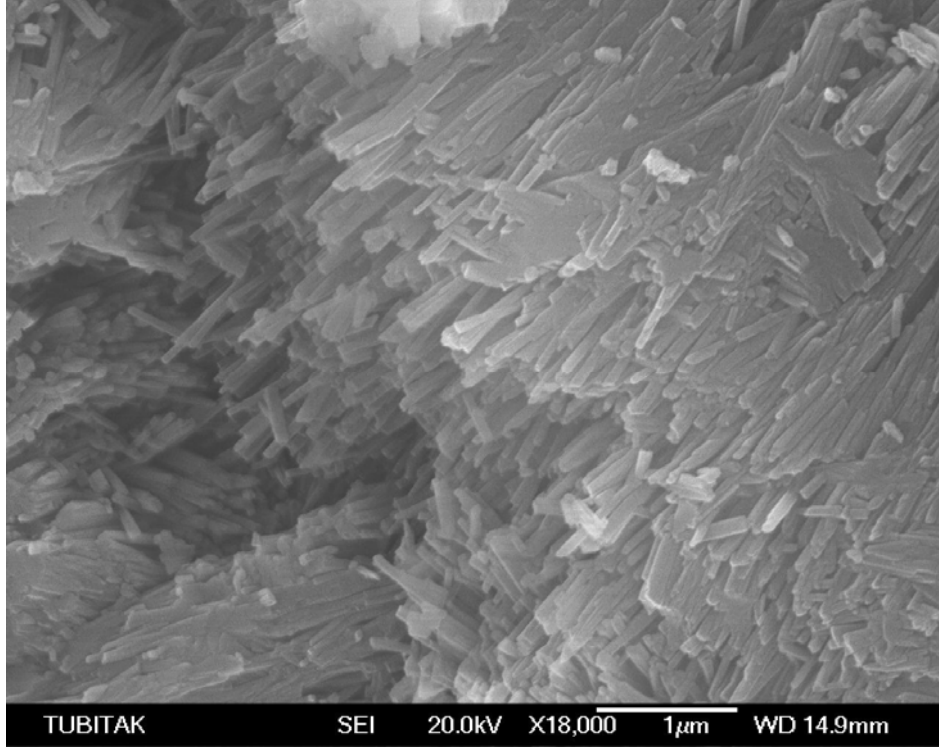
Bu numunenin volkanik cam kütlesi yoğun bir mordenit oluşumuna maruz kalmıştır. Mordenitler volkanik camdan itibaren oluşmuş ve birbirine yaklaşık paralel, sayısız çubuklar halinde gelişmişlerdir. Bu görünüm mordenitlerin genelde bilinen morfolojilerine benzer (**Mumpton ve Ormsby, 1976; Gottardi ve Galli, 1985**). Mordenitlerin bilinen morfolojileri genelde iki tiptedir. Birincisinde; mordenitler düzgün iğne veya çubuğa benzerler ve pek bir kıvrılma göstermezler. Bu tipler bazen iğne görümlü (needle-like) bazen de iğneden daha kalınca, çubuk görümlü ve genelde iç içedirler. Özellikle topluluklar halinde bulunurlar ve genellikle paralel, bazen düzensiz yığılımlar, daha nadiren ışınal topluluklar gösterirler. İkinci tip mordenitler ise lifsel yapıdadırlar ve tekil taneler olarak kıvrımlı (radial), eğilmiş, çok ince lifler halinde ve topluluklar olarak ise dağınık görümlü, saç benzeri özelliklerdedirler. Şile örneğinde volkanik cam-mordenit ilişkisi belirgindir (Şekil 4.3). Bu dönüşüm fotoğrafın sol alt köşesinde net olarak görülmektedir. Bu örnekte, mordenitler tipik olarak altıgen veya altıgen-dörtgen benzeri enine kesitlidir. Kesit kalınlıkları 0.05-0.2 μm dir ve çubukların (iğnelerin) uzun boyları ise genelde 1 μm civarındadır. Bu çubuklar genelde yığılımlar olarak bulunur. Özellikle uzun boyutlarının literatürdeki mordenitlerin çoğundan daha küçük olması dikkat çekicidir. Bu görünüş itibarıyla, 9 no'lu örneğin mordenitleri sanki gelişimlerini

tamamlayamamış veya hacim darlığından dolayı uzayamamış izlenimi vermektedir. Şekil 4.4 ve 4.5’da 23 nolu örneğin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Burada, birinci özellik olarak mordenit yığılımlarının 9 no’lu örnekte tespit edilenden farklı olarak paralel ve düzenli olmadığı görülmektedir. Bu yığılımlardaki mordenitler de genelde 1-2 μ uzun boyutludurlar.

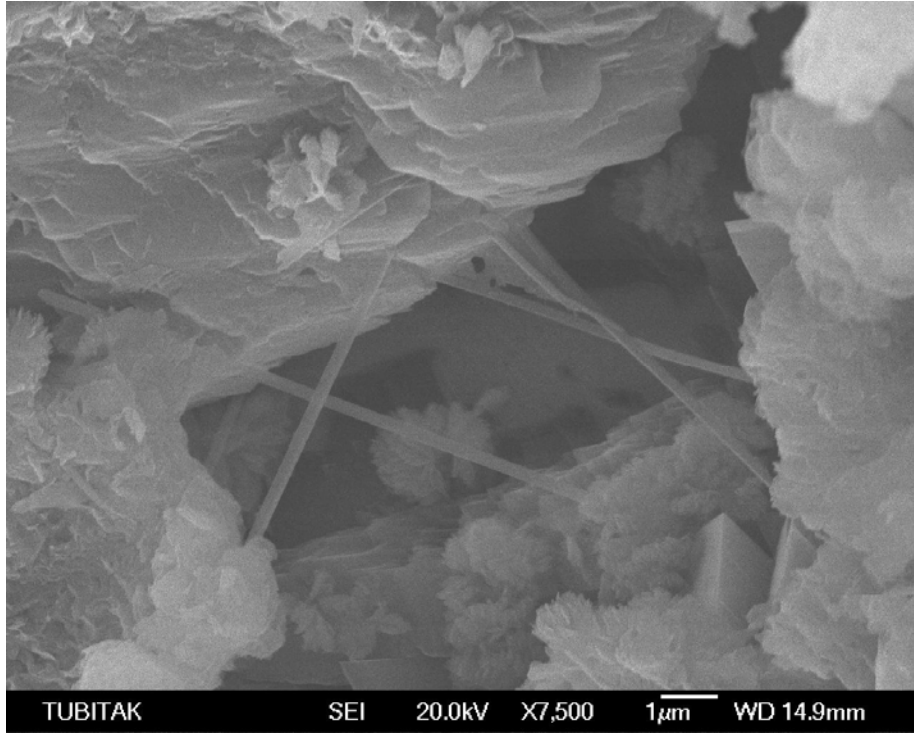


Şekil 4.5: Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı. Volkanik cam - mordenit ilişkisi belirgin olarak izlenmektedir.

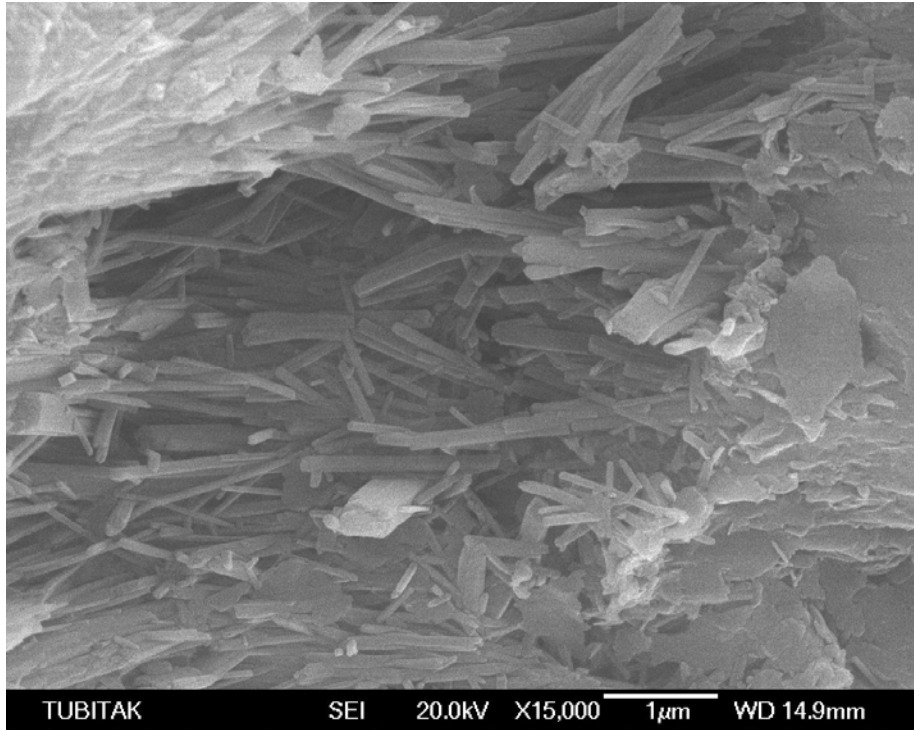
Ancak, Şekil 4.7’de çok özel bir görünüm bulunmaktadır. Burada, mordenit çubuklarının uzadığı ve kopmanın meydana gelmediği, muhtemelen yeterli hacimden dolayı tanelerin yaklaşık 7-8 μ boyutlarına ulaşabildiği görülmektedir.



Şekil 4.6: Şile mordenitine ait 9 numaralı örneğin SEM mikrofotografı. Altıgen enine kesitli uzun mordenit çubukları (1-2 μ) izlenmektedir.



Şekil 4.7: Şile mordenitine ait 23 numaralı örneğin SEM mikrofotografı. 7-8 μ boyuna ulaşmış uzun mordenit çubukları görülmektedir



Şekil 4.8: Şile mordenitine ait 23 numaralı örneğin SEM mikrofotografı. Mordenit çubuklarının düzensiz yığılımları açıkça görülmektedir.

Şile mordenitlerinin morfolojik özellikleri şöyle özetlenebilir: Şile mordenitleri iğne-çubuk benzeri yapılı, genelde uzun boyları enlerinin yaklaşık on katı olan, enine kesitleri psödo ortorombik görünümlü ve nispeten düzenli yığılımlar halindedirler ve volkanik cam kütesinin dönüşümü ile oluşan boşluklardadırlar. Kristallerden itibaren mordenit dönüşümü görülmemiştir. Mordenit dışında diğer bir zeolit türü de saptanmamıştır. Muhtemelen mordenit kristalleşmesi tek bir safhada meydana gelmiştir.

Esenli ve diğ. (1997) tarafından aynı bölgeden derlenen örnekler için burada verilen morfolojide mordenit bulunmadığı rapor edilmiştir. Çalışmacıların zeolit türleri 10 µm kalınlıkta, 40-50 µm uzunlukta prizmalar halindedir. Çalışmacılar, bu nedenle bu morfolojiyi epistilbit morfolojisine benzetmişlerdir. Öte yandan, Stoica ve diğ. (1992) tarafından kimyasal ve ısı etkileriyle mordenitlerde yapısal değişimlerin meydana geldiği bilgisi bulunmaktadır. **Hawkins (1988)** de mordenitlerde (Alaska mordenitleri) yaptığı çalışmada, bu minerallerin Ca miktarında artışla uyumlu olarak lifsel yapıdan uzaklaştıklarını ve tabular morfolojiye doğru kaydıklarını açıklamaktadır. **Esenli ve diğ. (1997)**'deki mordenitlerin kimyası, bu çalışmadaki mordenitlere, özellikle Na açısından benzememektedir. O mordenitler tümüyle Ca' ludur ve Na içermezler. Bu çalışmada belirlenen mordenitler ise mordenitlerin kimyasal verileri bahsinde görüleceği gibi Na ve Ca' ca zengindir.

4.3. Kimyasal Veriler

Şile mordenitine ait birim hücre kimyasını anlamak için üç adet örnekte (9, 12 ve 23 no'lu örnekler), SEM çalışmaları-SEM-EDX (taramalı elektron mikroskoba bağlantılı "energy dispersive X-ray spektrometre") ile mordenit kristalleri ya da kristal toplulukları üzerinden, analiz değerleri elde edilmiştir. Oksit cinsi değerler mordenit birim hücre kimyası ile ilgili olarak 96 oksijen bazında katyonik değerlere çevrilmiş ve sonuçlar Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Bu çevrimde su hesaba katılmamaktadır. Ayrıca, genelde zeolitler için özelde ise mordenitler için önem arz eden kimyasal parametreler olan Si/Al ve Na+K/Ca+Mg oranları da tabloda verilmiştir.

Zeolit kristallerine ait analiz değerlerinin doğruluğu ile ilgili olarak hata oranları formül 4.1 (**Gottardi ve Galli, 1985**) uyarınca hesaplanarak tabloda son satırda gösterilmiştir.

$$E\% = \frac{(Al + Fe) - (Li + Na + K) - 2Mg + Ca + Sr + Ba}{(Li + Na + K) + 2(Mg + Ca + Sr + Ba)} \times 100 \quad (4.1)$$

Aynı referansta, analiz hatası %10 altında olanların kullanılabilir olacağı vurgulanmaktadır. Buna göre, analizlerdeki hata oranları 28 - 49 arasında değişir. 9 no'lu örnekte alınan mordenit analizi en az hatalı olanıdır. 12 ve 23 no'lu örneklerdeki analizlerin hata oranı ise daha yüksektir. Tablo 4.3.1 den de görüleceği gibi tüm analiz hatası değerleri % 10'dan yüksektir ve **Gottardi ve Galli (1985)**'ye göre kullanılabilir nitelikte değildir. Ancak, hata oranı hesabında başvurulmuş formülde bulunan Li ve Sr katyonları analizlerimizde bulunmaz (hesaplanmamış) ve bu nedenle hata formülü kullanılırken bunlar hesaba katılmamıştır. Hata oranlarındaki yükseklik, bir miktar, buradan kaynaklanmaktadır ve sonuçların yüksek çıkmasının kısmen nedenidir.

Tablo 4.3: Şile mordenit kristallerine ait nokta kimyasal analiz değerleri (major oksitler için %). Katyonik değerler 96 oksijen bazına göre hesaplanmıştır. Analiz hataları (Error=E), Gottardi ve Galli (1985)' e göre hesaplanmıştır.

Örnek	9	12	23
SiO ₂	78.56	77.09	71.73
Al ₂ O ₃	12.80	11.50	17.24
FeO	0.79	0.69	3.20
MgO	0.35	0.36	0.59
CaO	3.95	7.21	4.25
Na ₂ O	2.51	1.50	1.10
K ₂ O	0.87	0.74	1.79
BaO	0.17	0.91	0.10
Si	39.99	39.82	37.17
Al	9.89	7.02	10.52
Fe	0.31	0.25	1.25
Mg	0.28	0.28	0.47
Ca	2.14	4.00	2.37
Na	2.51	1.49	1.12
K	0.55	0.50	1.18
Ba	0.03	0.19	0.03
Si/Al	4.04	5.67	3.53
Na+K/Ca+Mg	1.26	0.46	0.81
Error (%)	28	31	49

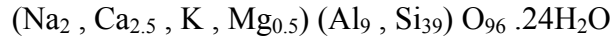
23 No'lu örnekteki yüksek demir değeri ilginçtir. Bu demir içeriği, zeolitin kendi bileşiminden yansımış olabilir ama muhtemelen numune analiz alanında kil-mika minerallerinin etkisinden de kaynaklanmış olabilir. Bu analizde alüminyum değeri de olması gereken mordenit analiz değerinden yüksektir.

Tablo 4.3.1'den de görüleceği gibi, ayırtman kimyasal parametrelerde de çok belirgin farklılıklar vardır. Örneğin Si/Al oranı 3.53 ile 5.67 arasında değişir. Bilindiği gibi, mordenit grubu mineraller yüksek silisyum içeren zeolit mineralleridir. Si/Al oranının genelde 4.2-5.9 arasında değiştiği ve sedimanter veya hidrotermal kökenli mordenitlerde Si/Al oranı açısından bir fark olmadığı **Passaglia (1975)** tarafından bildirilmiştir. Fakat **Godovikov (1985)** hidrotermal mordenitlerin sedimanter olanlara göre çok daha yüksek Si/Al oranlı olduklarını belirtmiştir. Şile mordenitinde Si/Al oranı düşüktür. Gerek üç analiz ortalamasını, gerekse sadece hata oranına göre en doğru analiz olan 9 no'lu örnek analizi dikkate alındığında bile bu oranın düşük olduğu görülür.

Passaglia (1975), mordenit birim hücreindeki katyon değerlerini genel aralık olarak; Ca: 1.6-2.5, Na: 2.0-5.0 ve K: 0.1-0.8 şeklinde vermektedir. Şile mordenitlerinde ise Ca: 2.14-4.00, Na: 1.12-2.51 ve K: 0.50-1.18 aralıklarındadır. Na+K/Ca+Mg oranları 0.46-1.26 arasındadır. Analizlerden, Mg' un bir rolü görülmemekte, Ca, K ve özellikle Na'un önemli rolü olduğu ve bunların birbirleri ile alternatif olarak etkilerinin öne çıktığı görülmektedir.

Ana kayaçtaki dikey yönde değişimlere bağlı olarak Şile mordenitlerinde muhtemelen kimyasal değişimler olmuştur. Bunun kayaç kimyası ile diğer bir ifade ile doğrudan volkanizmanın kimyasal karakteri ile ilgisi olabilir. Bu, ayrıca tartışmalı bir konudur ama burada dikkati çeken, tüflerin alt seviyelerinde mordenitlerin Na' ca fakir (K' ca görece olarak zengin), üst seviyelerinde ise Na' ca zengin olup, K'ca nispeten fakirleştiğidir. Bu sonuç **Esenli ve diğ. (2005)**'nin Keşan Bölgesinde Alt Oligosen (Eosen-Oligosen) tüflerinde stratigrafik olarak saptadıkları mordenit kimyasının değişimi ile de örtüşmektedir. Aynı çalışmada Si/Al oranının dikey değişim göstermediği rapor edilmektedir ve Şile örneklerinde de bu oran dikey değişim göstermez.

Şile mordenitlerinin birim hücre kimyası, analiz hata oranları ve analiz sayısının fazla olmaması gibi nedenlerle tartışılabilir. Ama genel bir yaklaşım ile kimyasal bileşim;



şeklinde verilebilir. Ayrıca, katyonik bileşimin, stratigrafik olarak altta (Na, Ca_{2.5}, K, Mg_{0.5}) şeklinde bir bileşimden üste (Na_{2.5}, Ca_{2.0}, K_{0.5}, Mg_{0.5}) şeklinde bir bileşime doğru değiştiği de bu çalışmadaki başka bir sonuçtur.

4.4. Isıl Veriler

Bir adet mordenitli örnekte yüksek sıcaklık X-ışınları çalışması gerçekleştirilmiştir. Örnek 12 saat-450 °C’de bekletilerek, hemen soğumasını takiben XRD çekimine tabi tutulmuş ve yüksek şiddetli, d: 3.47 Å°, 3.21 Å° ve 9.11 Å° çizgileri üzerinde şiddet kayıpları ve pozisyon (°2θ) değişimleri araştırılmıştır. Belirgin bir yer değiştirme olmadığı ve şiddet kayıplarının yaklaşık % 20 oranında olduğu görülmüştür. Esenli ve diğ. (1997), aynı bölge mordenitli örnekleri için DTA eğrilerinde yaklaşık 110 ve 560 °C’ lerde iki endotermik reaksiyon belirlemişler ve TG eğrilerinden toplam % 11 ağırlık kaybı hesaplamışlardır. Ağırlık kaybının çok büyük bir bölümü (% 80’den fazlası) 560 °C’ de tamamlanmıştır.

Özetle, bu çalışmadaki ısı verilerine göre, Şile mordeniti 450 °C sıcaklıklarda hem önemli miktarda suyunu kaybetmiş olacaktır hem de iskelet yapısında bir değişim olmayacaktır. Bu özellik mordenitlerin çeşitli endüstriyel kullanımları için önemlidir.

5 ZEOLİTLEŞME

Bu bölümde Şile-Ağva arasında belirlenen zeolitlenmiş zonun oluşumu; saha özellikleri, mineralojik-petrografik veriler ışığında ve literatür bilgisi ile karşılaştırılarak tartışılacaktır.

Çalışma alanında, tüflerde oluşumu tesbit edilen ve endüstriyel anlamda önem taşıyan zeolit yataklarını da meydana getiren zeolitlenme, piroklastiklerin yerleşimi (düşme-birikme, akma, yığılma gibi) sonrasında meydana gelmiştir. Bu kayalar ile çeşitli sebeplerle kompozisyon kazanmış sıvılar arasındaki reaksiyon sonucunda meydana gelen bir dönüşüm olaylarından birisi zeolitlenmedir. Kayaç ile sıvılar arasındaki etkilerden ortaya çıkan ürünler, çeşitli parametrelerle denetlenir. Bu parametreler; başlangıç (birincil) malzemenin (ana kayacın) kimyasal bileşimi ve fiziksel bazı özellikleri, sıvıların kimyası ve bu sıvıların ana kayaç ile diğer bir ifade ile de volkanik cam ile olan kontak süresi, sıcaklık, basınç, pH, Eh, alkalinite gibi parametreler ve jeolojik ortamdır (Hay, 1981; Boles, 1988; Barth-Wirshing ve Holler, 1989). Zeolit oluşumu için, başlangıç malzemesinin türü ve geçirgenliği çözülmeye ve solüsyonların dolaşımına uygun olmalıdır. Piroklastik kayalar içerikleri ve yapıları açısından zeolitlenme için en ideal kayaç grubudur.

Zeolitlerin oluşum ortamı farklılıklar gösterebilir. Bu sebeple zeolitler; açık veya kapalı sistem hidrolojik koşulların denetlediği havzalarda çeşitli zonlar ve mineral fasiyesleri halinde, doğrudan toprağın diyajenezi ile veya hidrotermal alterasyon ile farklı zonlar olarak, ya da kıyı veya derin denizel ortamlarda biriken volkanik malzemenin deniz suyu ile kimyasal tepkimesi ile oluşan yataklar olarak, veya düşük derece gömülme metamorfizması bölgelerinde özel bir zon olarak bulunabilirler (Iijima ve Utada, 1966, Hay, 1981; Gottardi ve Galli, 1985).

İnceleme alanında zeolitli örneklerin dağılımı düşünüldüğünde, zeolitlenmenin litolojik sınırlar ile önemli oranda kontrollü olduğu görülmüştür. Çünkü zeolitli örneklerin çok büyük bölümü tüfler içerisinde derlenen örneklerdir. O halde zeolitlenme başlıca tuf seviyesinde gerçekleşmiştir. Diğer litolojilerde ise, altere andezitik lavlara ait 2 örnekte, çok düşük oranda mordenit tesbit edilmiştir. Bu

sonuç, zeolitleşmenin gerçekleşebileceği ideal kayaçların tüfler olduğu gerçeği ile uyumludur (**Boles, 1988, Barth Wirshing ve Holler 1989, Hay 1981, Gottardi ve Galli 1985**).

Bilindiği gibi, piroklastik kayaçlar porozite ve permeabilitesi yüksek kayaç gruplarıdır, ayrıca kırılanmış (masif olmayan) volkanik cam parçaları içerir. Yine bilindiği gibi piroklastik kayaçlardan tüfler, bileşenlerinin cinslerine göre; camı, kristal ve litik tüfler olarak ve bileşenlerinin boyutlarına göre ise toz, kül (ince ve kaba kül) ve lapilli tüfler olarak sınıflanırlar (**Schmid, 1981**). Bunlar arasında kül ve toz boyutlu camı (vitrik) tüfler, kristal ve litik tüflere göre zeolitleşme açısından çok daha elverişli ana kayalardır. Çünkü tüflerin kristal ve litik parçalarından zeolit dönüşümü hemen hemen olmamakta veya genelde hidrotermal zeolit oluşumlarında çok düşük oranlarda olmaktadır. Diğer bir ifade ile literatürde nadir olarak bazı zeolitlerin, fenokristallerden itibaren (özellikle plajioklaslardan analsime psödomorfik dönüşüm) ortaya çıktıkları yer alır. Kayacın ana minerali durumunda olabilen ve çok yaygın alanlar kaplayan zeolit oluşumları için ise (örneğin mordenitler) kristallerin alterasyonu sonucu oluşum rapor edilmemiştir. Özet olarak, zeolit dönüşümü tüflerin vitrik (cam parçaları) malzemesinden itibaren gelişecektir. Buradan çıkan sonuç, camı tüflerin kristal ve litik tüflere oranla daha yüksek zeolitli olabileceğidir. Bugün dünyada zeolit yatakları olarak işletilen tüm oluşumlar yüksek zeolitli camı kül-toz tüflerdir. Bu tüfler genelde hiçbir zenginleştirme yapılmaksızın doğrudan zeolit amaçlı olarak işletilmektedirler. Bunlara örnek olarak, ülkemizde zeolit madenciliğinin yapıldığı Gördes (Manisa) ve Bigadiç (Balıkesir) deki zeolit oluşumları verilebilir.

Çalışma alanında (Şile-Ağva) belirlenen tüf düzeyinin örnekleri camı ve camı-kristal geçişli altere tüflerdir. Kayaç örneklerinde, mineral-kristal parçaları, kayaç parçaları, cam ve pumıs parçaları ile çok ince boyutlu matriks bulunur. Bu örneklerin XRD ile belirlenmiş mineralleri ve bunların oranları “Volkanik Kayaçların Petrografisi, Mineralojisi ve Jeokimyası” bölümünde (Bölüm 3) verilmişti. Optik mikroskop incelemelerine göre, kristal parçaları; plajioklas (oligoklas-andezin, An= % 25-35), kuvars, az miktarda biotit, amfibol ve opak minerallerdir. Mordenitin tespiti optik mikroskop altında mümkün olmamıştır. En büyük büyütme objektif altında bazı çizgisel görünümlü altere izler bulunsa da (mordenitlerin lifsel yapısını andıran) bunların kesin olarak zeolit minerallerine ait görünümeler olduklarını

söylemek zordur. Ayrıca, mikroskop altında kristal parçalarının mordenite dönüşmedikleri açıktır. Kristal parçalarının bazılarında kısmen, bazılarında ise önemli derecede bozuşmalar vardır, ancak bunlar genelde killeşme, mika-kil grubu mineralleşmeler, silisleşme ve karbonatlaşma türündedir ve toplam kayalık içerisinde çok düşük orandadırlar. Özellikle silisleşme bazı örneklerde yaygındır. Dolayısıyla, XRD verilerinden gözlenen kuvarsın önemli bölümü bu tür ikincil silis kökenlidir.

Çalışma alanındaki tüf düzeyin dikey değişimini temsil eden ölçülü kesit boyunca on dört örnek derlenmiştir. Bu örneklerin XRD ile saptanan mineral bileşimleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Tabloda, ayrıca minerallere ait XRD çizgi alan ve şiddetlerinden hareketle tahmini yaklaşım yapılmış modal oranlar da bulunmaktadır. İstif kalınlığı boyunca, sadece mordenit oranındaki değişimi ifade eden kesit ise Şekil 5.1 de görülmektedir.

XRD çalışmalarından biliyoruz ki örneklerimizdeki mordenit oldukça yüksek orandadır (Tablo 5.1), dolayısıyla bu mordenit varlığı yukarıda değinildiği gibi kristallerden dönüşüm ile açıklanamaz. Şile-Ağva tüf örneklerinde volkanik cam parçalarının mordenit türü zeolitlere dönüştüğü açıktır. Bu özellik optik mikroskopta net olarak görülemese de, SEM çalışmalarında net olarak gözlenmiştir. SEM görüntülerinde, mordenitler yoğun biçimde volkanik camın çözünerek bıraktığı boşluklarda bulunmaktadır. Bu dönüşüm, bazı örnekler için neredeyse volkanik camsı materyalin tümünün dönüşümü şeklinde bazı örnekler için ise kısmi dönüşüm şeklindedir. Bu farklılık ise örneklerimize ait XRD paternlerinden anlaşılmaktadır. Çünkü bazı örneklerde XRD difraktogramlarında 2θ yaklaşık $20-30^\circ$ arasında belirgin bir eşik değeri yüksekliği ve özellikle bir hörgüç bulunur ve bu karakteristik patern amorf maddenin göstergesidir. Bu, diğer bir ifade ile altere olmamış taze volkanik camın işaretidir.

Tablo 5.1: Şile-Ağva tuf lerinden dikey olarak derlenen örneklerinin XRD ile saptanan mineral bileşimleri

Numune No	Mordenit	Kuvars	Plajiolklas	Simektit	10 Å (İllit-Mika)	Opal-CT	Amorf madde
9	50-55	20-25	10-15	5-10	-	-	Düşük
11	40-45	15-20	25-30	< 5	5-10	-	Düşük
12	60-65	15-20	5-10	5-10	5-10	-	Düşük
13	40-45	30-35	10 -15	-	-	-	Düşük
14	5-10	20-25	5-10	-	5-10	-	Yüksek
15	55-60	20-25	10-15	5-10	-	-	Düşük
16	40-45	20-25	10-15	5-10	-	-	Orta
17	35-40	40-45	5-10	-	-	-	Orta
18	45-50	30-35	5-10	< 5	5-10	-	Düşük
19	45-50	25-30	10-15	5-10	-	5-10	Düşük
20	60-65	25-20	-	10-15	-	-	Düşük
21	20-25	45-50	< 5	< 5	15-20	-	Orta
22	50-55	20-15	10-15	< 5	-	-	Düşük
23	55-60	15-20	10-15	10-15	-	-	Düşük

Tuf düzeyin kalınlığı boyunca minerallerin cinsi ve oranları dikkate alındığında şu sonuçlar ortaya çıkar:

1. İstif kalınlık boyunca tek tür bir zeolit minerali içerir. Bu zeolit türü mordenitdir.
2. Kalınlık boyunca zeolit (mordenit) içermeyen hiçbir örnek bulunmaz. Ancak, 14 no'lu örnek çok düşük zeolit içerir ve neredeyse zeolitsiz bir seviyedir. Bu örneğe rağmen zeolitleşmenin kalınlık boyunca sürekli olduğu söylenebilir.
3. Örneklerdeki zeolit oranı kristal fazlalığı ile kontrollüdür. Başka bir deyişle kuvars ve plajiolklas türü kristallerin oranı çoğaldıkça mordenit oranı düşmekte veya tersi olarak kristallerin oranı düşüp, camsı malzeme oranı arttıkça mordenit oranı yükselmektedir. Çünkü mordenitler volkanik cam parçalarından dönüşümle oluşmuştur ve kristallerden itibaren zeolitleşme meydana gelmemiştir.
4. Mordenitlerin diğer bir zeolit mineralinden dönüşüm sonucu olmuş olabileceklerine dair veri SEM çalışmalarında bulunmamıştır. Oysa ki Keşan ve Gelibolu Bölgelerindeki Eosen volkanikler içersinden (Esenli ve diğ., 2005 ve Yavuz ve diğ., 2005) ve de Yunanistan-Polyegos adasından Miyosen volkanikler içersinde (Kitsopoulos, 1997), volkanik camdan olan dönüşümün ötesinde, klinoptilolitlerden itibaren gelişmiş mordenitler rapor etmişlerdir.
5. Tuf düzeyinde, yukarıda değinildiği gibi mordenit oranı çok düşük olan bir seviye vardır ki (Tablo 5.1 ve Şekil 5.1) bu seviyeyi temsil eden örnekte (14 no'lu örnek)

kristal oranı da yüksek değildir. Bu örnek istifin en yüksek amorf madde içerikli örneğidir. Bu veri zeolitleşmenin tartışılmasında önemlidir ve bu bölümde ele alınacaktır.

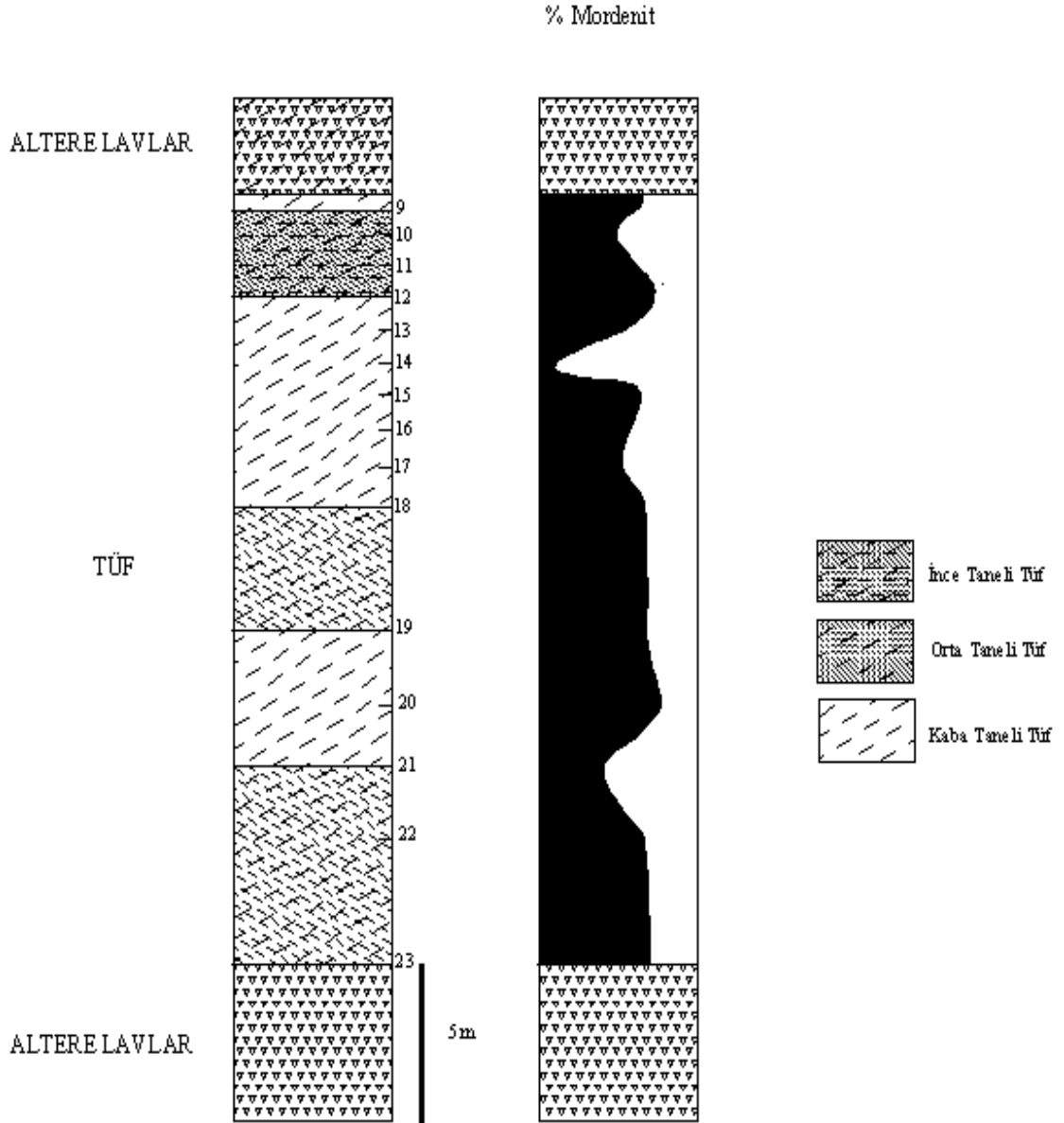
6. Mordenit ile simektit oluşumu dikey olarak önemli bir alternatif teşkil etmez. Örneklerdeki simektit (montmorillonit) oranı oldukça düşüktür ve özel bir zon oluşturmazlar.

7. Otijen silis minerallerinin durumunda ayırtman bir özellik yoktur. 19 no'lu örnekteki çok düşük opal-CT yi saymazsak, kalınlık boyunca belirgin bir otijen opal varlığı bulunmaz. Her ne kadar optik mikroskop çalışmalarından bazı örneklerin birincil kuvarsın yanı sıra ikincil kuvarsları da içerdiği gözlenmiş ise de bunların oranını ve ayırımını yapmak zordur.

Öte yandan, zeolitleşmenin yanal değişimi olup olmadığının kontrolü ise çalışma alanındaki tuf düzeyine ait sınırlı sayıda örneklerin incelenmesi ile yapılmıştır. Çalışma alanının oldukça örtülü olmasından dolayı sistemli yanal örnekleme yapılamamıştır. Ayrıca, derlenen örneklerin çoğu için, tuf düzeyinin hangi seviyesine ait olduklarını, diğer bir ifade ile ölçülü kesitin hangi numunesine yanal karşılık geldiğini kestirmek zordur. Ancak derlenen örnekler genelindeki mineral bileşimi ölçülü dikey kesite ait örneklere oldukça benzer (Tablo 5.2). Ana mineral yine mordenitdir. Mordenite eşlik eden mineraller ise genelde yine kuvars, plajiolas ve simektittir.

Tablo 5.2: Tüfler içerisinde yanal olarak derlenen örneklerin XRD ile saptanan mineral bileşimleri.

Numune No	Mordenit	Kuvars	Plajiolas	Simektit	10 Å (İllit-Mika)	Opal-CT	Amorf madde
8	30-35	20-25	15-20	5-10	-	10-15	Düşük
10	30-35	45-50	15-20	-	-	<5	Düşük
24	45-50	30-35	-	5-10	5-10	-	Düşük
25	60-65	20-25	10-15	5-10	-	-	Düşük
26	40-45	25-30	10-15	< 5	-	<5	Orta



Şekil 5.1: İstif kalınlığı boyunca mordenit oranındaki göreceli değişimi

Sonuç olarak, çalışma alanındaki tuf düzeyi nispeten homojen bir tür zeolitleşme geçirmiştir. Altan üste doğru zeolitleşmenin farklılık gösterdiği tek bir seviye vardır. Bu seviyede kayaç oldukça taze kalmıştır. Petrografik olarak farklılık olmamasına karşın bu seviyede zeolitleşmenin etkisinin kaybolması ilginçtir. Eğer zeolitleşme, bu kayaçların çökeliminden ve taşlaşmasından daha sonraki bir süreçte meydana gelmiş olsa idi bu seviyenin de belirgin zeolitli olması gerekirdi. Böyle bir farklılık, zeolitleşmenin tuflerin taşlaşması ile hemen hemen yaşıtlı olarak gelişmiş olmasıyla açıklanabilir. Dolayısıyla, çalışma alanındaki zeolitleşme denizaltında gerçekleşmiş olmalıdır.

Zeolitler deniz dibi sedimanlarda önemli diyajenetik minerallerdir ve özellikle bu sedimanlar ile katkılı camsı tüflerde yoğun olarak bulunurlar. Deniz suyunun tüflerdeki camsı elemanları çok kısa sürede çözebileceği ve buradan itibaren bazı zeolit minerallerinin oluşabileceği birçok çalışmada rapor edilmiştir ve bu tür zeolitlere eşlik eden diğer otijen mineraller ise genellikle simektit, paligorskit, kristobalit, kuvarstır (**Surdam, 1981; Hay, 1981; Boles, 1981**). Özellikle bu tür oluşumlar homojen yayımlı ve tek tür zeolit mineralli olmakta ve zonlanma göstermemektedirler. Denizel oluşumlarda sıcaklık diğer oluşum türlerinden çok daha düşük olacaktır ve bu sıcaklık genelde 10-34 °C arasında ifade edilmiştir (**Hay, 1981**). Özellikle birincil silikat materyale, örneğin volkanik cama H₂O ve CO₂ ilavesi ile kil mineral oluşumu ve yanı sıra Ca, Na gibi katyonlar ile SiO₂ ve HCO₃ serbestleşmesi olabilmekte ve bu sonuncular daha sonraki zeolitleşmede kullanılabilir (Mariner ve Surdam, 1970; Hay, 1981).

Denizel oluşumların zeolit mineral türleri ise daha sıkça flipsit ve klinoptilolit daha az olarak analsim, mordenit, eriyonit, natrolitdir (**Hay, 1981**). Örneğin flipsit, Pasifik Okyanusunda Kretase yaşlı kayalarda öne çıkan zeolit türü iken Atlantik ve Hint Okyanusunda yine Kretase yaşlı çökellerde klinoptilolit önemlidir. Bu bölgelerde yine Kretase yaşlı olup, altere olmamış volkanik cam da rapor edilmiştir (**Hay, 1981**). Birçok oluşum için flipsitin ilk önce oluşan zeolit minerali olduğu, bugün gördüğümüz bazı zeolitlerin muhtemelen flipsitin dönüşümü ile meydana gelmiş olabileceği de ayrıca bildirilmiştir. Yine **Pe-Piper (2000)** klinoptilolitlerin (holandit-klinoptilolit grup) çok düşük bir sıcaklık artışı ile mordenitlere dönüşebildiklerini ortaya koymuştur. Denizel oluşumlarda, her ne kadar tuzlu-alkalin göllerdeki kadar hızlı bir volkanik cam çözülmesi beklenmezse de **Czynscinski (1973)**, Hint Okyanusu güncel çökellerinde (150 000 yıl yaşlı) 45 mikron iriliğe ulaşmış flipsit kristalleri rapor etmiştir. Daha sonra flipsitin klinoptilolit veya mordenit türü zeolitlere, kolayca biyojenik silis ve su ilavesi ile dönüşebileceği **Mariner ve Surdam (1970)** tarafından belirtilmiştir. Yine **Weaver (1968)** ve **Cook ve Zemmels (1975)**, bazaltik camdan doğrudan, biyojenik silis (silisli radyolaryalardan) veya inorganik silis ve su ilavesi ile klinoptilolit oluşabileceğini göstermiştir.

Bölgedeki tüfler muhtemelen deniz dibinde ilk yerleşimleri ile beraber zeolitleşme sürecine girmiş olmalıdır. İstifin alttan yaklaşık 19 m kalınlığı boyunca (23 ten 14 no'lu örneğe kadar) homojen bir zeolitleşme gelişmiş ve zeolit oranlarında, bu

aralıkta olan farklılık sadece kayacın kristal-cam oranı ile kontrollü olmuştur. Dikey ölçekte alt seviyelere karşılık gelen bu örneklerin mordenitlerinin çok düzenli yığılımlar göstermesi, bu homojen dönemi destekler. 14 no'lu örneğin bulunduğu seviyede ise zeolitleşmeyi oluşturan parametrelerde muhtemelen bir değişim meydana gelmiştir. Örneğin, volkanik camın çözünmesini kolaylaştıran kimyasal etkenlerde bir zayıflık olmuş olabilir. Böylece o dönemdeki o süreçte henüz diyajenez aşamasındaki o seviye nispeten taze kalmıştır. Daha sonraki süreçte ise (13 ten 9 no'lu örneğe kadar) zeolitleşme tekrar başlangıçtaki karakterinde gelişmiştir. Ancak, stratigrafik olarak üstte olan bu örnekler ait seviyede mordenitler daha düzensiz yığılımlar halindedir. Muhtemelen bu süreç, çok homojen geçmemiştir.

Şile-Ağva arasında belirlenen zeolitleşme denizaltı zeolit oluşumudur ve birincil kayanın deniz suyu etkisiyle, dönüşümü sonucunda zeolitleşmiştir. Zeolitleşmeyi meydana getiren şartlar, başlangıçtan itibaren poröz ve permeabl özellik gösteren ve masif olmayıp, parçalı camsı elemanlar içeren ve böylece sıvıların etkisinin çok daha kolay gerçekleşebileceği, geniş yüzey alanlarına sahip tüflerde etkili olmuştur. Fakat bu kayalarla muhtemelen yakın süreçte ve yakın coğrafyada oluşmuş olsa da lavlarda ve blok akıntılarında etkili olmamıştır. Sahadan derlenen örnekler göstermiştir ki altere lavların en önemli alterasyon minerali simektitlerdir (montmorillonit). Bu simektitlerin daha sonra zeolite dönüşümleri veya bu lavların camsı materyalinin zeolite dönüşümü ne başlangıçta ne de daha sonraki bir süreçte mümkün olmamıştır.

6 EKONOMİK JEOLJİ

Bu çalışmada, Şile-Ağva arasındaki bölgede, belirlenen volkaniklerin mordenit türü zeolit minerali içerdiği belirlenmiştir. Çalışma alanındaki bu jeolojik özellik, bu nedenle ayrı bir bölüm olarak ekonomik yönden ele alınmıştır.

Bilindiği gibi zeolitler, aynı zamanda çok geniş kullanım alanları olan endüstriyel hammaddelerdir. Doğal zeolitler, 1700'li yıllarda keşfedilmesine rağmen bundan iki yüzyıl sonra moleküler elek, katyon değişimi, su-gaz adsorpsiyonu gibi özellikleri ile insanlığın hizmetine sunulmaya başlanan ve günümüzde yüzlerce tüketim sektörü ile dünyanın hemen her yerinde hayatın içinde olan endüstriyel minerallerdir. Doğal zeolitlerin kullanımını gerektiren önemli özelliklerinden bazılarını şu şekilde özetlemek mümkündür (**Flanigen ve Mumpton, 1981; Mumpton, 1981; Roskill, 2003**):

- Yüksek su tutma kapasiteleri.
- Düşük yoğunlukları, gözenek sularını bıraktıklarında yüksek gözenek hacmine sahip olmaları
- Gözenek ve kristal sularını bıraktıklarında genellikle kararlı olmaları.
- Katyon değişim özellikleri.
- Sularını bırakan kristallerinde uniform moleküler kanalları.
- Gaz ve buhar adsorpsiyon yetenekleri.
- Katalitik özellikleri ve elektriksel iletkenlik özellikleri.

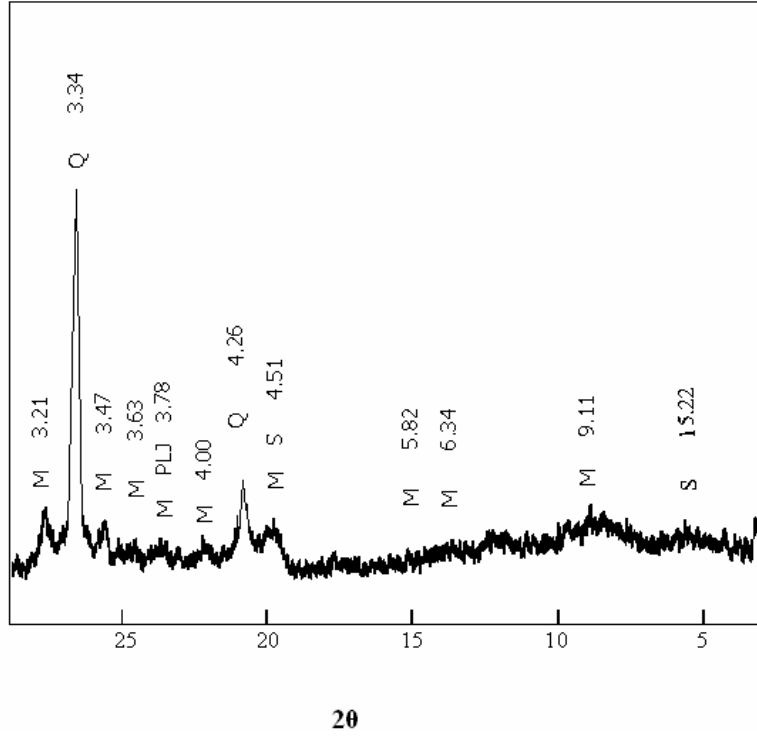
Zeolitler, diğer endüstriyel mineraller ile birlikte veya onların yerine kullanılabilirler ve kullanıldıktan sonra geri kazanımları da mümkündür. Tuzlu suyla yıkanmaları, çeşitli asitlerle muamele edilip yıkanarak kanallarının boşaltılması, ısıtma işlemlerinden geçmesi, bu yöntemlerden birkaçıdır. Özellikle amonyuma karşı yüksek seçiciliği olan zeolitler, toprağa azot kaynağı olarak verilmek şeklinde de tekrar değerlendirilebilmektedir. Zeolitlerin bugün için bilinen genel kullanım alanları sekiz başlık altında özetlenebilir (**Esenli, 2000**).

1. Kirlilik Kontrolü: Radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık suların temizlenmesi, içme sularının temizlenmesi, havuz sularının temizlenmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi, oksijen üretimi, çöp depolama alanlarını temizlenmesi.
2. Enerji Alanı: Kömürün gazlaştırılması, doğal gazın saflaştırılması ve depolanması, güneş enerjisinden faydalanma, petrol ürünleri üretimi.
3. Tarımsal, Hayvan Besleme ve Hayvan Sağlığı Uygulamaları: Toprak düzenleme ve gübre katkısı olarak, hayvan besleme ve hayvan altlığı uygulamaları, su kültürü uygulamaları.
4. Madencilik ve Metalurji: Maden yataklarının aranması ve metalürjide atık, kontrolü.
5. Sağlık ve Antibakteriyel Uygulamalar: Bazı ilaçların yapımında ve özellikle günlük kullanımdaki birçok materyale antibakteriyel katkı olarak.
6. Kâğıt Endüstrisi: Dolgu maddesi olarak.
7. Yapı Sektörü: Kesme taş ve puzzolan çimento katkısı olarak
8. Deterjan Sektörü Uygulamaları: Deterjanda sodyum tripoli fosfat yerine.

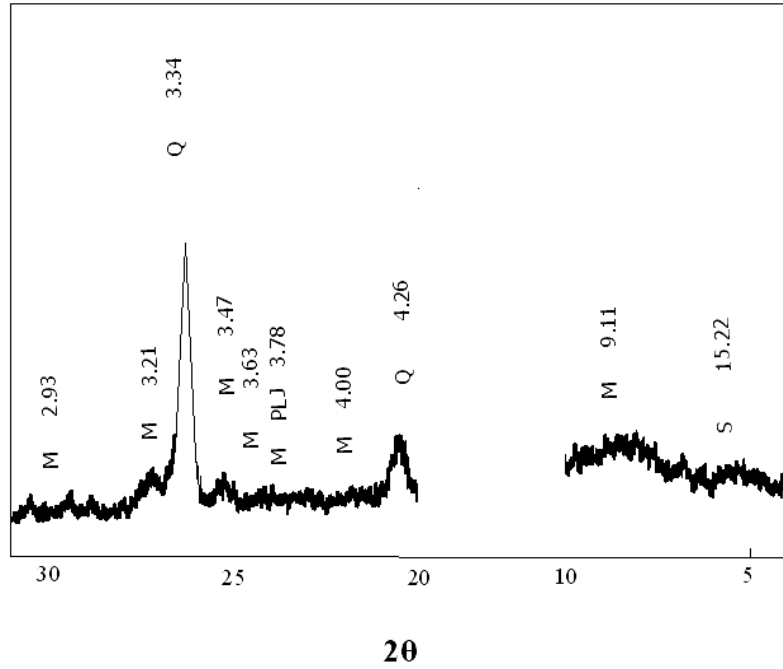
Çalışma alanındaki tüflerin hem dikey hem de yanal devamlılıkları dikkate alındığında nispeten homojen bir zeolit varlığı söz konusudur. Örnekler genelinde, toplam kayaç içerisindeki zeolit (mordenit) oranı % 30-65 arasında değişim gösterir ve yaklaşık bir ifade ile ortalama olarak, % 50 zeolit söz konusudur. Bu zeolit oranı gerek ülkemizdeki gerekse dünyada bilinen birçok kullanım alanları için istenilenden daha düşüktür. Genelde çeşitli uygulamalarda, kayaç içerisindeki zeolit oranının % 75 ve üzerinde olması istenir. Ancak, tüm dünyada yüksek oranda zeolitli olmayan piroklastik kayaçlar puzzolanik malzeme olarak değerlendirilmekte ve kullanılmaktadır. Örneğin, bugün için dünya zeolit üretimi yaklaşık 4 milyon tondur ve bunun yaklaşık 2.5 milyon tonu çimento katkısı olarak kullanılır. Dolayısıyla Şile mordenitli kayaçları puzzolan malzeme olarak değerlendirilebilir. Öncelikle, bu malzemenin puzzolanik aktivite testlerinin yapılmasında fayda vardır. Zeolitler gerek çimentoya gerek betona doğrudan katılabilmektedir. Basınç ve eğilme dirençleri üzerinde önemli olumlu katkısı olduğu gibi klinker tasarrufu, daha doğru bir ifade ile enerji tasarrufu sağlamaktadırlar. Çalışma alanındaki zeolitli tüflerin Akçekese

mevkiindeki yüzeylemeleri yaklaşık 0.25 km x 0.45 km boyutludur ve burada açık işletme madenciliğine uygun bir yapı vardır. Bu kesimde görünür kalınlık ise 25 m'dir. Dolayısıyla öncelikle üretimi kolay, madenciliği sorun yaratmayacak 5.625.000 ton görünür rezerv bulunmaktadır. Bu rezerv, ortalama % 50 mordenitli kayaç rezervidir.

Son yıllarda, orta derecede zeolitli kayaçlarda (çok düşük oranda zeolitli olanlarda değil) zenginleştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaca yönelik olarak, Şile zeolitli kayaçlarında sadece boyut ayırımına dayanan bazı denemeler bu çalışmada yapılmıştır. Bilindiği gibi bu tür kayaçlarda kristal parçaları ile volkanik camın alterasyonu sonucunda oluşmuş olan zeolitlerin boyutları farklıdır. Bu farklılık doğal olarak belli tane boyut aralıklarında belli minerallerin yoğunlaşmasına neden olacaktır. Buradan hareketle, iki örnek üzerinde XRD ile kontrollü tane boyut aralıklarının mineralojisi çalışılmıştır. Örnekler, 0.180mm üstü, 0.180-0.090mm aralığı, 0.090-0.040mm aralığı, 0.040mm altı şeklinde dört farklı boyutta incelenmiştir

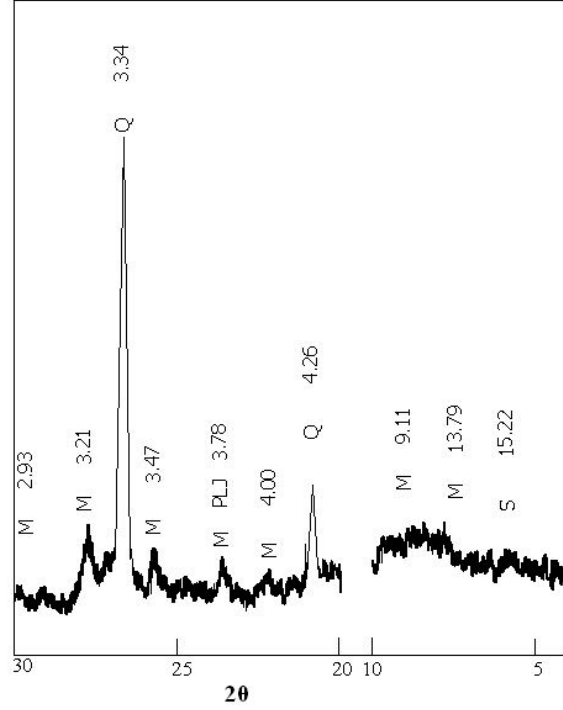


Şekil 6.1: 20 numaralı örneğe ait XRD paterni ve çizgilerin mesafe değerleri (dÅ). M: mordenit, PLJ: plajiolaz, Q: Kuvars, S: Simektit

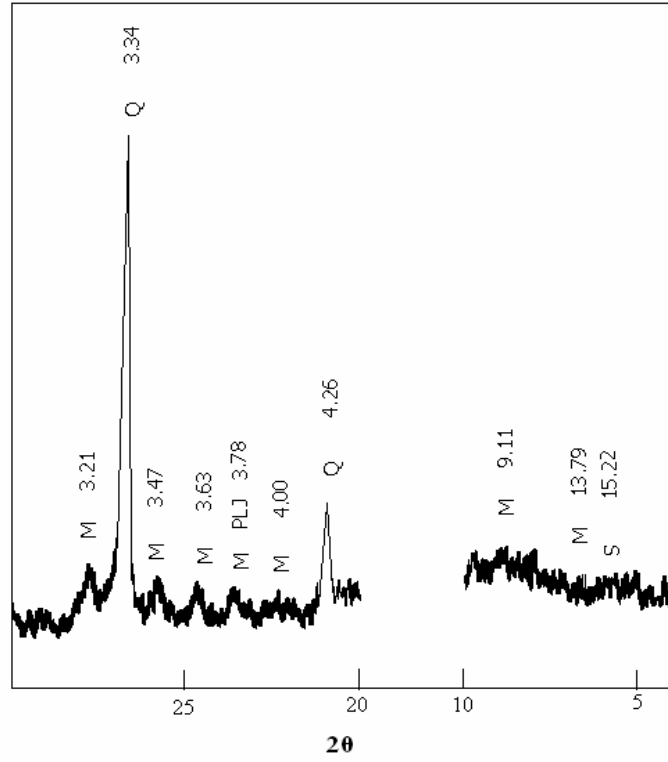


Şekil 6.2: 20 numaralı örneğe ait 0.180 mm üstü fraksiyonunun XRD paterni M: mordenit, PLJ: plajiolaz, Q: Kuvars, S: Simektit

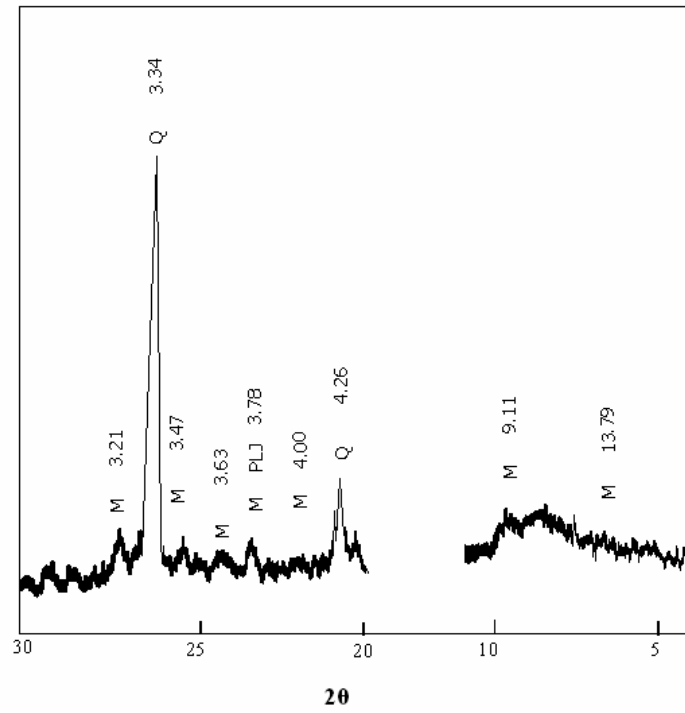
Şekil 6.1 de 20 numaralı örneğin doğal çekimi fraksiyonların XRD paternleri ise Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5’de görülmektedir. Bu verilere göre 0.090-0.040 mm aralığında mordenitlerin zenginleştiği, 0.180-0.090mm aralığında ise kuvars ve feldspatın zenginleştiği görülmektedir.



Şekil 6.3: 20 numaralı örneğin 0.180-0.090 mm aralığı fraksiyonunun XRD paterni M: mordenit, PLJ: plajiolaz, Q: Kuvars, S: Simektit



Şekil 6.4: 20 numaralı örneğin 0.090-0.040 mm aralığı fraksiyonunun XRD paterni M: mordenit, PLJ: plajiolaz, Q: Kuvars, S: Simektit



Şekil 6.5: 20 numaralı örneğin 0.040 mm altı fraksiyonunun XRD paterni M: mordenit, PLJ: plajiolaz, Q: Kuvars, S: Simektit

Basit bir boyutlandırma prosesi ile bölgedeki malzemeyi zeolitçe % 50 kadar daha zenginleştirmenin mümkün olduğu görülmektedir. Bu zenginleştirme prosesinin geliştirilmesi araştırılmalı ve öncelikle üründeki zeolit oranının % 75 ve üzeri değerlere çıkarılması gerçekleştirilmelidir. Bu durumda, atık malzeme yine çimento katkısı olarak kullanılabilir.

7 SONUÇLAR

Bu çalışmada, Şile-Ağva arasındaki bölgede izlenen ve daha önceki çalışmalardan Üst Kretase yaşlı oldukları bilinen volkanik kayaların petrografisi ve jeokimyası ile bu kayalarda önemli ölçüde etkili olmuş alterasyonun mekanizması ve alterasyon sonucu oluşmuş zeolitlerin mineralojik özellikleri ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Bu başlıklar ile ilgili olarak elde edilen veriler önceki bölümlerde tartışılmıştır.

Çalışma alanında ayırtlanan volkanik orjinli litolojiler; 1) Blok-çamur akıntıları, 2) Altere lavlar ve 3) Tüfler başlıkları altında incelenmiştir ve 1/25.000 ölçekli jeoloji haritasında da ayrı haritalanmıştır. Bu volkanikler jeokimyasal yorumların ışığında, kalkalkalen karakterli ve tektonik ortam açısından volkanik yay bileşenli olarak yorumlanmıştır.

Blok-çamur akıntılarının blokları andezit-bazalt arası petrografik özellikler gösterirler ve jeokimyasal olarak da genelde andezit alanındadırlar. Hyaloporfirik ve mikrolitik porfirik dokulu bu bloklarda hamur maddesi çoğunlukla volkanik camdan oluşmaktadır ve bazı örneklerde ise mikrolitler bulunmaktadır. Kayacın fenokristalleri plajioklas, piroksen, amfibol ve opak minerallerdir. Hem fenokristallerde itibaren hem de camsı maddede silisleşme, killeşme, kloritleşme ve karbonatlaşma türü ayrışmalar meydana gelmiştir. Blokların içinde bulundukları bağlayıcı madde de volkanik kökenlidir.

Altere lavlar olarak ayırtlanan litoloji petrografik ve jeokimyasal açılarından andezittir ve bu kayaların bağlayıcı maddesi önemli derecede kil minerallerine dönüşmüş ve bu nedenle kayaç ilksel görünümünü yitirmiştir. Kil mineral türü, simektit grup kil minerali olan montmorillonittir. Bazı örneklerde % 50 oranında killeşme mevcuttur. Simektitlerin zeolite dönüşümlerine dair bir veri bulunamamıştır. Bu kayalarda düşük derecede zeolitleşme meydana gelmiştir. Sadece birkaç örnekte saptana bu düşük derece zeolitleşme lavların camsı matriksinde gelişmiş olmalıdır. Altere lavların fenokristallerinde ise silisleşme, killeşme, kloritleşme ve karbonatlaşma meydana gelmiştir.

Tüfler, Şile-Ağva arasında, zeolitleşmenin geliştiği başlıca kayaç grubudur. Tüflerdeki zeolit oranı lavlardaki ile kıyaslanmayacak kadar daha yüksektir. Yaklaşık ortalama olarak % 50 oranında zeolit varlığı tespit edilmiştir. Tüfler jeokimyasal olarak diğer volkaniklere göre daha geniş bir petrografik alan verirler. Riyodasit-dasit-andezit aralığını işaret ederler. Fiziksel görünüm açısından tabakalı ve açık yeşilimsi renktedirler ve kayacın ilksel yapısı tamamen bozulmuştur. Tüfler bileşim olarak mineral-kristal parçaları, kayaç parçaları, cam ve pumis parçaları ile çok ince boyutlu matriksden oluşur. Mineral-kristal parçaları (kuvars, plajioloklas, amfibol, biyotit ve opak mineraller) tüm kayanın % 5-20'sini, matriks ise % 80-95'ini oluşturur. Tüflerdeki volkanik camsı malzeme, zeolit, simektit, opal-CT ve kalsite dönüşmüştür. Ancak, zeolitleşme diğer ikincil mineral oluşumlarına göre daha dikkat çekicidir.

Zeolitleşmenin neredeyse tümüyle tüfler içerisinde meydana gelmesi, litoloji ile zeolit oluşumu arasındaki ilişkiye açıklayıcı bir örnektir. Bunun sonucu olarak, Şile-Ağva Bölgesinde zeolit mineralleşmesi tüfler içinde yaygındır, hâlbuki killeşme (simektit grup) lavlarda (altere lavlar) daha yaygındır. Bu farklılık bölgede bir zonlanma gösterir.

Şile-Ağva Bölgesindeki zeolitleşme denizel zeolit oluşumudur ve deniz suyu ile piroklastikler (tüfler) arasındaki etkileşim sonucu, tüflerin camsı maddesinin jelleşmesi ve bunu takiben, bu jelden itibaren zeolit kristalleşmesinin ortaya çıkması şeklinde meydana gelmiştir. Dönem içinde, ortam şartlarında bazı değişimler olmuş olmalıdır. Çünkü istifte çok düşük zeolitli (hemen hemn zeolitsiz) bir seviye bulunur.

Zeolit minerallerinin tespiti optik mikroskopta mümkün olmamıştır. Ancak yapılan XRD ve SEM çalışmalarında zeolit minerallerinin varlığı kanıtlanmış ve türü ve kimyası ortaya konmuştur. XRD çalışmalarında incelenen örneklerde tespit edilen zeolit türü mordenit'tir ve tüf kalınlığı ve yanıl devamı boyunca başka bir zeolit minerali saptanmamıştır. Tüf düzeyinin kalınlığı boyunca mordenit içermeyen hiçbir örnek bulunmamıştır. Zeolitleşmenin kalınlık boyunca sürekli olduğu söylenebilir. Yine XRD çalışmalarının sonucuna göre mordenit oranının % 5-65 aralığında değişim gösterdiği bulunmuştur.

İncelenen örneklerdeki mordenit oranı kistal fazlalığı ile kontrollüdür. Kristallerin oranı çoğaldıkça mordenit oranı düşmektedir yada kristal oranı düşüp camsı

malzeme oranı arttıkça mordenit oranı yükselmektedir. Mordenitin düşük olduğu örneklerde amorf madde oranı yüksektir. Bu da mordenitlerin kristallerin ayrışımı ile oluşmayıp, volkanik cam parçalarından dönüşümle oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca SEM çalışmalarında, mordenitlerin diğer bir zeolit mineralinden dönüşüm sonucu oluştuğuna dair bir kanıt bulunamamıştır.

SEM çalışmalarından elde edilen görüntülere göre, Şile mordenitleri genelde düzenli yığılımlar halinde olan iğne, çubuk benzeri morfolojidedir ve boyları enlerinin yaklaşık on katıdır. Zeolit kristalleşmesi muhtemelen hızlı olarak ve tek bir safhada meydana gelmiştir. Çubukların kalınlıkları 0.05-0.2 μm aralığında, uzun boyları ise genelde 1 μm civarındadır. Mordenit kristallerinin yığılımlarındaki düzenlilik alt seviyelerden üste doğru artış gösterir. Şile mordenitlerinde stratigrafiye bağlı olarak kimyasal değişimler de bulunur. Tüflerin alt seviyelerinde mordenitlerin Na'ca fakir K'ca zengin, üst seviyelerinde ise Na'ca zengin K'ca fakir olduğu görülmüştür. Benzer sonuçların Marmara çevresindeki zeolit oluşumlarında da bulunmuş olması, bu oluşumlar arasındaki ilişkileri yorumlamada değerlendirilecek veridir.

Şile mordenitlerinin birim hücre kimyasının, analiz hata oranları dahilinde genel bir yaklaşım ile $(\text{Na}_2, \text{Ca}_{2.5}, \text{K}, \text{Mg}_{0.5}) (\text{Al}_9, \text{Si}_{39}) \text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ bileşimli olduğu ortaya konmuştur. Katyonik bileşimin, stratigrafik olarak alt seviye örneklerinin mordenitlerinde $(\text{Na}, \text{Ca}_{2.5}, \text{K}, \text{Mg}_{0.5})$ şeklinde bir bileşimden üst seviye mordenitlerindeki $(\text{Na}_{2.5}, \text{Ca}_{2.0}, \text{K}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})$ şeklindeki bileşime doğru değiştiği de anlaşılmıştır.

Şile-Ağva Bölgesinde, önemli rezervde, yaklaşık % 50 zeolit (mordenit) içeren, açık işletme madenciliğine son derece elverişli bir tüf rezervi bu çalışma ile ortaya konmuştur. Bu rezerv, puzzolanik malzeme olarak değerlendirilip, kullanılabilir. Ayrıca, bu tüflerin basit bir boyutlandırma işlemi sonrasında önemli oranda zenginleştirilebilecekleri ve böylece daha da yüksek zeolit oranlarına ulaşılacakları görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akartuna, M.**, 1953. Çatalca – Karcaköy bölgesinin jeolojisi, İ.Ü.Fen Fak. Monografi, **13**, İstanbul
- Arıç, C.**, 1955. Haliç – Küçükçekmece gölü bölgesinin jeolojisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul
- Baykal, F. Kaya O.**, 1966. İstanbul boğazı kuzey kesiminin jeolojisi, *Türkiye Jeol.Kur. Bült.* **10**, 31-43
- Baykal, F.**, 1971. Historik jeoloji, *Türkiye Jeol.Kur.*, **38**, Trabzon
- Baykal, F., Önal, M.**, 1979. Şile sedimanter karışığı (Şile olistostromu) *Türkiye Jeol.Kur., Altın sempozyumu bildiriler kitabı*, 15-26
- Barth-Wirshing, U., Holler, H.**, 1989. Experimental studies on zeolite formation conditions, *European Journal of Mineralogy*, **1**, 489-506.
- Baykal, F.**, 1943, Şile bölgesinin jeolojisi, İ.Ü.Fen Fak. Monografi, **3**, İstanbul
- Breck, D.W.**, 1974. Zeolite molecular sieves. John Wiley and sons Inc., New York
- Boles, J.R.**, 1972. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite-group zeolites, *American Mineralogist*, **57**: 1463-1493.
- Boles, J.R.**, 1988. Occurrences of natural zeolites. Present status and future research, *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites* (Eds. D. Kallo and H.S. Sharpy), Budapest, 3-18.
- Czyscinski, K.**, 1973. Authigenic phillipsite formation rates in the Central Indian Ocean and the Equatorial Pacific Ocean: *Deep Sea Res.* **20**, 555-559
- Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmans, E., Vezzalini, G.**, 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, Commission on New Minerals and Mineral Names, *The Canadian Mineralogist*, **35**, 1571-1606.

- Ercan, T., Gedik, A.,** 1986. Karadeniz ve Trakya’da yapılan derin sondajlardan alınan karotlardaki volkanik kayaların petrolojisi ve volkanizmanın bölgesel yayılımı, *Jeomorfoloji Dergisi*, **14**, 39-48
- Ercan, T., Türkecan, A., Guillou, Satır, M., Dilek, S., Şaroğlu, F.,** 1998. Marmara denizi çevresindeki Tersiyer volkanizmasının özellikleri, *MTA dergisi*, **120**, 199-221.
- Esenli, F., Uz, B., Kumbasar, I.,** 1997. Mordenite type zeolite occurrence in the Upper Cretaceous volcanics of Şile region, İstanbul-Turkey, *Geological Bulletin of Turkey*, **40**, 43-49.
- Esenli, F., Suner, F., Esenli, V., Kumbasar, I.** 2000. Relationship between trace element content and zeolitization of pyroclastic rocks in Gördes, West Anatolia, Turkey, *Progress in Mining and Oilfield Chemistry*, **2**, 289-294.
- Esenli, F.,** 2000. Zeolit. *Endüstriyel Mineraller Envanteri*. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, (Ed: G.Önal, I.Özpeker, E.Yüce, A.Güney), 223-227.
- Esenli, F., Uz, B., Suner, F., Esenli, V., Ece, I.,Ö., Kumbasar, I.,** 2005. Zeolitization of tuffaceous rocks in the Keşan region, Thrace, Turkey, *Geologia Croatica*, Zagreb, **58/2** , 151-161
- Flanigen, M., Mumpton, F.A.** 1981. Commercial properties of natural zeolites. Mineralogy and geology of natural zeolites, *Reviews in Mineralogy*, **4**, (Ed. F.A. Mumpton), Miner. Soc. of Amer., 165-175.
- Godovikov, A.,** 1985. *Mineralogy*, Moscow
- Gottardi, G. & Galli, E.,** 1985. Natural Zeolites, Springer Verlag, Berlin
- Görür, N.,** 1988. Timing and opening of the black sea basin, *Tectonophysics*, **87**, 267-288.
- Gude A. J., Sheppard R.A.** 1981. Woolly erionite from the Reese River zeolite deposit, Lander County, Nevada, and its relationship to other erionites, *Clays and Clay Minerals* **29**, 378-384.
- Hay, R.L.,** 1981. Geology of zeolites in sedimentary rocks, In MUMPTON, F.A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Reviews in Mineralogy, *Mineralogical Society of America*, Washington D.C., 53-64.
- Hawkins, D.B.,** 1981. Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions, *Clays and Clay Minerals*, **29**, 331-340.

- Hawkins, D.B.**, 1988. A potential economic mordenite deposits Talkeetna Mountains, Alaska, *2nd Int. Conf. on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites* (Eds: D. Kallo, H.S.Sherry). August, Budapest, Hungary, 19-27.
- Iijima, A., Utada, M.**, 1966. Zeolites in sedimentary rocks with reference to the depositional environments and zonal distribution, *Sedimentology*, **7**, 327-357.
- Irvine, T.N., Baragar, W.R.A.**, 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks, *Can. Jour. Earth, Science.*, **8**, 523-548.
- Keskin, M., Ustaömer, T., Yenyol, M.**, 2003. İstanbul kuzeyinde yüzeylenen Üst Kretase yaşlı volcano-sedimanter birimlerin stratigrafisi, petrolojisi ve tektonik ortamı, *İstanbul'un Jeolojisi Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, İstanbul, 24-35.
- Keskin, M., Tüysüz, O.**, 2001. Genesis of the rift volcanism and basin formation related to the opening of the Black Sea during Late Cretaceous, Western Pontides, Turkey, EUG 11 in Strasbourg, France, *Journal of Conference Abstracts*, **5**, 732.
- Ketin, İ.**, 1983. Türkiye jeolojisine genel bir bakış, İTÜ yayınları, No 1259, İstanbul
- Kitsopulos, K. P.**, 1997. The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos island, Greece,- *Clays and Clay Minerals*, **45**, 632- 648.
- Lipin, B.R., McKay, G.A.**, 1989. Reviews in Mineralogy, *Mineralogical Society of America*, Vol. 21, 348
- Mariner, R.H., Surdam, R.C.**, 1970. Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes, *Science*, **170**, 977-979.
- Mason , B., Moore C. B.**, 1982. Principles of Geochemistry, John Wiley, New York
- Meier. W.M.**, 1968, Zeolite structures. Molecular sieves. *Soc. Chem. Ind.*, London, 10-27.
- Mumpton, F.**, 1981. Natural zeolites, In: MUMPTON, F.A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Reviews in Mineralogy, *Mineralogical Society of America*, Washington D.C., 1-15.
- Mumpton, F. A., Ormsby, W. C.**, 1976. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy *Clays Clay Minerals*, **24**, 1-23
- Okay, A.C.**, 1948, Şile, Mudarlı, Kartal ve Riva arasındaki bölgenin jeolojik etüdü, İ.Ü. Fen.Fak. Mecmuası, Seri B, Cilt XIII, **4**, 311-335.

- Okay, A. I., Sengör, A. M. C. and Görür, N.** 1994. Kinematic history of the opening of the Black Sea and its effect on the surrounding regions, *Geology*, **22**, 267-270.
- Okay, A. I., Tansel, I. and Tüysüz, O.** 2001. Obduction, subduction and collision as reflected in the Upper Cretaceous – Lower Eocene sedimentary record of Western Turkey, *Geological Magazine*, **138 (2)**, 117-142.
- Özdamar, Ş.,** 1998. Avcıkoru – Domalı - Sofular yöresi Şile-İstanbul kömüraltı killerin mineralojik incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 112.
- Özgür, Z.,** 2005. Armutlu yarımadası zeolitli tüflerinin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Passaglia, E.,** 1975. The crystal chemistry of mordenites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **50**, 65-77.
- Pearce, E.A., Harisn, B.W., Trindle, A.G.,** 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks, *Journal of Petrology*, **25**, part 4, 956-1009
- Pe-piper, G.,** 2000. Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada, *The Canadian Mineralogist*, **38**, 1215-1232.
- Rollinson, H.R.,** 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation, *Longman Scientific & Technical*, 352.
- Roskill,** 2003. The Economics of Zeolites, Roskill Information Services Ltd., ISBN 0 86214 875 <http://www.roskill.co.uk>, 1-61.
- Pamir, H. N. Sayar, A. M.,** 1933. Vertebres fossiles de Küçükçekmece. *Extrait du Bull.Fac. Sci. İstanbul* (No. 3 et 4), *Publ. Inst. Geol. Univ. İstanbul*, No. 8.
- Schimid, R.,** 1981. Descriptive nomenclature and classification of pyroclastic deposits and fragments: recommendations of the IUGS subcommission on the systematics of igneous rocks, *Geology*, **9**, 41-43.
- 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
- Şengör, A.M., Yılmaz, Y.,** 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach, *Tectonophysics*, **75**, 181-241.

- Uz, B., Arıoğlu, E., Tokgöz, N., Esenli, F.,** 1992. Şile bölgesi Domalı köyü güney formasyonu killlerinin jeolojik etüdü ile kimyasal ve teknolojik büyüklükleri açısından seramik sektörü hammaddesi olarak değerlendirilmesi, *Türk Seramik Derneği Yayınları*, **5**, 429-443.
- Uz, B., Esenli, F., Manav,, H., Aydos Z.,** 1996. Karamürsel-Yalova arasındaki (Kuzeybatı Anadolu) piroklastik kayalarda otijen mineral oluşumları. *Geosound-Yerbilimleri Dergisi*, **27**, 135-147.
- Yavuz, O., Esenli, F., Uz, B., Yanık, G.,** 2005. Fındıklı-Yeniköy (Gelibolu) Bölgesindeki volkaniklerde zeolitleşme 12. *Ulusal Kil sempozyumu*, Ed: T. Yakupoğlu, M. Açlan, O. Köse), Van, 654-661.
- Yeniyol, M.,** 1983. Trakya ve Kuzeybtı Anadolu kil yataklarının mineralojisi ve endüstriyel değerlendirilmeleri, Tübitak, TBAG 498 nlu proje raporu (yayımlanmamış)
- Yeniyol, M.,** 1984. İstanbul killlerinin oluşumu, *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, **5**, 143-150.
- Yeniyol, M., Ercan T.** 1989-1990. İstanbul Kuzeyinin jeolojisi, Üst Kretase volkanizmasının petrokimyasal özellikleri ve Pontidler'deki bölgesel dağılımı, *İstanbul Üniversitesi., Mühendislik Fakültesi Yerbilimleri Dergisi*, **7 (1-2)**, 125-145.
- Winchester, J.A., Floyd, P.A.,** 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiations products using immobile elements, *Chemical Geology*, **20**, 325-340.
- Wise, W.S., Nokleberg, W.J., Kokinos, M.,** 1969. Clinoptilolite and ferrierite from Aoura, California. *Am. Miner.*, **54**, 887-895
- Zemmels, I., Cook, H.E., Matti, J.C.** 1975. X-ray mineralogy data, Tasman Sea and far Western Pacific, Leg 30, Deep Sea Drilling Project: In Andrews, J.E. et al., *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, Vol. XXX, U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C., 603-616

ÖZGEÇMİŞ

Feyza Ketenci 1980 yılında İstanbulda doğdu. Orta öğrenimini İstanbul'da Beşiktaş Lisesinde tamamladı. 1998 yılında İ.T.Ü. Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği bölümünde üniversite öğrenimine başladı. 2003 Mayıs ayında mezun olan Feyza Ketenci aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Uygulamalı Jeoloji programında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2006 yılının Mayıs ayında HRD'den (The Diamond High Council) C.D.G. (Certified Diamond Grader) olarak mezun oldu. İki adet uluslararası poster bildirisi özü ve iki adet uluslararası basılı bildirisi bulunan Feyza Ketenci İngilizce ve Almanca bilmektedir.