

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BAYBURT (KD TÜRKİYE) YÖRESİ EOSEN YAŞLI TÜFLERDE GELİŞEN
ZEOLİTLEŞMENİN MİNERALOGİSİ, JEOKİMYASI VE KÖKENİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jeoloji Mühendisi Derya CİCERALI

MART 2015

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BAYBURT (KD TÜRKİYE) YÖRESİ EOSEN YAŞLI TÜFLERDE GELİŞEN
ZEOLİTLEŞMENİN MİNERALOGİSİ, JEOKİMYASI VE KÖKENİ**

Jeoloji Müh. DERYA CİCERALI

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“JEOLOJİ YÜKSEK MÜHENDİSİ”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10/03/2015
Tezin Savunma Tarihi : 31/03/2015

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet ARSLAN

Trabzon 2015

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalında

Derya CİCERALİ tarafından hazırlanan

**BAYBURT (KD TÜRKİYE) YÖRESİ EOSEN YAŞLI TÜFLERDE GELİŞEN
ZEOLİTLEŞMENİN MİNERALOGİSİ, JEOKİMYASI VE KÖKENİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 10/03/2015 gün ve 1593 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Fahri ESENLİ


.....

Üye : Prof. Dr. Mehmet ARSLAN


.....

Üye : Doç. Dr. Emel ABDİOĞLU


.....

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanan bu çalışma, KTÜ BAP02 9681 nolu hızlı destek projesi ile maddi olarak desteklenmiştir.

Bölgesel anlamda önemli olan bu çalışma ile bir kaç adım ileride olmamı sağlayan, çalışmanın her aşamasında bilgi, deneyim ve tecrübesi ile bu çalışmaya ışık tutan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan onur duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet ARSLAN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın meydana gelmesinde büyük katkısı olan, maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen, SEM-EDX ve mineral kimyası (EPMA) analizleri için değerli hocam Doç. Dr. Emel ABDİOĞLU'na ve tez çalışması sırasında her konudaki maddi ve manevi desteğinden dolayı değerli hocam Doç. Dr. İrfan TEMİZEL'e teşekkürlerimi sunarım. Arazi çalışmaları yanında her konudaki destekleri ile bana güç veren değerli dostlarım Yrd. Doç. Dr. Cem YÜCEL'e, Jeo. Müh. Bağdan Gül TURAN YÜCEL'e ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. İnceleme alanına ait jeolojik harita ve raporların gözden geçirilmesine imkan veren MTA Genel Müdürlüğü'ne (Ankara), ince kesit yapımında emeği geçen Teknisyen Murat KAYIKÇI'ya (KTÜ Müh. Fak. Jeo. Müh. Böl.), XRD ve FTIR analizleri için Erciyes Üniversitesi TAUM teknisyenlerine, XRD çekimleri ve mineral kimyası (EPMA) analizlerini için Priv.-Doz. Dr. Sohyun PARK ve arkadaşlarına (Ludwig-Maximilians Üniversitesi, Münih, Almanya), DTA-TG çekimleri için Arş. Gör. Bakiye ÇAKIR'a (KTÜ Fizik Böl.), tüm-kayaç ana, iz ve nadir toprak elementlerinin yapılmasında yardımcı olan ACME Lab. Ltd. (Kanada) ve duraylı izotop analizlerinin yapılmasına yardımcı olan ACTLABS (Kanada) teknisyenlerine, bazı ince kesit tayinleri için Prof. Dr. Ziya KIRMACI'ya, bölge jeolojisi ile ilgili Prof. Dr. İsmet GEDİK'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Emine CİCERALİ'ye ve aileme şükranlarımı sunarım.

Bu yüksek lisans tezimi varlığını her zaman yanımda hissettiğim ve her geçen gün daha çok özlediğim, hayata bakışı ile bana yol göstermiş olan babam Kazım CİCERALİ'ye ithaf ediyorum.

Derya CİCERALİ

Trabzon 2015

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “*Bayburt (KD Türkiye) Yöresi Eosen Yaşlı Tüflerde Gelişen Zeolitleşmenin Mineralojisi, Jeokimyası ve Kökeni*” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Mehmet ARSLAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri kendim topladığımı, analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 10/03/2015

Derya CİCERALİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
1.2. Çalışma Alanının Coğrafi Konumu	2
1.3. Bölgesel Jeoloji.....	4
1.4. Önceki Çalışmalar.....	8
1.4.1. İnceleme Alanında ve Çevresinde Yapılmış Önceki Jeolojik Çalışmalar	8
1.4.2. Zeolitler.....	26
1.4.2.1. Zeolitlerin Oluşum Koşulları	31
1.4.2.1.1. Zeolit Oluşum Reaksiyonları	31
1.4.2.1.2. Su Kimyasının Rolü	32
1.4.2.1.3. Sıcaklığın Rolü.....	32
1.4.2.1.4. Basıncın Rolü.....	32
1.4.2.1.5. Reaksiyon Oranları	33
1.4.2.2. Zeolitlerin Oluşum Ortamları	33
1.4.2.2.1. Tuzlu-Alkali Göller.....	33
1.4.2.2.2. Toprak ve Yüzey Şartları	35
1.4.2.2.3. Derin Deniz Çökelleri	36
1.4.2.2.4. Düşük Sıcaklık Açık-Kapalı Sistem Tefra Alterasyonu	37
1.4.2.2.5. Gömülme Diyajenezi /Metamorfizması.....	38
1.4.2.2.6. HidrotermalAlterasyon	39

1.4.2.3.	Dünya'daki Zeolit ve Tüflerin Zeolitleşmesi ile İlgili Önceki Çalışmalar	40
1.4.2.4.	Türkiye'deki Zeolit ve Tüflerin Zeolitleşmesi ile İlgili Önceki Çalışmalar	43
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	52
2.1.	Materyal ve Yöntemler	52
2.1.1.	Arazi Çalışmaları	52
2.1.2.	Laboratuar Çalışmaları.....	53
2.1.2.1.	İnce Kesit ve Parlatılmış Kesitlerin Hazırlanması, İncelenmesi.....	53
2.1.2.2.	X-Işınları Difraktometresi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetrik Analiz (TGA), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işıma Spektroskopisi (FTIR) ve Konfokal Raman Spektrometresi Analizleri İçin Örnek Hazırlanması	54
2.1.2.3.	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve EDX Analizleri İçin Örnek Hazırlanması	54
2.1.2.4.	Tüm-Kayaç ve Duraylı İzotop Analizleri İçin Örnek Hazırlanması.....	55
2.1.3.	Analitik Yöntemler	55
2.1.3.1.	X-Işınları Difraktometre (XRD) Analizleri	55
2.1.3.2.	Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik (TG) Analizleri.....	56
2.1.3.3.	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM-EDX) Analizleri.....	57
2.1.3.4.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işıma (FTIR) Spektroskopisi Analizleri.....	57
2.1.3.5.	Konfokal Raman Spektrometresi Analizleri.....	58
2.1.3.6.	Elektron Mikroprob Analizleri (EPMA).....	58
2.1.3.7.	Tüm-Kayaç İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometre (ICP-AES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (ICP-MS) Analizleri.....	58
2.1.3.8.	Duraylı İzotop Analizleri	59
2.1.4.	Büro Çalışmaları	60
3.	BULGULAR.....	61
3.1.	İnceleme Alanının Jeolojisi ve Stratigrafisi	61
3.1.1.	Çamdere Formasyonu	64
3.1.2.	Hamurkesen Formasyonu	64
3.1.3.	Hozbirikyayla Formasyonu.....	65
3.1.4.	Tepetarla Formasyonu	65
3.1.5.	Sırataşlar Formasyonu	66

3.1.6.	Yazyurdu Formasyonu	66
3.1.6.1.	Nişantaşı Üyesi	67
3.1.6.2.	Tüfler.....	67
3.1.7.	Alüvyonlar	69
3.2.	Mineraloji ve Petrografi	70
3.2.1.	Giriş.....	70
3.2.2.	Polarizan Mikroskop İncelemeleri.....	70
3.2.2.1.	Tüfler.....	70
3.2.2.2.	Karbonatlar	78
3.2.3.	X-Işınları Difraktometre (XRD) Analizleri	79
3.2.3.1.	Rietveld Arıtım Yöntemi	87
3.2.4.	Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik (TG) Analizleri.....	90
3.2.5.	Fourier Kıızıl Ötesi Işıma (FTIR) Analizleri	93
3.2.6.	Konfokal Raman Spektrometresi Analizleri.....	97
3.2.7.	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizleri	99
3.2.8.	Mineral Kimyası Analizleri	102
3.3.	Jeokimya	106
3.3.1.	Kimyasal Sınıflandırma, Ana ve İz Element Değişimleri	106
3.3.2.	Elementler Arası Korelasyon ve Alterasyon İndeksleri.....	115
3.3.3.	Alterasyon Mineralleri Değişimleri	119
3.3.4.	Oksijen ve Hidrojen İzotopları.....	120
4.	İRDELEME VE TARTIŞMA.....	122
4.1.	Giriş.....	122
4.2.	Zeolitleşmenin Mineralojik ve Petrografik Özellikleri.....	122
4.3.	Zeolitleşmenin Jeokimyasal Özellikleri.....	130
4.4.	Zeolitleşmenin Oluşum Ortamları ve Koşulları.....	133
4.5.	Önerilen Havza ve Zeolitleşme Modeli	135
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	138
6.	KAYNAKLAR	142
7.	EKLER.....	170

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

BAYBURT (KD TÜRKİYE) YÖRESİ EOSEN YAŞLI TÜFLERDE GELİŞEN ZEOLİTLEŞMENİN MİNERALOGİSİ, JEOKİMYASI VE KÖKENİ

DERYA CİCERALI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mehmet ARSLAN
2015, 169 Sayfa, 8 Ek Sayfa

Bayburt yöresi Eosen yaşlı, dasit-riyodasit bileşimli ve kalk-alkali karakterli, vitrik ve vitrik-kristal tüflerde gelişen zeolitlenmenin mineralojisi, jeokimyası ve kökeni; optik mikroskopik, XRD, DTA-TGA, SEM-EDX, FTIR, konfokal Raman spektroskopisi, mineral kimyası, tüm-kayaç ve duraylı izotop jeokimyası ile ortaya konulmuştur. Bol miktarda camlı bileşen (V ve Y şekilli cam kıymıkları ve uzamış lifli pomzalar) ve daha az pirojenik mineraller (plajiyoklas, kuvars, biyotit ve sanidin) içeren tüflerde zeolitlenme çoğunlukla camlı bileşenlerden itibaren gelişmiştir. Ana zeolit minerali klinoptilolit olup, analsim ve mordenit (?) daha az oranda bulunmaktadır. Kil mineralleri (bol simektit ve az kaolen), opal-CT, kalsit ve dolomit eşlikçi diğer ikincil minerallerdir. SEM çalışmalarına göre; camın çözünmesi ile sırasıyla mısır patlağı dokulu simektitler ve tabular klinoptilolitler gelişmiştir. Klinoptilolit kristalleri üzerinde bulunan opal-CT kürecikleri eş zamanlı ve ortamda kalan silis fazlalığı ile kristallenmeyi ifade eder. Lifi mordenitler (?), klinoptilolitler üzerinde gelişmiştir. Klinoptilolitler için $R_f=0.81-0.82$, $Si/Al=4.20-4.70$ 'dir ve K^+ baskın değişebilir katyon (0.39-3.30) olup, Ca^{+2} (0.39-2.25) ve Na^+ (0.02-2.16) diğer katyonlardır. Analsimlerde $R_f=0.68-0.72$, $Si/Al=2.09-2.55$ ve $Na/(Na+Ca)=0.50-0.72$ 'dir. Tüflerdeki zeolitlenme, camlı bileşen içeriğiyle orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca zeolitlenme SiO_2/Al_2O_3 oranı (4.93-7) ile kontrol edilmekte olup, K_2O/Na_2O oranı (0.76-10.77) K-klinoptilolit oluşumu ile ilişkilidir. Klinoptilolitce zengin tüflerin $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (‰ 22 ile 25.6) ve δD_{V-SMOW} (‰ -96 ile -111) bileşimleri, zeolitlenmenin düşük sıcaklıklarda (30-55°C) sıvı-kayaç etkileşimiyle oluştuğuna işaret etmektedir. İncelenen tüflerde camlı bileşenlerin devitrifikasyonu ile ilk olarak simektit oluşmuş ve sıvının $(Na^++K^++Ca^{+2})/H^+$ aktivitesi ve pH'nın (9-10) artmasıyla düşük sıcaklıklarda kapalı tuzlu-alkali bir ortamda zeolitler oluşmuştur.

Anahtar Kelimeler: Klinoptilolit, Simektit, Analsim, Mordenit, Zeolitlenme, Eosen, Tüf, Bayburt, Doğu Pontidler, Türkiye

Master Thesis

SUMMARY

MINERALOGY, GEOCHEMISTRY AND ORIGIN OF ZEOLITIZATION IN THE
BAYBURT (NE TURKEY) AREA EOCENE AGED TUFFS

Derya CİCERALI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Geological Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ARSLAN
2015, 169 Pages, 8 Appendix

Mineralogy, geochemistry and origin of the zeolitization in the Eocene aged, vitric- and vitric-crystal, dacitic-rhyodacitic and calc-alkaline tuffs from the Bayburt area were investigated by means of optical microscopy, XRD, DTA-TGA, SEM-EDX, FTIR, confocal Raman spectroscopy, mineral chemistry, whole-rock and stable isotope geochemistry. Zeolitization generally affected on glassy constituents of the tuffs, made of mainly V- and Y- shaped glass shards, compacted fibrous pumice fragments and pyrogenic minerals as plagioclase, quartz, biotite and sanidine in a lesser extent. Clinoptilolite is a major zeolite mineral, accompanied by analcime and mordenite (?), clay minerals as mainly smectite and rarely kaolinite, opal-CT, calcite and dolomite. SEM studies revealed that corn flake textured smectites and platy clinoptilolites were formed by dissolution of glass, respectively. The opal-CT spheres on the clinoptilolite crystals indicate coeval crystallization and formation from excess silica. The fibrous mordenites (?) were developed on the clinoptilolites. The clinoptilolites have R_f value from 0.81 to 0.82, Si/Al ratio between 4.20-4.70 and contain K^+ as a major exchangeable cation (0.39-3.30) in addition to Ca^{2+} (0.39-2.25) and Na^+ (0.02-2.16). The analcimes are represented by R_f values 0.68-0.72 and $Na/(Na+Ca)$ ratios 0.50-0.72. Zeolitization in the tuffs increases with increasing glassy component. Besides, zeolitization is controlled by SiO_2/Al_2O_3 ratio (4.93-7), and K_2O/Na_2O ratio (0.76-10.77) varies in relation to K-clinoptilolite occurrence. $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (22-25.6‰) and δD_{V-SMOW} (-96 and -111‰) values of the clinoptilolite rich tuffs imply zeolitization with water-rock interaction at low temperatures (30-55°C). In the studied tuffs, smectite formed by devitrification of the glassy constitutes, followed by development of zeolites with increasing $(Na^++K^++Ca^{+2})/H^+$ activity and pH (9-10) in a closed saline-alkaline lake environment at low temperatures.

Key Words: Clinoptilolite, Smectite, Analcime, Mordenite, Zeolitization, Eosen, Tuff, Bayburt, Eastern Pontides, Turkey

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Çalışma alanının yer bulduru haritası..... 2
Şekil 1.2.	a) Ana sütün zonları ve kıtasal blokları gösteren Türkiye ve yakın çevresinin tektonik haritası (Okay ve Tüysüz, 1999), b) Çalışma alanı ve çevresinde yüzeyleme veren Tersiyer yaşlı volkanitlerin ve sokulumların yayılımı (Güven, 1993; Arslan vd., 2007'den değiştirilerek) 5
Şekil 1.3.	a) Zeolitlerin birincil yapı birimi olan tetraeder [SiO ₄] yapısı. b) Birincil yapı birimlerinin birleşmesi ile oluşan zeolit kafes yapısı (URL-1) 27
Şekil 1.4.	Na-klinoptilolit kristal yapısı (Agoura, Kaliforniya; Koyama ve Takéuchi, 1977). Klinoptilolit, birim hücre başına 4-7 arası katyon içerir (Deer vd., 2004)..... 31
Şekil 1.5.	Farklı ortamlarlarda tefra çökellerinden itibaren zeolit oluşumunu gösteren şematik enine kesitler (Hay ve Sheppard, 2001). Noktalı alan taze cam (tefra), (1) alkalice zengin zeolit zonu (höylandit-klinoptilolit), (2) analsimli zon ve (3) K-feldispat zonu..... 34
Şekil 3.1.	Çalışma sahası ve yakın çevresine ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit (Önenç vd., 2005'den revize edilmiştir) 62
Şekil 3.2.	Çalışma sahası ve yakın çevresinin jeoloji haritası (Arslan vd., 2005a; Önenç vd., 2005'den revize edilmiştir) 63
Şekil 3.3.	Yazyurdu Formasyonu'nun tabanını oluşturan Nummulit'li kireçtaşlarının genel görünümü (a, c), tüflere ait korniş yapı (b) ve merceksi yapı (d), tüflerde uzamış görümlü yeşilimsi renkli pomza parçaları (e) ve ayrışan pomzaların yıkanması ile oluşmuş gözenekler (f)... 68
Şekil 3.4.	Tüflerde kalın ve ince tabakalanma (a), ince tabakalı tüflerin yakın görünümü (b), tüflerde gözlenen killi ara seviyenin uzaktan ve yakından görünümü (c, d), kırık ve çatlak zonlarında gelişen silisleşme (e), karbonatlaşma (f)..... 69
Şekil 3.5.	İncelenen vitrik tüflerin tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünümleri. Örnekler; BT-8 (a-b), BT-12 (c-d), BT-31 (e-f) ve BT-34 (g-h). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars; Bi, biyotit; Fe, Fe-oksit; Pm, pomza. 72
Şekil 3.6.	İncelenen vitrik-kristal tüflerin tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünümleri. Örnekler; BT-17 (a-b), BT-47a (c-f). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars..... 73
Şekil 3.7.	İncelenen tüflerde camsı bileşenlerin (cam kıymıkları ve pomzalar) tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünümleri. Örnekler; BT-35 (a-b), T10 (c-d), BT-22 (e-f) BT-15 (g-h). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars; Ck, cam kıymığı; Pm, pomza..... 74

Şekil 3.8.	İncelenen tüflerde kristal bileşenlerin (pirojenik mineraller) tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. Örnekler; BT-58 (a-b), BT-13 (c-d), BT-34 (e-f), T68 (g-h). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars; Bi, biyotit; Sa, sanidin	75
Şekil 3.9.	İncelenen tüflerde cam kıymıkları ve pomzalardan itibaren gelişen zeolitleşmenin tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. Örnekler; BT-40 (a-b), BT-34 (c-d), BT-47a (e-f), BT-58a (g-h). Plj, plajiyoklas; Bi, biyotit; Ck, cam kıymığı; Pm, pomza; Ze; zeolit, Zeo+Ki+Si; zeolitleşme+killeşme+silisleşme.	76
Şekil 3.10.	İncelenen tüflerde zeolitleşme, killeşme, silisleşme ve karbonatlaşmanın tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. BT-8 (a-b), BT-58a (c-d), BT-45 (e-f), T20 (g-h). Fe, Fe-oksit; Ki+Si; killeşme + silisleşme; Zeo; zeolitleşme, Zeo + Ki + Si; zeolitleşme + killeşme + silisleşme; Si, silisleşme; Karb, karbonatlaşma.....	77
Şekil 3.11	İncelenen dolomit ve kırıntılı kireçtaşlarının tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. BT-29 (a-b), BT-61 (c-d), BT-27 (e-f). Dol, dolomit; Kçt, kireçtaşı; Plj; plajiyoklas; Kal; kalsit; Fo; fosil.....	78
Şekil 3.12.	İnceleme alanında yanal ve düşey yönde kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimlerini gösteren ölçülü tip kesitler. Tip kesit lokasyonları için Şekil 3.2'ye bakınız	80
Şekil 3.13.	İncelenen höylandit-klinoptilolitce zengin tüf örneklerine ait X-ışınları difraktogramları. Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Anl, analsim; Kal: kalsit; Sme, simektit.	84
Şekil 3.14.	İncelenen analsim içeren vitrik tüf (BT-20), analsim içeren kırıntılı kireçtaşı (BT-26, BT-27), dolomit (BT-29), kırıntılı kireçtaşı (BT-30, BT-55, BT-61) ve kil içeren tüf (BT-63) örneklerine ait X-ışınları difraktogramları. Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj: plajiyoklas; Anl, analsim; Kal: kalsit; Sme, simektit; Dol, dolomit.....	85
Şekil 3.15.	İncelenen tüf örneklerinde tüm-kayaç (a ve c) ve kil fraksiyonunun (< 2µm) yönlü normal (N), etilen glikolle doyurulmuş (EG) ve 450°C fırınlanmış (F-450) (b ve d) X-ışınları difraktogramları. Sme, simektit; Kao, kaolin; Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit.....	87
Şekil 3.16.	İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin Rietveld arıtım yöntemi ile elde edilen X-ışınları toz kırınım desenleri.	89
Şekil 3.17.	İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin ısıl kararlılık değişimini gösteren; (a) DTA ve (b) TG eğrileri.....	92
Şekil 3.18.	İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin FTIR spektrumları. Karşılaştırma için höylandit grubu zeolitin FTIR spektrumu da (Peachar ve Rykl, 1983) verilmiştir.....	96

- Şekil 3.19. İncelenen klinoptilolit örneklerinin Konfokal Raman spektrumları. Karşılaştırma için K-, Na- ve Ca-klinoptilolit spektrumları da verilmiştir (K-klinoptilolit: Conejo Volcanics, Agoura, Santa Monica Mountains, Los Angeles County, California; Na-klinoptilolit: Richardson Ranch, Madras, Jefferson County, Oregon; Ca-klinoptilolit: Fish Creek Quarry, Clackamas River, Estacada, Clackamas County, Oregon, USA; URL-2) 98
- Şekil 3.20. İncelenen tüf örneklerinin SEM görünüşleri. (a) monoklinik şekilli klinoptilolit, (b) tabular şekilli klinoptilolit ve opal-CT kürecikleri, (c) cam kıymığı ve klinoptilolit, (d) klinoptilolit kristallerinin yakın görünümü, (e) bal peteği şekilli simektit ve tabut şekilli klinoptilolit, (f) kil bantları (simektit) arasında gelişmiş klinoptilolit kristalleri, (g) tabut şekilli klinoptilolit kristalleri üzerinde gelişmiş lifi mordenit (?), (h) lifi mordenit (?) kristallerinin yakın görünümü. Kpt: klinoptilolit, Ck: cam kıymığı, Sme: simektit, Mor: mordenit 100
- Şekil 3.21. İncelenen tüflerdeki klinoptilolitlerin; (a) değişebilir iki değerli katyonlara (Mg+Ca+Ba) karşı Si/Al değişim diyagramı (Marantos vd., 2007'den). Höylandit-klinoptilolit ayırım çizgisi Coombs vd. (1997)'ye göredir. (b) yapılarındaki katyon değişimini gösteren üçgen diyagram (Yanev vd., 2006' dan). Karşılaştırma için verilen I- ve II- nolu alanlar Güney Meksika Orta Tersiyer piroklastik kompleksi (Yanev vd., 2007) ve III- nolu alan ise Bulgaristan Beli Plast Bölgesi Eosen riyodasitik tüf riyolit kompleksi klinoptilolitlerinin (Djourova ve Ivchinova, 1987) bileşimlerini temsil etmektedir 103
- Şekil 3.22. İncelenen kayaçların tüm-kayaç analizlerine dayalı; (a) SiO₂'ye karşı Na₂O+K₂O (TAS) adlandırma diyagramı (Le Maitre vd., 1989). Alkali-Subalkali ayırım eğrisi Irvine ve Baragar (1971)'e göredir. (b) Nb/Y'a karşı Zr/TiO₂*0.0001 adlandırma diyagramı (Winchester ve Floyd (1977)'den revize edilerek Pearce (1996)). (c) Yb'a karşı La ve (d) Yb'a karşı Th diyagramları. Kalk-alkali, geçişli ve toleyitik ayırım çizgileri Barrett ve MacLean (1994, 1999)'den alınmıştır 107
- Şekil 3.23. İncelenen kayaçların Zr/TiO₂'ye karşı ana oksit (%) değişim diyagramları (A.K., ateşte kayıp). Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır 111
- Şekil 3.24. İncelenen kayaçların Zr/TiO₂'ye karşı iz element (ppm) değişim diyagramları. Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır 112
- Şekil 3.25. İncelenen kayaçların N-OOSB'ye normalize edilmiş uyumsuz element değişim diyagramları. Normalize değerler Sun ve McDonough (1989)'dan alınmıştır. Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır. 113
- Şekil 3.26. İncelenen kayaçların kondrite normalize edilmiş NTE dağılım diyagramları. Normalize değerler Taylor ve McLennan (1985)'den alınmıştır. Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır 114

- Şekil 3.27. İncelenen klinoptilolitce zengin tuf örneklerinin $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (‰)'e karşı $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ (‰) diyagramı. Meteorik su çizgisi (MWL) (Craig, 1961); kaolen ve montmorillonit çizgisi Savin ve Epstein (1970); Karadeniz suyu günümüz izotopik bileşimi Balderer (1999); SH, süperjen-hipojen çizgisi ve SM, 20°C'de meteorik su ile dengede olan simektitlerin izotopik bileşimi (Sheppard vd., 1969); My, 30- 90°C'de yerel meteorik su ile dengede olan ve altere volkanitlerde bulunan Milos montmorilloniti, Md, 30-55°C'de deniz suyu bazalt etkileşimi sonucunda oluşan Archidona montmorilloniti (Andrews, 1980; Lawrence ve Drever, 1981); magmatik ve metamorfik su alanları Sheppard (1986)'dan alınmıştır. Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır 121
- Şekil 4.1. İnceleme alanında alınan tip kesit-I'de (bkz. Şekil 3.12) düşey yönde; (a) kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimleri, (b) tüm-kayaç XRD incelemelerine göre klinoptilolit ve pirojenik minerallerin bolluk ilişkisi, (c) tüm-kayaç petrokimyasına göre klinoptilolit oluşumunda etkili $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının değişimi (ana oksit değerleri Tablo 3.7'den alınmıştır)..... 124
- Şekil 4.2. İnceleme alanında alınan tip kesit-II'de (bkz. Şekil 3.12) düşey yönde; (a) kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimleri, (b) tüm-kayaç XRD incelemelerine göre klinoptilolit ve pirojenik minerallerin bolluk ilişkisi, (c) tüm-kayaç petrokimyasına göre klinoptilolit oluşumunda etkili $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının değişimi (ana oksit değerleri Tablo 3.7'den alınmıştır)..... 125
- Şekil 4.3. İnceleme alanında alınan tip kesit-III'de (bkz. Şekil 3.12) düşey yönde; (a) kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimleri, (b) tüm-kayaç XRD incelemelerine göre klinoptilolit ve pirojenik minerallerin bolluk ilişkisi, (c) tüm-kayaç petrokimyasına göre klinoptilolit oluşumunda etkili $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının değişimi (ana oksit değerleri Tablo 3.7'den alınmıştır)..... 126
- Şekil 4.4 Önerilen havza ve zeolitleşme modelinin şematik gösterimi. (a) Feratomagmatik volkanizmanın asidik piroklastik düşme ürünlerinin sığ ortamda birikmesi, (b) incelenen vitrik, vitrik-kristal tüflerin oluşumu ve kapalı tuzlu-alkali ortamda zeolitleşmesi, (c) artan alkalinite ve pH şartlarında tüflerdeki cam kıymıkları ve pomzalardan itibaren simektit, klinoptilolit ve analsim oluşumu 137
- Ek Şekil 1. İncelenen örneklerin tüm-kayaç X-ışınları difraktogramları. Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Anl, analsim; Kal: kalsit; Sme, simektit, Anl, analsim; Dol, dolomit

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. İkincil yapı birimlerinin geometrisine dayanan zeolit sınıflaması (Breck, 1974).....	28
Tablo 1.2. İkincil yapı birimleri ve grup adlarına göre yapılan zeolit sınıflaması (Gottardi ve Gali, 1985).....	29
Tablo 3.1. İncelenen örneklerin X-ışınları difraktogramları (Ek Şekil 1) kullanılarak elde edilen tüm-kayaç mineralojik bileşimleri (%). Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Kal, kalsit; Anl, analsim; Dol, dolomit (Camsı Bileşen =Höy-Kpt+opal-CT+Anl+Dol+Kil, Kristal Bileşen =Ku+Plj+Bi).....	81
Tablo 3.2. İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinde mineral fazlarının FindIt programıyla hesaplanan birim hücre parametreleri.....	90
Tablo 3.3. Zeolitlerin hassas ve hassas olmayan yapısal kafes titreşimleri (Bekkum vd., 2001).....	94
Tablo 3.4. İncelenen tüf örneklerinin FTIR spektroskopi analizleri. Karşılaştırma için höylandit grubu zeolit analizleri de (Peachar ve Rykl 1983) verilmiştir.	96
Tablo 3.5. İncelenen tüflerdeki klinoptilolitlerin elektron mikroprob analiz sonuçları.	104
Tablo 3.6. İncelenen kırıntılı kireçtaşlarındaki analsimlerin elektron mikroprob analiz sonuçları.....	105
Tablo 3.7. İncelenen kayaçların ana (% ağırlık), iz ve nadir toprak element (ppm) analizleri.....	109
Tablo 3.8. İncelenen tüflerde ana oksit (%ağırlık), iz ve nadir toprak elementler (ppm) arasındaki korelasyonlar (n=20, p<0.05).....	117
Tablo 3.9. İncelenen tüflerin tüm-kayaç analizlerinden MINSQ yöntemi (Herrmann ve Berry, 2002) ile hesaplanan % mineralojik bileşimler. Kpt, klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Kal, kalsit; Bi, biyotit; Anl, analsim; Sme, simektit; I/Sme; illit-simektit; Fe-Kl, Fe'ce zengin klorit (Rosebery); K-feld, K-feldispat; Kao, kaolin; r ² , artık değer.	120
Tablo 3.10. İncelenen tüf örneklerinin oksijen ve hidrojen duraylı izotop bileşimleri. ..	121

SEMBOLLER DİZİNİ

μ	: Mineralin Absorbsiyon Katsayısı
A.K.	: Ateşte Kayıp
%a	: Kayaçtaki Mineralin Yüzdesi
An	: Anortit
Anl.	: Analsim
ANTE	: Ağır Nadir Toprak Elementler
Bi.	: Biyotit
BİLE	: Büyük İyon Yarıçaplı Litofil Elementler
C	: Karbon
Ck.	: Cam Kıymığı
Ç.N.	: Çapraz Nikol
Dol.	:Dolomit
DPTVP	:Doğu Pontidler Tersiyer Volkanik Provensi
DSDP	: Derin Deniz Sondaj Projesi
E-OOSB	: Zenginleşmiş Okyanus Ortası Sırtı Bazaltı
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
E	: Yük dengesi
EG	: Etilen Glikolle Doyurulmuş
EPMA	: Elektron Mikroprob Analiz
Eu_N/Eu^*	: Eu anomalisi, $Eu_N/Eu^*=(Eu_N/((Sm_N+Gd_N)/2))$
Fe-Kl	: Demir-Klorit
$Fe_2O_3^*$: Fe_2O_3 Cinsinden Toplam Demir
F	: Fırınlanmış
Fo.	: Fosil
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işıma Spektroskopisi
GPS	: Küresel Konumlama Sistemi - Global Positioning System
GZV	: Güney Zonu Volkanitleri
HNTE	: Hafif Nadir Toprak Elementler
Höy-Kpt	: Höylandit-Klinoptilolit
I/Sme	: İllit-Simektit

ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometri
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri
ICSD	: İnorganik Kristal Yapı Veritabanı
I _k	: X-ışını Şiddeti
IUCR	: Uluslararası Kristallografi Birliği
IZA	: Uluslararası Zeolit Birliği
Kal.	: Kalsit
Kao.	: Kaolin
Karb.	: Karbonatlaşma
Kçt	: Kireçtaşı
KF	: Kil Fraksiyonu
K-feld	: K-feldispat
Ki+Si	: Killeşme+Silisleşme
Kpt	: Klinoptilolit
Ku	: Kuvars
Kv	: Kilo Volt
KZV	: Kuzey Zonu Volkanitleri
mA	: Mili Amper
Mg#	: Magnezyum Numarası, $MgO=100 \times MgO / (MgO + Fe_2O_3^*)$
Mor.	: Mordenit
MWL	: Meteorik Su Çizgisi (Meteoric Water Line)
My	: Milyon yıl
N	: Normalize
n	: Örnek sayısı
N-OOSB	: Tüketilmiş Okyanus Ortası Sırtı Bazaltı
NTE	: Nadir Toprak Elementler
Θ	: X-ışınının Gelme Açısı
O-D	: Oksijen-Döteryum
OOSB	: Okyanus Ortası Sırtı Bazaltı
Ort.	: Ortalama
pH	: Asitlik veya Bazlık Derecesi (Power of Hydrogen-Hidrojenin Gücü)
Plj.	: Plajiyoklas
Pom.	: Pomza

ppm	: Milyonda Bir (Parts Per Million)
Pt	: Platin
r^2	: Korelasyon Katsayısı
R_{exp}	: Beklenen Ağırlıklı Profil Çarpanı
R_p	: Profil Çarpanı
R_{wp}	: Ağırlıklı Profil Çarpanı
Sa	: Sanidin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	: Silisleşme
Si ^[4]	: Tetrahedral koordinasyonlu silisyum
Θ	: X-ışını Gelme Açısı
Sme.	: Simektit
Std. sp.	: Standart Sapma
T	: Tetraeder
T.N.	: Tek Nikol
TAS	: Toplam alkali-SiO ₂
TGA	: Termogravimetrik Analiz
V	: Birim Hücre Hacmi
V-SMOW	: Viyana Ortalama Okyanus Suyu Standardı
X	: Mineralin Difraktogramdaki (001) Yansımasının cm Cinsinden Yüksekliği
χ^2	: İndirgenmiş Chi Kare Değeri
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
YÇAE	: Yüksek Çekim Alanlı Elementler
Ze.	: Zeolit
Zeo.	: Zeolitleşme
Zeo+Ki+Si	: Zeolitleşme+Killeşme+Silisleşme
λ	: X-ışını Dalga Boyu
Σ	: Toplam
δ	: Delta

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu çalışmada, Doğu Pontidler'in güneyinde Bayburt ili civarında yüzeylenen Eosen yaşlı dasitik-riyodasitik tüflerin alterasyonu sonucu oluşmuş zeolit minerallerinin ve eşlik eden diğer ikincil minerallerin mineralojik, kimyasal ve izotopik özelliklerinin belirlenmesi ve zeolitleşmenin kökeninin ortaya konulması hedeflenmiştir.

Çalışma kapsamında, daha önce yörede yapılmış olan 1/25 000 ölçekli jeoloji haritalarından (Arslan vd., 2005a; Öneç vd., 2005) Trabzon H 44-a3 paftası esas alınarak, Eosen yaşlı Yazıyurdu Formasyonu içerisindeki tüflerin sınırları belirlenmeye çalışılmış ve litostratigrafi kuralları göz önünde bulundurularak yanal ve düşey yönde belirli hatlar boyunca 3 adet tip kesit alınmıştır. Arazi çalışmalarından derlenen örneklerden elde edilen ince kesitler ile kayaçların mineralojik-petrografik ve alterasyon özellikleri tespit edilmiştir. İkincil minerallerin mineralojik bileşimleri ve birim hücre parametreleri X-ışınları difraktometresi (XRD) ile belirlenmiştir. Zeolit minerallerinin ısıl davranışlarını saptamak amacı ile diferansiyel termik analiz-termogravimetrik analiz (DTA-TGA); minerallerin kristal boyutları, morfoloji, doku ve diğer minerallerle ilişkileri ise taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) analizleri ile tespit edilmiştir. Höylandit-klinoptilolit ayırımını yapabilmek için Fourier dönüşümlü kızılötesi ışınma spektroskopisi (FTIR) ve Konfokal raman spektroskopisi analizleri de gerçekleştirilmiştir. Zeolit ve eşlik eden minerallerin kimyasal bileşimleri ve yapısal formülleri, tüm-kayaç ana, iz ve nadir toprak element analizleri ve elektron mikroprob analizleri (EPMA) ile ortaya koyulmuştur. Zeolit minerallerinin oluşumunda etkili olan fizikokimyasal süreçler ise oksijen ve döteryum duraylı izotop jeokimyası ile modellenmiştir.

Elde edilen tüm veriler, zeolit minerallerinin oluşumunda etkili olan sıvının kimyası, sıcaklığı, pH'ı gibi fizikokimyasal süreçler ve o dönemdeki ortamsal koşullar (karasal, denizel, gölsel vb.) hakkında bilgi vermiştir. Eosen dönemindeki fizikokimyasal koşulların anlaşılması ve bölgesel anlamda ortamsal bir yaklaşımın ortaya konulabilmesi, zeolitlerin oluşum ortamının modellenebilmesini mümkün kılmıştır.

sahasındaki belli başlı tepeler; Yaylalar Tepe (1838 m), Sırataşlar Tepe (1781 m), Tekçam Tepe (1778 m), Yılanlı Tepe (1744 m), Kaleardı Tepe (1581 m), Konakdağ Tepe (1839 m), Dağtarla Tepe (1730 m), Tepebaşı Tepe (1745 m), Kayışkıran Tepe (1788 m) ve Gevenli Tepe'dir.

Yörede Doğu Karadeniz iklimi ile Doğu Anadolu iklimi arasında karasal iklim özellikleri ağır basan, geçiş iklimi hüküm sürmektedir. Bu nedenle yazlar kurak ve sıcak, kışlar karlı ve yağışlı geçmektedir. Hem yüksekliğin azlığı hem de vadi sisteminin oluşturduğu "mikroklima" nedeniyle iklim, Doğu Anadolu bölgesine göre daha yumuşaktır. Yaz mevsimi genellikle Mayıs ayında başlayıp Eylül ayında son bulmaktadır. Yörede ortalama 102 gün yağışlı geçmektedir ve ortalama yağış miktarı 433.4 mm'dir. Ölçülen en yüksek sıcaklık 36.2°C (20.07.1962) ve en düşük sıcaklık ise -26.2°C (29.01.1964)'dir. Ortalama sıcaklık 7°C'dir.

Yörede iklim özelliklerine bağlı bir bitki örtüsü gelişmiştir. Bitki örtüsü açısından çeşitlilik göstermesine rağmen zengin değildir. Yöre topraklarının geniş bir kısmı (yaklaşık %49'u) hayvancılığa elverişli meralarla, %27'si ekilebilir arazi ile kaplı olup, sadece %3'lük kısmı ormanlarla kaplıdır. Vadiler boyunca söğüt ve kavak ağaçları gözlenmektedir. Yöredeki en önemli geçim kaynağı hayvancılıktır. Son yıllarda mera hayvancılığından besi hayvancılığına doğru bir gelişme gözlenmektedir.

Yöreye ulaşım Trabzon-Bayburt karayolu ile (E97 üzerinden 147.7 km), civar köylere ise stabilize ve patika yollarla sağlanmaktadır.

Bayburt yüzölçümü ve nüfusu itibarıyla Türkiye'nin en küçük illerinden birisidir. Doğu Karadeniz sıradağlarının hemen güneyindeki Çoruh vadisinde yer alır. Kuzeyde Trabzon ve Rize ile doğuda Erzurum güneyde Erzincan ve kuzeybatıda Gümüşhane illeri ile komşudur. İl, 3.652 km² yüzölçümüne sahip olup denizden 1550 m yükseklikte, Çoruh Nehri kenarında kurulmuştur. İl nüfusu yaklaşık 75.620 (2013 yılı verilerine göre)'dir.

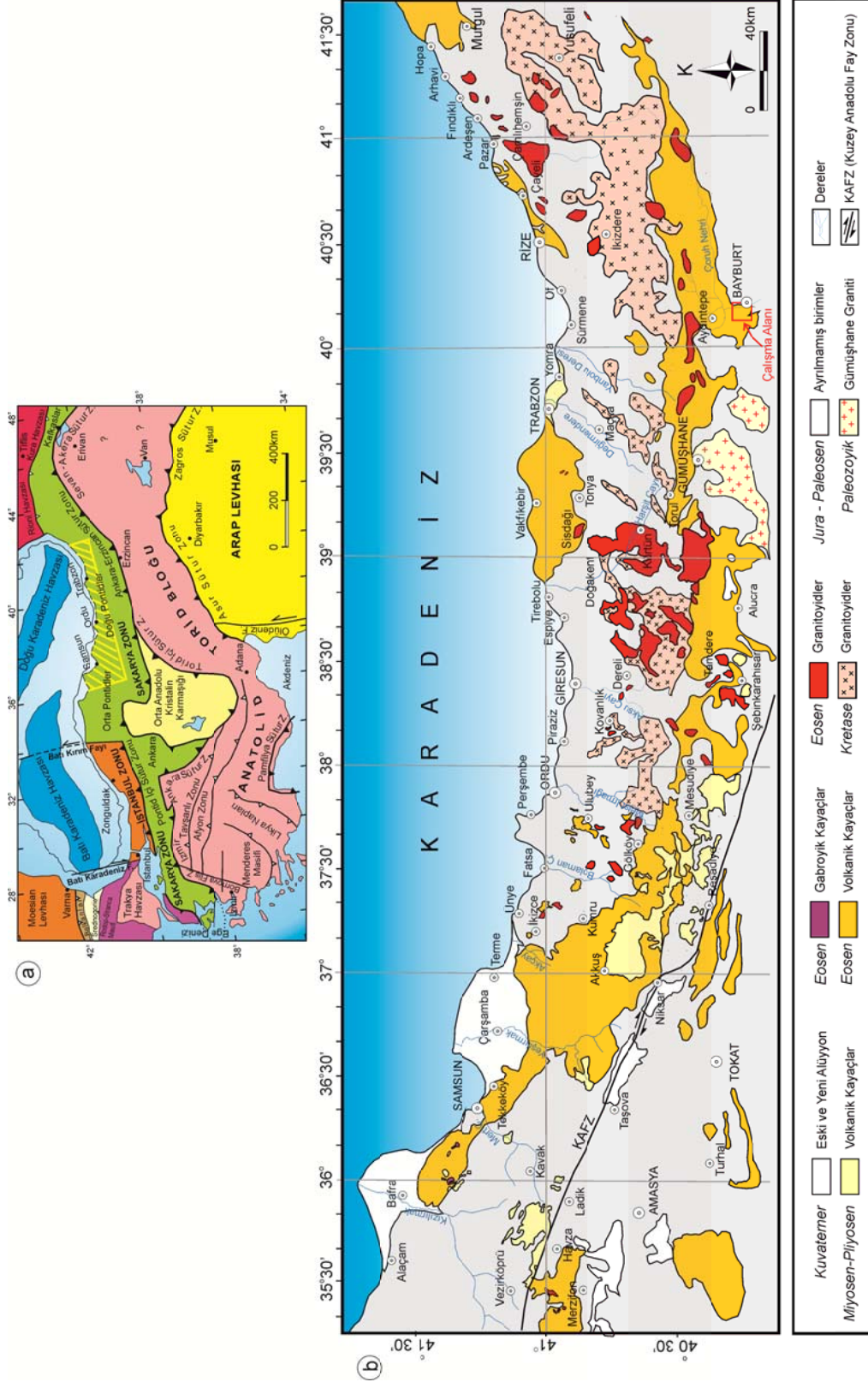
Yöredeki başlıca yerleşim yerleri, Bayburt (merkez) ili, Aydın-tepe ve Demirözü ilçeleri ile Danişment, Taşkesen Dağtarla, Maden, Nişantaşı, Sırataşlar, Tepetarla, Uğrak ve Yaylalar köyleridir. Çalışma sahası, Bayburt il merkezine yakın olup, Sırataşlar mevki, Kayışkıran Beli mevki ve Tekçam Tepe civarını içine almaktadır (Şekil 1.1).

1.3. Bölgesel Jeoloji

Çalışma sahası, Alpin-Himalaya orojenik kuşağında yer alan Pontidler'in Doğu Pontidler kısmındadır. Karadeniz kıyısına paralel şekilde doğu-batı doğrultusunda uzanan Doğu Pontidler Okay ve Tüysüz (1999) tarafından belirlenen Sakarya Zonu içerisinde yer almaktadır (Şekil 1.2a). Eski bir ada yayı olan Doğu Pontidler, birçok araştırmacı tarafından tektonik, magmatik ve sedimantolojik özelliklerine göre farklı zonlara ayrılmıştır (Bektaş vd., 1995; Arslan vd., 1997; Eyüboğlu vd., 2006).

Karadeniz Bölgesindeki dağ kuşağı, Ketin (1966) tarafından "Pontidler" ve Şengör ve Yılmaz (1983) tarafından "Rodop Pontid Fragmanı" olarak adlandırılmıştır. Ketin (1966), Türkiye'nin orojenik gelişimine dayanarak tektonik birimleri kuzeyden güneye doğru "Pontidler (Karadeniz Dağları), Anatolitler, Toritler ve Kenar Kıvrım Kuşağı" olarak dört ana kısımda incelemiştir. Ketin (1966)'in çalışmasında bir bütün olarak incelenen "Pontidler", Ketin ve Canitez (1972) tarafından Doğu ve Batı Pontidler olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Bektaş vd. (1995) ve Eyüboğlu vd. (2006, 2007) tarafından ise, Kuzey, Güney ve Eksen Zonu olmak üzere üç kısma ayrılmıştır. Kuzey zon magmatik kayalar ve granitik intrüzyonlarla karakterize edilirken, Güney zon metamorfik, granitik ve yaygın olarak sedimanter kayalar ile karakteristiktir. Geç Kretase yaşlı kayalar, kuzey ve güney bölgelerinde farklılıklar gösterdiği için Güney (iç) ve Kuzey (dış) bölümlere ayrılmıştır (Akın, 1978; Gedikoğlu vd., 1979; Özsayar vd., 1981).

Doğu Pontidler'in temelini oluşturan Paleozoyik yaşlı metamorfik kayalar farklı araştırmacılar tarafından irdelenmiştir. Mikaşist, kloritşist, kalkışistler, mermerler, metagabrolar ve metabazaltlardan oluşan birim Pulur masifi olarak adlandırılmıştır (Korkmaz ve Baki, 1984; Akdeniz, 1988; Tanyolu, 1988; Habiboğlu, 1989; Okay vd., 1997; Topuz vd., 2004a, b). Bu metamorfik kayalar; Ketin (1951) tarafından "Pulur Metamorfitleri", Özer (1984) tarafından "Kopuzsuyu Deresi Metamorfitleri" ve Boynukalın (1990) tarafından "Kotana Metamorfitleri" olarak farklı isimlerle adlandırılmış olup, Hersiniyen temel kayalarının kuzeydoğudaki devamını oluşturmaktadır. Doğu Pontid Güney Zonu'nda baskın olan bu temel kayalar (Ağar, 1977; Gedikoğlu, 1978), Doğu Pontid Kuzey Zonu'nda seyrek olarak gözlenirler (Türk-Japon ekibi, 1985; Boynukalın, 1990).



Şekil 1.2. a) Ana suture zonları ve kıtasal blokları gösteren Türkiye ve yakın çevresinin tektonik haritası (Okay ve Tüysüz, 1999), b) Çalışma alanı ve çevresinde yüzeyleme veren Tersiyer yaşlı volkanitlerin ve sokulumların yayılımı (Güven, 1993; Arslan vd., 2007'den değiştirilerek)

Pulur yöresinde metamorfiteği üzerleyen, en yaşlı sedimanter birimler kalsit damarlı sert kireçtaşı, kumlu kireçtaşı, çakıltası, kuvarsit ara seviyeli Çamdere Formasyonu'nun Permo-Karbonifer yaşta olması nedeniyle metamorfiteğin yaşı Permo-Karbonifer öncesi ve radyometrik yaşlandırmalara göre de 260-330 My olarak belirlenmiştir (Topuz vd. 2004a, b). Topuz vd. (2004a ve 2004b) tarafından yapılan çalışmada, Pulur masifi tektonometamorfik olarak iki farklı birliğe ayrılmıştır. 260 My yaşındaki Doğakaynak birimi metabazit, fillit, mermer ve çört gibi düşük dereceli metamorfiklerden oluşurken Cenci birimi ise Karbonifer yaşlı düşük dereceli metamorfiteğlerden meydana gelir. Bu metamorfiteğler, Geç Karbonifer yaşlı Gümüşhane (330-324 My; Topuz vd., 2010), Köse (Gümüşhane; 322-306 My, Dokuz, 2011) ve Derinoba-Kayadibi (Tonya-Trabzon; 317-303 My; Kaygusuz vd., 2012) plütonları tarafından kesilmektedir (Şekil 1.2b).

Doğu Pontidler'in temelini oluşturan kayaçlar daha sonra yükselerek aşınmaya başlamıştır. Uzun süren aşınma döneminden sonra Liyas başlarından itibaren riftleşmeye başlayan (Bektaş vd., 1995; Yılmaz, 2002) temel kayaçları ana karadan ayrılıp tekrar sular altında kalmış ve tortullaşma başlamıştır. Liyas yaşlı birimler Gümüşhane bölgesinde Paleozoyik yaşlı kayaçlar üzerine aşınma uyumsuzluğu ile gelirler. Riftleşmeye maruz kalan bölgelerde yüksekte kalan kısımlar horst aşınma ortamlarını, alçakta kalan kısımlar ise graben çökme ortamlarını oluşturmuştur. Yüksek kısımlardan kopan parçalarının alçak kısımlarda depolanması ve riftleşmeye bağlı kırık hatlar boyunca ortama giren magmatizma ürünleri Liyas yaşlı volkanik (Arslan vd., 1997; Şen, 2007) ve tortul kayaçların ardalanmasıyla oluşan bir istif oluşturmuştur. Genellikle kumtaşı, silttaşı, marn, bazalt, andezit ve piroklastitlerin ardalanmasından oluşan bu istif, Ağar (1977) tarafından Hamurkesen Formasyonu olarak tanımlanmıştır. Bu formasyon genellikle taban konglomerası ile başlayıp üstte doğru Ammonitico-Rosso fasiyesi ile karakterize olan kırmızı renkli kireçtaşları ile devam eder ve en üstte kumtaşı, marn, tuf-tüffit ardalanmasıyla son bulur. Aynı birim Eren (1983) tarafından Zimmonköy Formasyonu olarak adlandırılmıştır. Liyas yaşlı Hamurkesen Formasyonu Hersiniyen temel üzerine uyumsuz olarak gelen ilk Mesozoyik birimdir. İstif içerisinde gerilmeli tektonik hareketlere bağlı olarak gelişen yanal ve düşey fasiyes değişiklikleri, farklı boyut ve şekillerdeki rift havzalarını gösterir (Görür vd., 1983; Özer, 1984). Gedik vd. (1996) ise bu havzaları "çek-ayır havzalar" olarak yorumlamışlardır. Ammonitico-rosso fasiyesi olarak bilinen kırmızı renkli kireçtaşı ve marnlar ise birimin üst seviyelerini oluşturur ve horstlara işaret ederler (Özer, 1984; Kırmacı, 1998).

İlk defa Pelin (1977) tarafından tanımlanan Dogger-Malm-Alt Kretase yaşlı Berdiga Formasyonu, Liyas yaşlı Hamurkesen Formasyonu üzerine uyumlu olarak gelmektedir. Berdiga Formasyonu, Doğu Pontidler'in kuzeyinde genellikle gri-bej renkli masif tabakalanmalı kireçtaşlarından, güneyinde ise orta tabakalanmalı masif kireçtaşlarından oluşmaktadır. Ayrıca Berdiga Formasyonunun Kuzey Zon'da mercerler ve olistrostromlar halinde gözlenmesi, Üst Kretase dönemindeki yoğun volkanik faaliyetlerden kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Eyüboğlu, 2010).

Doğu Pontidler'de Üst Kretase istifleri farklı özellikler sunmaktadır. Magmatik kayaçların genellikle hakim olduğu Kuzey Zon; Güven (1993) tarafından tanımlanan ve alttan üste doğru sırasıyla; bazalt ve piroklastitlerinden oluşan Çatak Formasyonu, dasit ve piroklastitlerinden meydana gelen Kızılkaya Formasyonu (91-83 My; Eyüboğlu vd., 2014), bazalt-andezit ve piroklastitlerini içeren Çağlayan Formasyonu, dasit-riyolit ve piroklastitlerinden meydana gelen Çayırbağ Formasyonu ve marn, kıltaşı, kumtaşı ve kireçtaşı ardalanmasından oluşan Bakırköy Formasyonu ile karakteristiktir. Güney Zon ise volkanotortul kayaçlar ile karakteristik olup, genellikle sarı renkli kumtaşı, kılavuz seviye olarak kabul edilen kırmızı kireçtaşı ve filişle temsil edilir. Volkanotortul kayaçlar, aynı yaşlı kalkalkali-şoşonitik karakterli granitoid sokulumları tarafından kesilmektedir (78-74 My; Kaygusuz vd., 2013, 2014). Kırmızı kireçtaşları, güney zon'da tek bir seviye halinde ve Üst Kretase'nin tabanında görülmekte, Kuzey Zon'da ise birkaç seviye halinde volkanitlerle ara katkılı olarak gözlenmektedir (Bektaş, 1984). Doğu Pontidler Güney Zonu'nda Üst Kretase, Berdiga Formasyonu üzerine açısız uyumsuzlukla gelen kumlu kireçtaşları ile başlamakta ve birim Eosen yaşlı volkanotortul seri ile uyumsuz olarak örtülmektedir (Tokel, 1972; Eren, 1983; Arslan ve Aliyazıcıoğlu, 2001).

Doğu Pontidler'de yayılım gösteren Tersiyer yaşlı volkanik birimler, kuzey ve güneyde farklı litolojik özelliklere sahiptir (Güven 1993; Arslan vd., 2000) (Şekil 1.2b). Güven (1993) tarafından tanımlanan Eosen yaşlı Kabaköy Formasyonu, genellikle kalkalkali karakterli bazalt, bazaltik andezit, trakit ve piroklastitlerinden meydana gelen birim kuzey'de yaygındır (44-45 My; Yücel, 2013; Yücel vd., 2014a). Güneyde ise Gümüşhane çevresinde tortullar ve kalkalkali karakterli bazaltik-andezitik volkanitlerden (30-50 My; Arslan ve Aliyazıcıoğlu, 2001; Kaygusuz vd., 2011; Eyüboğlu vd., 2013; Arslan vd., 2013; Aslan vd., 2014) meydana gelen Alibaba Formasyonu (Tokel, 1972), daha güneyde Bayburt yöresinde taban konglomerası ile birlikte uyumsuz olarak gelen ve *Nummulitli* kireçtaşı, kumlu kireçtaşı ve kumtaşından oluşan bir istifi içeren Sırataşlar

Formasyonu ve asidik karakterli piroklastitlerle (Bayburt Tüfü; Arslan vd., 2005a) ardalımalı sedimanter kayalardan oluşan Tekçamtepe Formasyonu (Özer, 1984) ile temsil edilir. Tekçamtepe Formasyonu Keskin vd. (1990) tarafından Yazıyurdu Formasyonu olarak isimlendirilmiştir. Hem güneyde hem de kuzeyde Eosen yaşlı birimlerin içerisine sokulum yapmış granitler Güven (1993) tarafından Kaçkar II granitoyidi olarak tanımlanmıştır. Bu granitoidlerin yaşı yapılan radyometrik yaşlandırma çalışmalarıyla Orta Eosen (44-45 My; Arslan ve Aslan, 2006; Karlı vd., 2007, 2012) olarak belirlenmiştir. Güneyde Gümüşhane civarında gözlenen Miyosen yaşlı volkanitler (16 My; Aslan vd., 2014) dayklar şeklinde gözlenmektedir. Ayrıca kuzeyde Ulubey (Ordu) yöresinde (17 My; Temizel vd., 2012) ve Trabzon çevresinde dar bir alanda yüzeyleme veren, Miyosen yaşlı alkali volkanitler (5-6 My; Şen vd., 1998; Aydın vd., 2008; Yücel, 2013; Yücel vd., 2014a) farklı fasiyeler göstermekte olup, analsimleşme gösteren potasik-sodik alkali volkanitlerden meydana gelmiştir (Yücel vd., 2014b).

Kuvaterner yaşlı travertenler ve alüvyonlar Doğu Pontidler'deki en genç birimleri oluşturmaktadır. Travertenler, geniş alanlar kaplayan kalın oluşumlar şeklindedirler (Arslan vd., 2005b). Alüvyon çökelleri Çoruh nehri ve ona bağlı dereler boyunca oluşmaktadır.

1.4. Önceki Çalışmalar

1.4.1. İnceleme Alanında ve Çevresinde Yapılmış Önceki Jeolojik Çalışmalar

Çalışma sahasını kapsayan bölgede birçok araştırmacı tarafından genel jeoloji, tektonik, sedimantoloji, paleontoloji, petrografik ve petrolojik amaçlı konularda pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışma yöredeki Eosen yaşlı tüfleri kapsadığından Doğu Pontidler'deki Tersiyer volkanizması ile Bayburt ve yakın çevresini kapsayan önceki çalışmalar öncelikli olarak dikkate alınmıştır.

Ketin (1951) "Bayburt Yöresinin Jeolojisi" adlı çalışmada, sahanın 1/100 000 ölçekli jeoloji haritasını hazırlayarak bölgedeki temel kayaların metamorfik serilerden oluştuğunu, bu birimler üzerine Liyas yaşlı birimlerin uyumsuz olarak geldiğini ve bu seviyenin Malm yaşlı birimle örtüldüğünü belirtmiştir. Bu birim üzerinde geniş bir yayılım gösteren Erken Kretase yaşlı birimlerin Berriasiyen-Albiyen yaşlı olduğunu kaydetmiştir. Orta Kretase yaşlı ofiyolitik serinin üzerine Geç Kretase yaşlı rudistli resifal kireçtaşlarının

transgresif olarak yayılım gösterdiğini belirten araştırmacı, Bayburt'un kuzeyinde Senoniyen yaşlı filişimsi serinin varlığından bahsetmiş olup, filiş fasiyesinden itibaren Eosen'in geliştiğini ve fasiyesin yaşını Lütesiyen-Auversiyen (Erken-Orta Eosen) olduğunu ortaya koymuştur. Araştırmacı şiddetli kıvrımlanma sonucunda meydana gelen devrik tabakaların kıvrım eksenlerinin BGB–DKD doğrultusunda geliştiğini belirtmiştir.

Baykal (1952), Akşar'ın (Bayburt) batısında granitler ve metamorfik seri ile Jura, Alt Kretase, Geç Kretase, Eosen ve Neojen yaşlı tortul birimleri ayırt etmiştir. Kelkit Vadisi'ndeki Jura birimlerinin, Köse granitleri olarak adlandırılan magmatik kayalar üzerinde transgresif olarak geliştiğini, volkanotortul serinin spilitik lav ve tüfler ile ara katkılı konglomera, kumtaşı, marn ve kireçtaşlarından oluştuğunu belirtmiştir. Yaklaşık 1000 m'ye yakın bir kalınlığa sahip olan ve linyit içeren bu serinin, sübsidans havzası olduğu araştırmacı tarafından vurgulanmıştır.

Wedding (1963), Kelkit ve Bayburt yörelerinin tektoniği ile ilgili çalışmasında, Liyas ve Malm arasında bir diskordansın bulunmaması nedeniyle bölgede Dogger'in varlığından bahsetmiştir.

İlker (1965), Bayburt yöresinde yapmış olduğu çalışmada, Jura–Kretase kireçtaşlarının üzerine sarımsı–gri renkli, dentritik kireçtaşlarının uyumsuz olarak geldiğini tespit etmiştir. Alt-Orta Eosen'i temsil eden bol *Nummulit*'li kireçtaşları üzerine sarımsı–gri renkli kumtaşı marn-konglomera, tüf ve spilitler ile killi kısımların geldiğini ve serinin kireçtaşları ile son bulunduğunu belirtmiştir.

Tokel (1972), Gümüşhane yöresindeki çalışmasında, bölgenin stratigrafik ve volkanik tarihçesinin yanında Alt Kretase ve Eosen volkanitlerinin petrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Araştırmacı, tabanda yer alan Gümüşhane granitleri üzerine sırasıyla Jura-Turoniyen yaşlı Eskibağlar Formasyonu, Geç Senomaniyen ve Kampaniyen yaşlı Kuşakkaya Formasyonu, Geç Kretase yaşlı Harşit kireçtaşları ve Turoniyen-Santoniyen yaşlı Kermutdere Formasyonunun geldiğinden bahsederken, Eosen birimlerini Alibaba Formasyonu olarak adlandırarak yaşını Lütesiyen olarak belirtmiştir.

Burşuk (1975), "Bayburt Yöresinin Mikropaleontolojik ve Stratigrafik İrdelemesi" adlı doktora çalışmasında, yöredeki Mesozoyik yaşlı birimlerin Liyas, Dogger, Malm, Erken ve Geç Kretase yaşlı birimlerle, Senozoyik yaşlı birimlerin ise Eosen ile temsil edildiğini ve pelmikrit ve biyomikritlerle temsil edilen Eosen'in transgresif olduğunu ifade etmiştir.

Norman (1976), Bayburt yöresinin güneyinde yapmış olduğu çalışmada miltaşlarından derlediği örneklerdeki “*Nummulit*” ve “*Assilina*” türü fosillere göre istifin yaşının İpresiyen-Erken Lütesiyen olduğundan bahsetmiştir.

Ağar (1977), “Demirözü (Bayburt) ve Köse (Gümüşhane) Bölgesinin Jeolojisi” adlı doktora çalışmasında bölgenin ayrıntılı jeolojik haritasını yapmış, birimleri formasyon ve üye mertebesinde inceleyerek bölgede Triyas’ın varlığını saptamıştır. Araştırmacı, Pulur yöresinde yüzeyleme veren metamorfik istifi “Dolama Gnaysı” olarak adlandırmış ve bu kayaların özelliklerini ortaya koymuştur. Bu çalışma ilk kez, bölgede Liyas yaşlı birimlerin bulunduğunu ve bunların konglomera ve kumtaşlarından oluştuğunu belirtmiştir.

Tokel (1977), Doğu Karadeniz Bölgesi’ndeki Tersiyer volkanizmasını incelemiş ve bunların kalk-alkali sınıfın kalsik ucunda yer aldığını, silisyuma doymuş ve genellikle Al_2O_3 bakımından zengin olduğunu belirtmiştir.

Ercan ve Gedik (1983), Pontidlerdeki volkanizmayı konu alan çalışmalarında, bölgede Geç Kretase ve Eosen yaşlı volkanitlerin bulunduğunu ve bunların yüksek potasyumlu kalk-alkali ve şoşonitik özellikli andezit, dasit ve latit türde olduğunu ve ada yayı volkanizması özelliği taşıdığını belirtmiştir.

Korkmaz ve Baki (1984), “Demirözü (Bayburt) Güneyinin Statigrafisi” adlı çalışmada, bölgenin jeolojik haritasını yaparak, bu alanda yer alan ve daha önce Ağar (1977) tarafından “Dolama Gnaysı” olarak adlandırılan metamorfik kayaç grubunu yeniden tanımlayarak “Pulur Masifi” olarak adlandırmışlardır. Ayrıca bu masifin gabro, diyorit, meta andezit gibi kayaç grupları tarafından kesildiklerini belirtmişlerdir.

Özer (1984), “Bayburt (Gümüşhane) Yöresinin Jeolojisi” adlı çalışmasında Tekçamtepe’den aldığı tip kesitin tabanda kumlu, sparitik kireçtaşlarıyla yanal geçişli polijenik heterojen taban konglomerası, üstünde bej renkli, kumlu, sparitik kireçtaşları, onun üstünde de kumtaşı, marn, kireçtaşı, tuf ve tüfit aralanmasından oluştuğunu belirterek bu istifi “Tekçamtepe Formasyonu” olarak tanımlamıştır. Sparitik kireçtaşlarının kalın tabakalı bol fosilli olduğunu, kumtaşlarının orta, yer yer kalın tabakalı, tuf ve tüfitlerin de dasitik kökenli olduğunu kaydetmiştir. Birimin yaşını ise içerdiği faunaya göre İpresiyen-Lütesiyen olarak tespit etmiştir.

Bergougnan (1987), Doğu Pontid’lerin güneyinde Gümüşhane, Bayburt, Erzincan ve Munzur Dağları bölgelerinde yaptığı doktora çalışmasında, bölgenin paleocoğrafik konumu, fosil topluluğu ve jeodinamik geçmişine ilişkin bir analiz yapmıştır. Araştırmacı, Karadeniz kıyısındaki Kretase volkanitlerini, güneydeki metamorfik ve magmatik

kayaçları, Liyas ve Malm-Erken Kretase yaşlı çökel kayaçları ve Geç Kretase yaşlı filiş fasiyeslerini otokton birimler olarak adlandırmıştır. Buna karşın volkanoradyolaritik kayaçlardan oluşan Karayaprak Napı ve başlıca karbonatlardan oluşan İskilor naplarını ise Allohton birimler olarak irdelemiştir. Araştırmacı, Pontid ve Munzurlardan elde ettiği fosillerin denestirilmesi sonucunda; Munzurların güney kökenli ve Pontidler'den ayrı bir alan olduğunu ileri sürmüştür. Dogger-Alt Kretase sürecinde Gümüşhane bölgesinde sığ deniz, buna karşın Bayburt bölgesinde ise derin deniz koşullarının varlığını monojenik fleksür modeli ile açıklamıştır.

Musaoğlu (1987), Gümüşhane ve Bayburt bölgelerinde yaptığı çalışmada, Pulur metamorfitlelerinin düşük dereceli metamorfik kayaçlardan oluştuklarını ifade etmiştir. Pelajik kireçtaşlarından oluşan Hozbirikyayla Formasyonunun Malm-Erken Kretase yaşlı olmadığını, Semomaniyen (Geç Kretase) yaşlı olduğunu, Paleozoyik yaşlı olan granitik kayaçların ise Geç Kretase ve sonrası oluştuğundan söz ederken, çalışma alanında Liyas'da başlayan çökellerin Turoniyen'e kadar kesintisiz devam ettiğini belirtmiştir. Eosen çökellerinin birbirleriyle yanal geçişli filiş ve volkanotortul birimler olduğundan bahsetmiştir. Eosen tortulları içinde bulunan Danişment volkanotortul üyesinin yaşını, İpresiyen-Lütesiyen yaşlı *Nummulit*'li kireçtaşları üzerine geldiğinden dolayı Orta-Geç Eosen olarak belirtmiştir.

Akdeniz (1988), Bayburt bölgesindeki çalışmasında, Açar (1977) tarafından Sıraşlar Formasyonu olarak adlandırılan ve İpresiyen-Lütesiyen yaşlı verilen formasyonun Eosen öncesi çökeller üzerine transgresif olarak yayılım gösterdiğini vurgulamıştır. Bu çökellerin litofasiyes, yapı ve doku özelliklerinin güneyde (Maden-Karakulak arasında ve Kitre dolayında) gözlenen diğer Eosen çökellerinde farklı olduğunu ifade etmiştir.

Tanyolu (1988), "Pulur Masifi (Bayburt) Doğu Kesiminin Jeolojisi" adlı çalışmasında bölge kayaçlarının birbirleriyle olan ilişkilerini incelemiş ve çalışma sahasının 1/25 000 ölçekli jeolojik haritasını düzenlemiştir. Araştırmacı, metamorfitlelerinin sokulumlar tarafından kesildiğini, bu sokulumların göreceli olarak Permiyen yaşlı olabileceklerini ileri sürmüştür. Ayrıca bölgedeki bazaltların alkali karakterde olmasından hareketle bu alanın volkanizmanın gerçekleştiği Liyas döneminde yay gerisi bir ortam olması gerektiğini açıklamıştır. Diğer taraftan, metamorfizmanın türünü "Barroviyen Tip Metamorfizma" olarak tespit etmiş ve bu başkalaşım sürecinin 520- 560°C sıcaklık ve 2-4 kbar basınç şartları altında gerçekleştiğini belirtmiştir.

Habiboğlu (1989), Demiröz (Bayburt) yöresindeki çalışmasında, bölgenin iki aşamalı olarak metamorfizma geçirdiğini ilk önce amfibolit-granulit fasiyesinde meydana gelen metamorfizmanın daha sonra sığ derinliği işaret eden yeşil-şist fasiyesinde devam ettiğini ifade etmiştir. Ayrıca bu metamorfizmaların (Pulur Masifi) gabro, diyorit gibi sokulumlar tarafından kesildiğini vurgulayarak bu iki süreci, bölgede manto yükselimine bağlı ortam koşullarının değişimiyle metamorfizma şartlarının da değişmesi ve manto yükselimiyle ilişkili sokulumların yerleşmesi şeklinde yorumlamıştır.

Keskin vd. (1990), Bayburt batısında dar bir alanda yüzeyleme veren Erken-Orta Paleosen yaşlı Tepetarla Formasyonu'nu tanımlamışlar. Araştırmacılar, bunun yanında Eosen'de üç formasyon belirlemişlerdir. Sığırcı Formasyonu'nun Lütesiyen ve Sırataşlar Formasyonu'nun (Ağar, 1977) Erken-Orta Eosen (Lütesiyen) yaşlı olduğunu belirtmişlerdir. Yazıurdu Formasyonu'nun ise andezitik lav, aglomera, tuf, dasitik tuf, dasit ve volkano tortularla ardalanmalı kumtaşı, silttaşı, marn seviyelerinden oluşan ve kumlu kireçtaşı ve fosilli kireçtaşından meydana gelen, üst kısımlarında bantlar şeklinde bulunan kireçtaşlarını Nişantaşı üyesi olarak tanımlanmış ve bunlardan alınan örneklerdeki faunaya dayanarak bu birimin yaşını Erken (?) -Orta Eosen (Geç Lütesiyen) olarak tespit etmişlerdir.

Keskin vd. (1991), Gümüşhane ve Bayburt yörelerinde yapmış oldukları çalışmalarında; Eosen'de iki formasyondan söz etmişlerdir. Araştırmacılar, Sırataşlar Formasyonunun (Ağar, 1977) yaşını, Erken-Orta Eosen (İpresiyen-Lütesiyen) olarak belirlemişlerdir. Formasyonun tabanında yer alan Kuşakkaya konglomera üyesinin volkanik kayaç ve ofiyolit çakıllarından meydana geldiğini, konglomera içinde yer yer fosil kavrıkları ve kırıntılarının gözlemlendiğinden bahsetmişlerdir. Kızılyar Formasyonunun (Ağar, 1977) İpresiyen-Lütesiyen yaşlı Sırataşlar Formasyonu üzerinde uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir. Kızılburun Kireçtaşı üyesinin Kızılyar Formasyonu içinde merccek şeklinde görüldüğünü ve Kızılyar Formasyonu içinden değişik lokasyonlardan derlenen örneklerde saptanan faunaya göre yaşının Lütesiyen olduğunu kaydetmişlerdir.

Kırmacı (1992), doktora çalışmasında Doğu Pontid güney zonunda yaygın olarak yüzeyleme veren Geç Jura-Erken Kretase yaşlı Berdiga Kireçtaşı dizisinin; Suiçti (Alucra-Giresun), Gelinpertek (Köse), Keçi Deresi (Gümüşhane), Danzot (Bayburt) ve Karacık Tepe (Bayburt) yörelerindeki yüzeylenmelerinden alınan stratigrafik kesitler yardımıyla sedimantolojik incelemesini gerçekleştirmiştir. Yapılan litofasiyes çalışmaları ile Berdiga Kireçtaşı dizisinin farklı fasiyeslerde geliştiği ortaya konulmuştur. İncelenen kesitlerden

farklı zaman ve ortamlarda çökelen, farklı dokusal ve kısmen de farklı litolojik özellikler gösteren litofasiyeler, stratigrafik konumlarına göre tanımlanmış ve bu litofasiyelerin büyük bir kısmının yersel olarak geliştiği, çok az bir kısmının da bölgesel olarak geliştiği belirtilmiştir.

Gürsoy vd. (1993), Kelkit (Gümüşhane) ve çevresinde yaptıkları çalışmalarında Eosen'de Tütenli Sedimanter Karışığı, Gümüşgözdere Formasyonu, Özen Formasyonu, Sırataştepe Formasyonu, Kızılca Formasyonu ve Azizbaba Volkanitlerini tanımlamışlardır. Tütenli Sedimanter Karışığı olarak adlandırdıkları birimin Orta-Geç Lütesiyen yaşlı Gümüşgözdere Formasyonu tarafından transgresif olarak örtüldüğünü ve yaşının Geç Paleosen-Erken Eosen olduğunu ifade etmişlerdir. Gümüşgözdere Formasyonu'nun Orta-Geç Lütesiyen yaşlı Özen Formasyonu'na uyumlu olarak geliştiğini ve birimin tamamını oluşturan killi-kumlu çakıltaşlarının çimentosu içerisindeki fosillerin birimin üzerine gelen Orta-Geç Lütesiyen yaşlı Sırataştepe ve Kızılca Formasyonlar'ında da tespit edilmesi nedeniyle Gümüşgözdere Formasyonu'nun yaşının Orta-Geç Lütesiyen olma olasılığını güçlendiğini ve Pliyosen yaşlı Güneyçevirme Formasyonu tarafından açısız uyumsuzlukla üstlendiğini ifade etmişlerdir.

Güven vd. (1993), Doğu Pontidler'in 1/25 000 ölçekli jeolojik haritasını yeniden derleyerek, Doğu Pontidler'in Kuzey ve Güney Zonlarına ait farklı stratigrafik kolon kesit önermiştir. Eosen volkanitlerinin güneye nazaran kuzeyde (Trabzon-Tonya-Vakfikebir hattı) Karadeniz kıyı şeridi boyunca daha dar alanda yüzeylenme verdiğini ve bu birimlerin örtü kayacı özelliğini taşıdığını belirtmiştir. Kuzeyde yaygın ve kalın yüzeylemeler veren, tamamen volkanik ve piroklastik kayalarla temsil edilen bu birimi Kabaköy Formasyonu olarak adlandırmıştır.

Gürler (1995), Demirözü (Bayburt) yöresinin güneydoğusunda yüzeyleme veren birimlerin genel özelliklerini ve karşılıklı ilişkilerini ortaya koymuştur. Buna göre yörede en yaşlı kayaların Pulur Metamorfikleri olduğunu, başlıca gnays, amfibolit, şist ve metakuvasitlerden oluştuğunu ifade etmiştir. Metamorfik istif üzerine uyumsuzluk olarak gelen Aggi Formasyonu'nun çakıltaşı, kumtaşı, silt taşı, kiltası ve kömür mercceklerinden oluştuğunu ve bu birimin de Liyas dönemine ait volkanotortul karakterli Hamurkesen Formasyonu tarafından örtüldüğünü belirtmiştir. Çalışmada, Liyas birimlerinin andezit ve kuvarslı mikrodiorit gibi volkanik ve yariderinlik kayalar tarafından kesildiği de belirtilmiştir. Metamorfiklerin genel niteliklerinin değerlendirildiğinde yörenin, bölgesel, hidrotermal ve kataklastik metamorfizma etkisinde kaldığını kaydetmiştir.

Arslan vd. (1997), “Doğu Pontidler Volkanik Kayaçlarının Jeokimyası ve Petrojenezi” adlı çalışmada, Doğu Pontidler’i Liyas, Üst Kretase ve Eosen’de olmak üzere üç ana volkanik evreye ayırmışlardır. Her bir evreyi jeokimyasal ve petrolojik olarak ayrı ayrı incelemişler ve birbirleriyle karşılaştırmalarını yapmışlardır. Liyas volkanizmasının ekstansiyonel rejim altında riftleşmeye bağlı olarak, Üst Kretase volkanizmasının yitim sonucu, Eosen volkanizmasının ise yitimin sonunda alt kabuk ve/veya üst mantonun kısmi ergimesi sonucu oluştuklarını belirtmişlerdir. Tüm bu jeokimyasal ve petrolojik verilerin Doğu Pontidler volkanik kayaçlarının yay ortamında oluştuklarına işaret ettiklerini vurgulamışlardır. Ayrıca, kuzeydeki Eosen volkanitlerinin jeokimyasal özelliklerindeki farklıları kökensel açıdan irdeleyerek söz konusu volkanitleri Trabzon ve Tonya grubu olarak ikiye ayırmışlardır.

Okay vd. (1997), Bayburt yöresinde yaptıkları çalışmalarında, Alt Eosen tektoniği sonrası oluşmuş kayaçları üç gruba ayırmışlardır; (1) Kireçtaşı, kumtaşı ve konglomeradan oluşan Eosen yaşlı Sırataşlar Formasyonu; (2) Eosen veya daha genç yaşlı ortaç magmatitler; (3) muhtemelen Pliyosen yaşlı karasal, gevşek, kötü boylanmalı, kireçtaşı çakıllı konglomera, gevşek kumtaşı, pembemsi beyaz tüfler. Tektonik dilimleri uyumsuzlukla örten ve kuzeydeki Bayburt-Pulur ovasının temelini oluşturan ve bölgedeki ana bindirme tektoniği için bir üst yaş sınırı veren Sırataşlar Formasyonu’nun yaşının Orta-Geç Eosen olduğunu belirtmişlerdir. Doğu Pontidler’de Orta Eosen kayaçlarının genellikle tektonizma sonrası çökeldiğini ve daha yaşlı kayaçları uyumsuzlukla örttüğünü de vurgulamışlardır.

Okay ve Şahintürk (1997), Kelkit ve Demirözü (Köse) civarında yüzeyleme veren ve Bergougnan (1987) tarafından Kelkit Formasyonu olarak adlandırılan ve Jura yaşlı volkaniklastitlerden oluşan kayaçlar üzerinde yaptıkları çalışmada; Kelkit Formasyonu’nun 1500-2000 m kalınlıkta olduğunu, düşey ve yanal fasiyes değişimleri gösterdiğini belirtmiş ve birim içinde üç ana fasiyes tanımlamıştır; (1) dereceli tabakalanma, akma ve “slump” yapıları gösteren türbiditik bir volkanoklastik kumtaşı-şeyl birimi, (2) paralik bir ortam gösteren birkaç kömür seviyesi içeren geniş yayımlı bir litik tuf-volkanoklastik kumtaşı-konglomera birimi ve (3) denizaltı tepelerinin üzerinde çökelmiş kondanse karakterli Ammonitico Rosso fasiyesi. Kelkit Formasyonu’nun yaşını ammonit fosillerine dayanarak Erken Pliensbakiyen-Toarsiyen olarak vermişlerdir. Çalışmada ayrıca, Ağralı vd. (1966)’nin Kelkit ve Bayburt’daki Jura yaşlı çökeller içerisindeki kömürlerden yapmış olduğu palinolojik çalışmalar ile Jura yaşlı Kelkit Formasyonu içerisindeki kömür horizonlarının

Liyas-Dogger yaşlı oldukları belirtilmiş, Robinson vd. (1995)'in bu yöredeki Dogger' in varlığını dinoflagellatlar üzerindeki palinolojik çalışmalarla desteklemişlerdir. Bütün bu sonuçlardan yola çıkılarak Kelkit Formasyonu'nun yaş aralığının Erken Pliensbakiyen'den en azından Bathoniyen sonuna kadar olduğu belirtilmiştir.

Arslan ve Aliyazıcıoğlu (2001), Kale (Gümüşhane) yöresinde yaptıkları çalışmada sığ depolanma havzası karakterlerini yansıtan volkanitlerin başlıca plajiyoklas, ojit, hornblend ve daha az oranda biyotit ve manyetitlerden meydana geldiklerini ve porfirik, hyaloporfirik, nadiren flüidal ve glameroporfirik dokular sergilediklerini söylemişlerdir. Volkanitlerin başlıca kalkalkali karaktere sahip olmakla birlikte orta derecede potasyum zenginleşmesi gösterdiklerini ve ana ve iz element değişimlerine göre volkanitlerin gelişiminde fraksiyonel kristallenmenin önemli rol üstlendiğini belirtmişlerdir. Volkanitlerin okyanus ortası sırtı bazaltı (OOSB)'na göre büyük iyon yarıçaplı litofil element (BİLE) ve hafif nadir toprak element (HNTE) içerikleri bakımından zenginleşmiş, yüksek çekim alanlı element (YÇAE) içerikleri bakımından tüketilmiş değerlere sahip olduklarını, ayrıca uyumsuz element dağılımlarının E-tipi OOSB'larıyla benzerlikler sunduğunu vurgulamışlardır. Kayaçların orta derecede zenginleşmiş nadir toprak element (NTE) yönsemeleri sunduklarını ve $La_N/Lu_N = 2-12$ arasında değiştiğini ifade etmişlerdir. Jeokimyasal veriler ışığında volkanitlerin Paleosen-Eosen döneminde Pontid yayının kalınlaşmasından sonra, kısmi ergimeyle metazomatizmaya uğramış üst mantodan gelen magmaların sığ seviyede fraksiyonel kristallenme ve magma karışımı sonucunda geliştiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, farklılaşmanın ekstansiyonel tektonik rejim altında kalınlaşan yay kabuğu içindeki magma odalarında meydana geldiği sonucuna varmışlardır.

Arslan vd. (2002), Doğu Pontidler'de Avrasya ve Arap plakalarının en son çarpışma aşamasından sonra, Senozoyik süresince meydana gelen yarı paralel derin fayların, açılmalı bir tektonik rejime ve bununla ilişkili magmatik olayların oluşmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Trabzon yöresi volkanitlerini oluşturan köken magma(lar)ın levha içi zenginleşmeye, Gümüşhane civarındaki volkanitleri oluşturan magma(lar)ın ise yitim zonu zenginleşmesine ya da kabuksal kirlenmeye uğradıklarını ifade etmişlerdir.

Yılmaz (2002), Gümüşhane-Bayburt yöresini kapsayan çalışmasında, Doğu Pontidler'de Mesozoyik sürecindeki ilk denizel çökellerin Erken Jura'da birtakım graben ve horstlardan oluşan paleotopoğrafya kontrolünde şekillendiğini ifade etmiştir. Bu horstlar üzerinde karaya yakın kısımların tabanında kırıntılı seviye içeren Ammonitiko Rosso

fasiyesinde gelişen kırmızı yumrulu kireçtaşları çökelirken, karadan uzak kısımlarda yer alan denizaltı yükseltilerinde ise taban kayasının üzerine doğrudan kondanse kireçtaşlarının çökeldiği belirtmiştir. Graben alanlarında ise rift omuzlarından aşınan kayaç parçalarının bulanık akıntılar şeklinde taşınarak çökelmiş olduğundan bahsetmiştir. Ayrıca, bölgede geniş bir yayılıma sahip olan Alibaba Formasyonu'nun altta Kermutdere Formasyonu üzerine uyumsuz olarak yerleştiğini, derin erozyona uğramış bölgelerde ise Liyas yaşlı Zimonköy Formasyonu üzerine aşınma uyumsuzluğu ile geldiğini belirtmiştir. Birimin tabanında kumlu ve nummulitli kireçtaşları bulunduran kalın bir volkano tortul yapı olduğunu, tabanda bulunan konglomera seviyesinin büyük olasılıkla Berdiga Formasyonu'ndan türemiş olduğunu ifade ederken, birimin yaşının içerdiği *Nummulit*'lere dayanarak Eosen olduğunu ve birimin küçük çökeltme ortamlarında, yoğun bir volkanik faaliyet eşliğinde sığ denizel ve karasal ortamlarda birikmiş olduğunu ileri sürmüştür.

Arslan vd. (2005a), Bayburt civarında yüzeyleme veren Eosen yaşlı dasitik-riyodasitik tüfleri "Bayburt Tüfleri" olarak tanımlamışlardır. Çalışmada, tüflerin stratigrafik, petrografik ve jeokimyasal özellikleri belirlenerek, Eosen dönemine ait diğer volkanik ürünlerle karşılaştırma yapılmış ve tektonik ortam irdelenmiştir. Araştırmacılar, tüflerin, kiltası-marn ara seviyesiyle birbirinden ayrılan alt ve üst iki seviyeden oluştuğunu ve her bir seviyenin iri taneliden ince taneliye doğru bir geçiş gösterdiğini de ifade etmişlerdir. Modal bileşimlerine göre, iri taneli seviyeyi vitrik-kristal tuf ve ince taneli seviyeyi ise vitrik tuf olarak tanımlamışlardır. Tüflerin başlıca cam kıymıkları, pomza ve kristal parçaları (kuvars, plajiyoklas, sanidin, biyotit) içerdiği, cam kıymıkları ve pomzalardan itibaren zeolitleşmenin olduğu vurgulanmıştır. Petrokimyasal olarak tüflerin, riyodasitik-dasitik bileşimli, orta-K'lu kalkalkali ve peralumin karakterli olduğu söylenmiştir. Tüflerin nadir toprak element dağılımlarının $La_N/Lu_N = 14-20$ oranıyla kaşık şekilli olduğu, plajiyoklas ayrımlaşmasına işaret eden belirgin negatif Eu anomalisine sahip olduğu açıklanmıştır. Tüflerin, gerek arazi özellikleri ve gerekse asitik bileşimleri bakımından Güney Zon'daki diğer Eosen volkanitlerinden farklılık gösterdiği vurgulanmıştır. Çok taze ve köşeli cam kıymıkları ve kristal parçalarının bolluğu buna karşın litik parçaların yokluğuna dayanarak tüflerin Eosen havzasında veya yakınında freatomagmatik bir püskürmeyle oluştuğunu ve ortaç (andezitik) bir ana magmadan ayrımlaşmayla türedikleri ileri sürmüşlerdir.

Önenç vd. (2005), Bayburt ili ve civarında yüzeylenen ve "Bayburt Taşı" olarak bilinen yapı taşlarının detay etüd, yayılım alanı ve rezerv tespit çalışmalarını yapmıştır.

Ayrıca uygun görülen lokasyonlardan alınan örneklerle yapıtaşı olarak kalitesi ve diğer özelliklerini belirlemişlerdir.

Arslan ve Aslan (2006), Doğu Pontidler'in kuzeyindeki ve güneyindeki Eosen yaşlı granitik sokulumları mineralojik-petrografik ve petrokimyasal özellikleri bakımından karşılaştırmışlardır. Petrografik olarak sokulumların, kuzeyde monzonit, kuvars monzonit, monzodiyorit ve kuvars monzodiyorit, güneyde ise monzogranit ve granodiyoritten ibaret olduklarını ifade etmişlerdir. Genellikle kalkalkali-hafif alkali geçişli ve metalumin karaktere sahip bu kayaçların kafemik yönseme gösterdiğini söylemişlerdir. Kuzeydeki sokulumların çarpışma sonrası, A-tipi, alkali monzonitik seri, güneydeki sokulumların ise çarpışma sonrası, I-tipi, granodiyoritik kalkalkali-alkali geçiş seriden oluştuğunu, jeokimyasal verilerin farklılaşmanın ayrımlaşma ve/veya magma karışımı ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Uyumsuz ve nadir toprak element dağılımlarının, kuzey ve güney sokulumlarının her ikisinin de yitimle ilişkili akışkanlarca zenginleşmiş köken magmadan meydana geldiğini fakat yükselme ve yerleşme esnasında farklı bir şekilde geliştiklerini açıklamışlardır. Güneydeki sokumlara ait U-Pb zirkon yaşlandırmasına göre yerleşme yaşının 44.4 ± 0.3 milyon yıl olduğunu söylemişlerdir. Jeodinamik gelişimde çarpışma sonrası ekstansiyonel tektoniğin varlığını ve özellikle yitimin sonu çarpışmanın ve bunu takip eden kabuk incelmesinden sonra, kabuk kirlenmesinin ve yerleşim seviyesinin magmatik gelişim için önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Arslan vd. (2007), Gümüşhane-Bayburt ve Alucra-Şiran yöresi Eosen volkanitlerinin, bazaltik ve andezitik kayaçlar ve bunlara eşlik eden sığ havzada oluşan sedimanter birimlerle temsil edildiklerini söylemişlerdir. Bazaltik kayaçların plajiyoklas, klinopiroksen, hornblend fenokristalleri ve magnetit mikrokristalleri içerirken, andezitik kayaçların plajiyoklas, klinopiroksen, hornblend, biyotit fenokristalleri ve titanomagnetit ile apatit mikrokristalleri içerdiklerini vurgulamışlardır. Kayaçların, toleyitik-alkali geçişliden kalkalkali karaktere kadar değişen bileşimli ve düşük-orta potasyum içeriğine sahip olduklarını ifade etmişlerdir. Özellikle, BİLE ve daha az oranda HNTE bakımından zenginleşme ve YÇAE bakımından tüketilmenin, volkanitlerin yitim ve astenosferik ergiyiklerin karıştığı zenginleşmiş bir köken magmadan türeyebileceklerini ifade ettiğini vurgulamışlardır. Kondrite normalize edilmiş NTE dağılımlarının, düşük-orta derecede zenginleşmeyle ($La_N/Lu_N = 2-12$) birbirlerine benzer olduğunu, köken olarak Gümüşhane ve Alucra yöresi volkanitlerinin benzer kaynaklardan itibaren oluştuğunu ifade etmişlerdir. İncelenen volkanitlerin $^{40}Ar-^{39}Ar$ yaşlandırmasının 44.5 ± 0.2 ile 37.7 ± 0.2 My arasında

değiştirdiğini söylemişlerdir. Pb ve Sr izotop bileşimlerinin, kayaçların manto-kabuk sınırında bir bölgeden türediğine işaret etmekle birlikte özellikle ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i < 0.705 olan örneklerin tipik olarak manto karakterini yansıttıklarını belirtmişlerdir. Gümüşhane ve Alucra yörelerindeki doğu-batı doğrultulu Eosen volkano-sedimanter havzaların, gerilme rejimine bağlı olarak meydana gelen transtansiyonel (gerilme sırasında aynı zamanda doğrultu atımlı faylanmanın da etkin olması nedeniyle oluşan havza tipi) havza olduklarını vurgulamışlardır.

Yücel (2007), “Doğu Karadeniz Orojenik Kuşağı Güney Zonunda Akşar (Bayburt) Yöresindeki Kıvrımların Orijini ve Sınıflandırılması” adlı yüksek lisans tezinde, Akşar yöresindeki kıvrımların oluşum mekanizması ortaya koyarak faylar ve kıvrımlar arasındaki ilişkileri belirlemiştir. Arazi çalışmaları sonucunda hem kıvrımların hem de kırık ve fayların Doğu Pontidler ana kırık hatları olan KB-GD, KD-GB ve D-B doğrultularıyla uyumlu olduğu, kıvrımlar ve faylar arasındaki ilişkiyi göz önünde bulundurduğunda kıvrımların oluşumunun faylarca bölünmüş blok hareketleriyle, tek bir deformasyon evresi sonucu olduğu sonucuna varmıştır. Kıvrım analizleri sonucunda arazideki kıvrımların simetrik dalımlı kıvrımlar olduğunu saptanmış ve Fleuty diyagramına göre bu kıvrımları yarı yatay dik kıvrım ve az dalımlı dik kıvrım olarak sınıflandırmıştır. Ayrıca, bölgede faylara bağlı oluşan ve fayların hareket yönlerini gösteren (Z) tipi en-echelon, enine (transversal) ve boyuna (longitudinal) kıvrımların varlığına da ortaya koymuştur. Arazide yapılan yapısal analiz çalışmalarına göre ise (kıvrım ve kırık analizleri) çalışma sahasının Eosen sonrası KB-GD doğrultulu basınç gerilmesiyle deforme olduğu sonucuna varmıştır.

Akkaya (2009), “Bayburt Petekli-Yakupabdal Yöresi (KD Türkiye) Gabroyik Kayaçlarının Petrolojik Özellikleri ve Jeotektonik Önemi” adlı yüksek lisans çalışması kapsamında, gabroyik kayaçların petrolojisini ve jeotektonik ortamını ortaya koymuştur. Çalışmada, elde edilen verilerin değerlendirilmesi neticesinde gabroyik kayaçların jeotektonik ortam olarak bir yitim zonunu ortamını yansıttığı ve kayaçların yitim zonu akışkanları ile ilişkili bazik bir magmadan türemiş olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca gabroyik kayaçlar, içerisinde sokulum olarak buldukları metamorfitle birlikte magmatik yay litosferinin alt kesimlerini oluşturduğundan bahsedilmiştir.

Danacı (2009), “Bayburt Yöresi Eosen Nannoplankton Biyostratigrafisi” adlı yüksek lisans çalışmasında; Orta Eosen yaşlı Yazyurdu Formasyonu’nun nannoplankton biyostratigrafisini ortaya koymuştur. Yazyurdu Formasyonu’nun tuf, tufit, marn, kumtaşı araldanmasından oluştuğu belirtilmiştir. Formasyonun, inceleme alanında tabanda Dogger-

Malm-Erken Kretase yaşlı, gri, bej renkli, fosilli kireçtaşlarından oluşan Hozbirikyayla Formasyonu'nun üzerine açısız uyumsuzlukla geldiği ifade edilirken, bazı bölgelerde Formasyon üzerine tektonik dokanakla Hozbirikyayla Formasyonu, bazı bölgelerde ise alüvyon ile örtüldüğü belirtilmiştir. Nanoplankton biyostratigrafi sonucunda Yazıyurdu Formasyonu'nun yaşının, Nannotetrina fulgens Zonu (Lütesiyen), Discoaster tani nodifer Zonu (Lütesiyen-Bartoniye) ve Discoaster saipanensis Zonu (Bartoniye) ile Orta Eosen olduğu saptanmıştır. Nanoplankton bolluklarından elde edilen kantitatif analizler yardımıyla Eosen'deki deniz suyu sıcaklığı; Bayburt yöresinde Nannotetrina fulgens zonunda ve Bayburt ilinin kuzeyinde Discoaster tani nodifer zonunun orta seviyelerinin üzerinde ılıman bir ortamın bulunduğu, diğer taraftan Bayburt ilinin batısı ve kuzeybatısında ise Discoaster tani nodifer zonu orta seviyelerinden sonra ve Discoaster saipanensis zonu başlangıcında ortam ısısının azaldığı şeklinde yorumlanmıştır.

Temizel ve Arslan (2009), Doğu Pontidler'in kuzey batı kısmında yer alan Ulubey (Ordu) yöresindeki çarpışma sonrası Tersiyer yaşlı volkanik kayalar dört takım altında incelemiştir. Yenısayaca bazaltının plajiyoklas (An_{61-83}), klinopiroksen ($Wo_{42-44}En_{39-41}Fs_{15-18}$) ve olivin fenokristalleri ve titanomagnetit içerirken, Çatal Tepe ve Elekçioğlu Tepe takımı, Işık Tepe takımı ve andezit/trakiandezit takımını oluşturan kayaların ise plajiyoklas (An_{23-78}), klinopiroksen ($Wo_{27-48}En_{37-55}Fs_{11-26}$), hornblend ($Mg\# = 0.63-0.76$), biyotit ($Mg\# = 0.63-0.82$), sanidin fenokristalleriyle, titanomagnetit ve apatit içerdiklerini belirtmişlerdir. Jeokimyasal verilere göre bu kayaların orta-yüksek-K içeren toleyitik-kalkalkaliden hafif alkaliye kadar değişen afiniteye sahip olduğunu, ana oksit ve iz element değişimleriyle bazı kayaların gelişiminde klinopiroksen + plajiyoklas \pm ayrılaşmasının, ortaç-asidik kayaların gelişiminde ise hornblend + biyotit + plajiyoklas \pm magnetit \pm sanidin \pm apatit ayrılaşmasının önemli ölçüde rol oynadığını ifade etmişlerdir. N-tipi OOSB'na normalize edilmiş iz element dağılımlarına göre volkanitlerin; özellikle büyük iyon yarıçaplı litofil element ve daha az oranda Th ve Ce konsantrasyonları bakımından zenginleştiği, fakat Zr, Y ve TiO_2 konsantrasyonları bakımından tüketilme gösterdiklerini; buna ilaveten, kayaların büyük iyon yarıçaplı litofil elementlere kıyasla azalan Nb ve Ta içerikleri, orta derecede HNT/ANTE oranları ve yüksek Th/Yb oranları; köken magmalarının muhtemelen daha önceden akışkanlar tarafından metazomatizmaya uğratılmış zenginleşmiş bir kaynak bölgeden (muhtemelen litosferik manto) türeyebileceklerini vurgulamışlardır.

Arslan vd. (2010), Doğu Pontidler'deki Tersiyer volkanik ürünlerini "Doğu Pontidler Tersiyer Volkanik Provensi (DPTVP)" olarak tanımlamış, kuzeyde ve güneyde stratigrafik, jeokimyasal, petrolojik ve jeodinamik özellikler bakımından farklılıklar gösterdiğini vurgulayarak; DPTVP'yi, Güney Zonu Volkanitleri (GZV) ve Kuzey Zonu Volkanitleri (KZV) olarak iki alt provens altında irdelemişlerdir. GZV'nin, Bayburt Gümüşhane-Şiran yöresinde, bazalt-bazaltik andezitten dasit-riyolit bileşimine kadar değişen subalkali karaktere sahipken, Alucra yöresinde, bazalttan trakiandezite kadar değişen bileşimde hafif alkali karakter gösterdiğini açıklamışlardır. İz element dağılımlarına göre volkanitlerin yitim ve astenosferik ergiyiklerin karıştığı zenginleşmiş bir köken magmadan türeyebileceklerini; kondrite göre normalize edilmiş nadir toprak element dağılımlarının düşük-orta derecede zenginleşmeyle ($La_N/Lu_N=2-35$) birbirlerine benzer ve kaşık şekilli olup, köken olarak volkanitlerin benzer kaynaklardan itibaren türediğini gösterdiğini vurgulamışlardır. KZV'nin, Trabzon yöresinde alkali bazalttan bazanit-tefrit bileşimine kadar değişen alkali karakterli, Tonya-Vakfikebir yöresinde ise bazalt-trakibazalt-bazaltik trakiandezitten, trakit-trakiandezite kadar değişen bileşimli hafif alkali-subalkali karakterli olduklarını ifade etmişlerdir. İz element dağılımlarının, yitim zonu zenginleşmesi ile birlikte levha içi zenginleşmesi izi taşıdığını; kondrite göre normalize edilmiş nadir toprak element dağılımlarının ise, düşük ($La_N/Lu_N=2-8$) ve yüksek ($La_N/Lu_N=30-50$) zenginleşme oranları ile iki farklı dağılım sergilediğini belirtmişlerdir. DPTVP'nin petrokimyasal, petrolojik ve gelişim özelliklerine dayanılarak Doğu Pontidler'in, kalınlaşan kıtasal kabuk bileşimine yakın bir özelliğe sahip olduğunu, çarpışma ve çarpışma sonrası ısıl yapının volkanizmanın gelişimi açısından çok önemli olduğunu ileri sürmüşlerdir. Tersiyer döneminde yoğun jeodinamik rejimlerin etkisi altında çarpışmanın son aşamasında ve çarpışma sonrasında birbirine yarı paralel doğrultu atımlı fayların gelişmesinin mümkün olabileceğini ve bu yüzden ekstansiyonel rejimin Güney Zon'da yaklaşık D-B uzanımlı havzaların oluşumuna ve yaygın subalkali karakterli volkanizmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. GZV'nin baskın kalkalkalin doğasının, litosferik dilim kopması (?) mekanizmasından sonra gerilme olaylarıyla ardalanarak sıkışma jeodinamik rejiminin giderek artmasıyla, buna karşın KZV'nin baskın alkali doğasının ise gerilme rejiminde, kabuğun ısıl yapısı, kalınlığı ve manto-kabuk kaynak bölgesindeki yerel değişimlerle ilişkilendirilebileceğini ifade etmişlerdir. Volkanik çeşitlilik ve dağılım petrolojik verilerle birlikte değerlendirildiğinde; DPTVP'nin Eosen- Pliyosen (?) zamanında çarpışma ve

çarpışma sonrası transtansiyonel gerilme rejimiyle oluşan litosferin incelmesiyle ilişkili olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Aslan (2010), Gümüşhane yöresinde yüzeyleme veren Eosen yaşlı tüfleri konu alan çalışmasında petrografik olarak tüfleri vitrik tuf, kristal tuf, lapilli tuf ve yerel olarak silisifik tuf olarak tanımlamıştır. Dolerit daykları tarafından kesilen bu tüflerin plajiyoklas, amfibol, cam kıymıkları, az miktarda piroksen, K-feldispat, opak oksitler, zirkon ve ikincil mineral olarak kil, serisit, kasit ve devitrifiye olmuş cam içerdiklerini belirtmiştir. U-Pb zirkon SHRIMP yaşlandırmasına göre tüflerin yaşını 45.8 ± 1.2 My olarak belirlemiştir. Jeokimyasal olarak kalkalkali karaktere sahip olan tüflerin, N-OOSB'na normalize iz element değişimlerine göre tüflerin yüksek BİLE ve düşük YÇAE içeriklerine sahip olduklarını söylemiştir. $La_N/Lu_N = (1.28-13.35)$ oranı ve konkav şekilli kondrite normalize NTE dağılımları gelişimleri sırasında önemli miktarda fraksiyonel kristallenmeyi işaret ettiğini ve orta derecede negatif Eu_N/Eu^* oranının plajiyoklas fraksiyonlaşmasını ifade ettiğini vurgulamıştır.

Eyüboğlu vd. (2011), Pulur yöresindeki Eosen yaşlı ortaç ve felsik sokulumların bol plajiyoklas, amfibol ve biyotit fenokristalleriyle karakterize edildiklerini, HNTE'lerde zenginleşme ($La_N/Yb_N = 13.69-51.08$); yüksek Al_2O_3 (%15.46-17.47), Na_2O (%3.57-8.43), Sr (324.8-1468 ppm) ve La (13.9-55.8 ppm), yüksek Sr/Y (35-473), düşük Y (3-12.6 ppm) ve ANTE konsantrasyonları ile adakitik özellik sunduklarını ve U-Pb zirkon yaşlarının 55.21-53.07 My arasında değiştiğini vurgulamıştır. Tersiyer yaşlı adakitik ve adakitik olmayan magmatizmanın kökeni için güneye dalımlı yitim sırasındaki "roll-back" ve eş zamanlı "slab window" açılmasını içeren tektonik model önermişlerdir.

Kaygusuz vd. (2011) Torul (Gümüşhane) yöresinde yüzeyleme veren Eosen volkanitlerinin bazaltik andezitik, andezitik ve az oranda trakidasitik lavlardan ve bunların piroklastitlerinden meydana geldiklerini belirtmişlerdir. Bu kayaların plajiyoklas (An_{2-44}), hornblend ($Mg\# = 0.78-0.98$), klinopiroksen ($Wo_{43-46}En_{41-43}Fs_{10-15}$), biyotit, kuvars ve az miktarda sanidin fenokristali içerdiklerini ifade etmişlerdir. Hornblendler üzerinde yapılan K-Ar yaşlarının 43.99 ± 2.59 ve 33.45 ± 2.32 My arasında Orta-Geç Eosen'e denk geldiklerini söylemişlerdir. Volkanitlerin orta-yüksek-K kalkalkali karakter sergilediklerini ve BİLE ve HNTE içerikleri bakımından zenginleştiklerini ve YÇAE bakımından tüketildiklerini, kondrite normalize NTE desenlerinin volkanik takımlar için benzer kaynağı ifade eden orta derecede zenginleşme ($La_N/Lu_N = 4.0-9.8$) gösterdiğini vurgulamışlardır. $^{87}Sr/^{86}Sr_{(i)}$ değerlerinin 0.70457-0.70511 arasında ve $^{143}Nd/^{144}Nd_{(i)}$

değerlerinin 0.51264-0.51278 arasında olduğunu, volkanitlerin gelişiminde başlıca fraksiyonel kristallenme, daha az oranda ise kabuksal kirlenme \pm magma karışımının rol oynadığını vurgulamışlardır. Tüm veriler ışığında; volkanik takımları oluşturan magmaların çarpışma sonrası jeodinamik ortamda yitim metazomatizması sonucu zenginleşmiş bir üst mantodan türediği yargısına varmışlardır.

Temizel vd. (2012), Ulubey (Ordu) yöresindeki Tersiyer yaşlı volkanik kayaçların Orta Eosen (49.4-44.6 My) yaşlı Andezit- Trakiandezit, Trakiandezit-Trakidasit-Riyolit, Trakidasit-Dasit takımlarından ve Orta Miyosen (15.1 My) yaşlı Trakibazalt takımından oluştuklarını saptamışlardır. Volkanitlerin orta-K içeren toleyitik-alkaliden kalkalkaliye kadar değişen afiniteye sahip olduklarını, E-Tipi OOSB'na kıyasla orta derecede HNTE/ANTE oranları gösterdiklerini ve Nb, Ta ve Ti konsantrasyonları bakımından tüketilme ile karakterize edildiklerini belirtmişlerdir. İlk sel $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7044-0.7050) ve ϵNd [(-0.3)-(+3.4)] değerleri ile yüksek Th/Yb oranlarının volkanitlerin köken magmasının daha önceden akışkanlar ve sedimanlar tarafından metazomatizmaya uğratılmış yitim ve astenosferik ergiyiklerin karışımından oluşan zenginleşmiş bir kaynak bölgeden türediğini ortaya koymuşlardır. Tersiyer yaşlı volkanik kayaçların; Geç Mesozoyik'teki Avrasya plakası ile Torid-Anatolid platformu arasındaki kıta çarpışmasını takiben Eosen'den Miyosen'e kadar olan zaman aralığındaki çarpışma ve çarpışma sonrası açılmayla ilişkili jeodinamik bir ortamda yiten plakadan türeyen akışkanlar tarafından daha önceden metazomatizmaya uğratılmış zenginleşmiş bir mantodan türediklerini ifade etmişlerdir.

Aydınçakır ve Şen (2013), Borçka (Artvin) yöresi Eosen volkanitlerini; bazik dayk, Borçka Bazaltı ve Civanköy Üyesi olmak üzere üç birime ayırmıştır. Volkanitlerin plajiyoklas (An_{11-93}), klinopiroksen ($\text{Wo}_{43-49}\text{En}_{38-54}\text{Fs}_{8-25}$), hornblend ($\text{Mg}\# = 0.57-0.74$) fenokristalleri ile magnetit/titanomagnetit ve apatit içerdiğini söylemiştir. Hornblendlerdeki $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ yaşlarının 46.1 \pm 0.839.9 \pm 0.5 My aralığında, volkanitlerin düşük-orta K'lu kalk-alkali karakterli olduğunu, BİLE ve HNTE'lerce zenginleşmiş, YÇAE'ler bakımından da tüketilmiş olduğunu ifade etmiştir. Kondrite normalize edilmiş nadir toprak element dağılımlarının, düşük-orta derecede zenginleşmeyle konkav şekilli olup ($\text{La}_N/\text{Lu}_N = 1-19$), volkanitleri oluşturan kayaçların benzer kaynaktan itibaren oluştuklarını söylemiştir. $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ ve $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ değerlerinin sırasıyla 0.70423-0.70495 ve 0.51263-0.51285 arasında değiştiğini, volkanitlerin gelişiminde başlıca ayırılma, daha az oranda da özümleme \pm magma karışımının rol oynadığını

vurgulamıştır. Tüm bu verilerin, volkanitlerin köken magma(lar)ının muhtemelen daha önce yitim akışkanları tarafından metazomatize edilmiş zenginleşmiş bir manto kaynağından, çarpışma sonrası açılma ile ilişkili jeodinamik bir ortamdan türeyebileceklerine işaret ettiğini söylemiştir.

Eyüboğlu vd. (2013), Kale (Gümüşhane) yöresinde adakitik kayaçların porfirikler ve hyaloklastitlerden oluştuğunu, porfirik olanların biyotli andezit, hornblendli andezit ve dasitle, hyaloklastitlerin ise adakitik aktivitenin son evresini temsil ettiklerini ve adakitik magmanın karbonat çamuru içine sokulum yaparak oluştuğunu söylemişlerdir. Adakitik olmayan kayaçların ise bazaltik-andezitik volkanitler ve bunlarla ilişkili piroklastik kayaçları içerdiklerini belirtmişler, her iki kayaç grubunun da Senozoyik magmatizmasının son evresini temsil eden bazaltik dayklar tarafından kesildiğini ifade etmişlerdir. U-Pb yaşlandırmalarına göre adakitik kayaçlardan elde edilen 48.71 ± 0.74 My ve adakitik olmayan kayaçlardan elde edilen 44.68 ± 0.84 My yaşları ile adakitten adakit olmayan magmatizmaya geçişte önemli bir zaman boşluğu bulunmadığını açıklamışlardır.

Arslan vd. (2013), Bayburt, Gümüşhane, Alucra ve Şiran yörelerinde Eosen volkanitlerinin baskın olarak kalkalkali ve toleyitik karakterde başlıca bazalt, andezit ve dasitten meydana geldiklerini belirtmişlerdir. Bu volkanitlerin $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ plato yaşlarının 37.7 ± 0.2 ve 44.5 ± 0.2 arasında değiştiğini söylemişlerdir. Ana ve iz elementlerdeki değişimlerin bazaltik kayaçlarda klinopiroksen \pm magnetit, andezitik kayaçlarda hornblend (?) \pm plajiyoklas \pm manyetit \pm apatit ayrımlaşmasıyla açıklanabileceğini ifade etmişlerdir. İlksel mantoya normalize çoklu element değişimlerinin BİLE ve HNTE içerikleri bakımından zenginleşmiş, YÇAE element içerikleri bakımından tüketilmiş olduklarına, bu volkanitleri oluşturan magmaların zenginleşmiş bir kaynaktan türediklerine işaret etmişlerdir. Kondrite normalize NTE diyagramlarında gözlemlenen düşük-orta dereceli zenginleşmeyle karakterize olmuş ($\text{La}_N/\text{Lu}_N=2-14$) kaşık şekilli desenin spinel lertzolitik bir kaynağı ifade ettiğini söylemişlerdir. Sr-Nd-Pb izotopik sistematüğünü kullanarak, volkanitleri oluşturan magmaların yitim tarafından değiştirilmiş, kıtasal kabuk altında yer alan litosferik mantodan türediğini vurgulamışlardır. Volkanik çeşitlilik ve dağılım ve petrolojik veriler ışığında, Doğu Pontidler'deki Tersiyer magmatik aktivitesinin Avrasya plakası ve Torid-Anatolid platformunun çarpışmasından sonra ekstansiyon ve delaminasyon sonucunda genç litosferin incilmesiyle yakından alakalı olduğu sonucuna varmışlardır.

Bilici (2013), Tekkeköy (Samsun) yöresindeki Tersiyer yaşlı volkanik kayaçları fasiyes özelliklerine göre, bazaltik lavlar, dayklar ve piroklastitler, trakiandezitik dom and dayklar olmak üzere ayırtlamıştır. Bazaltik kayaçlar, yaygın olarak porfirik, mikrolitik porfirik, nadiren intergranüler ve kümülofirik dokular göstermekte olup, plajiyoklas (An_{40-91}), klinopiroksen ($Wo_{28-52} En_{31-46} Fs_{11-26}$), Fe-Ti oksit ve olivin (Fe_{49-68}) içermektedir. Trakiandezitik kayaçlar, genel olarak trakitik dokulu olup, plajiyoklas (An_{25-53}), sanidin ($An_{0.53-1.59}$) hornblend ($Mg^{\#} = 61-62$), biyotit ($Mg^{\#} = 51-53$), Fe-Ti oksit ve apatit içermektedir. İncelenen volkanitler, genel olarak hafif derecede alkali ve orta-yüksek-K'lu karaktere sahiptirler. Volkanitlerin gelişiminde bazaltik kayaçlarda, klinopiroksen+Fe-Ti oksit, trakiandezitik kayaçlarda hornblend + plajiyoklas + Fe-Ti oksit + apatit fraksiyonlaşmasının etkili olduğuna işaret etmektedir. Volkanitlerin iz element dağılımlarında; BİLE zenginleşmesi, YÇAE bakımından fakirleşmesi ve negatif Nb ve Ta anomalisi, yitim bileşeni ve/veya kabuk asimilasyonuna işaret etmektedir. Kondrite normalize edilmiş nadir toprak element dağılımlarında, volkanitler düşük-orta derecede zenginleşmiş desenler sergilemektedir. Bazaltik ($La_N/Lu_N=3.41-9.59$) ve trakiandezitik ($La_N/Yb_N=7.85-12.36$) kayaçlardaki benzer dağılımlar, bunların aynı/benzer kaynaktan türemiş olabileceklerine işaret etmektedir. Bazaltik örneklerden ($Eu_N/Eu^*=0.83-1.01$) trakiandezitik örneklere ($Eu_N/Eu^*=0.79-0.87$) doğru hafif Eu anomalisinin varlığı plajiyoklas ayrılaşmasını göstermektedir. Ayrıca nadir toprak element dağılımlarındaki kaşık şekilli desenler, volkanitlerin gelişiminde klinopiroksen ve hornblend fraksiyonlaşmasının önemine işaret etmektedir. Volkanitlerinin, yitim zonu metazomatizması ile zenginleşmiş bir manto kaynağından türediği ve çarpışma sonrası volkanitlerin genel özelliklerini yansıttığı ileri sürülmüştür.

Yücel (2013) "Trabzon-Giresun Arasındaki Tersiyer Volkanitlerinin Petrografisi, $^{40}Ar-^{39}Ar$ Jeokronolojisi, Petrokimyası, Sr-Nd-Pb İzotop Jeokimyası ve Petrolojisi" adlı doktora çalışmasında, Trabzon-Giresun arasındaki Tersiyer volkanitlerinin petrolojisini; petrografik, mineral kimyası, $^{40}Ar-^{39}Ar$ jeokronolojisi, tüm-kayaç ve Sr-Nd-Pb izotop jeokimyası verilerini kullanarak irdelemiştir. Hafif alkali karakterli Eosen volkanitlerinin (42.4-44.7 My), bazalt, traki-bazalt ve bazaltik traki-andezit (BTB) ve trakit, traki-andezit (TT) takımlarından, orta alkali karakterli Miyosen volkanitlerini (5.8-6.0 My) ise bazanit-tefrit (BT) takımlarından oluştuğunu ifade etmiştir. Tüm bu kayaç gruplarının; BİLE, Th ve Ce'ca zenginleşmiş, YÇAE'ce fakirleşmiş NOOSB'a normalize iz element dağılımları ile yitim izi gösterdiğini söylemiştir. Eosen yaşlı takımların hafif derecede zenginleşmiş

($La_N/Lu_N=4.65-11.64$) ve Miyosen yaşı takımın ise yüksek oranda zenginleşmiş ($La_N/Lu_N=36.43-69.0$) kondrite normalize NTE dağılımları gösterdiğini belirtmiştir. Eosen takımlarında ($^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ (0.703893-0.704479), ($^{143}Nd/^{144}Nd)_i$ (0.512680-0.512794), $\Delta 7/4Pb$ (10.68-14.69) ve $\Delta 8/4Pb$ (52.53-63.30), Miyosen takımında ise ($^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ (0.705178-0.705362), ($^{143}Nd/^{144}Nd)_i$ (0.512666-0.512689), $\Delta 7/4Pb$ (11.81- 13.53), $\Delta 8/4Pb$ (46.94-52.53) arasında değiştiğini açıklamıştır. İncelenen volkanitlerin; çarpışma sonrası genleşme jeodinamik evrimine sahip olduğunu, yitim akışkan±ergiyikleri ile zenginleşmiş spinel granat(?) içeren litosferik mantodan türeyen ana magmaların karmaşık magmatik süreçlerle farklılaşmış olduğunu vurgulamıştır.

Aslan vd. (2014), Gümüşhane yöresinde andezitik lav akmaları (ve ilişkili tüfler) ve bunları kesen bazaltik dayklar tanımlamıştır. Tüm-kaya K-Ar yaşlandırmasıyla; andezitik lavlarda 37.62 ± 3.33 My (Orta Eosen) ile 30.02 ± 2.84 My (Erken Oligosen), bazaltik dayklarda ise 15.80 ± 1.71 My (Orta Miyosen) elde etmiştir. Petrokimyasal olarak volkanitlerin orta-K'lu kalkalkali karakterli olduğu, ilksel $^{87}Sr/^{86}Sr$ oranlarının (0.70464-0.70494) ve $\epsilon Nd_{(i)}$ değerlerinin (+1.11 ila +3.08) ve Nd-model yaşlarının ise 0.68-1.02 milyar yıl olduğu ve litosferik manto kökenini yansıttığı ileri sürülmüştür.

Temizel (2014) ve Temizel vd. (2014) Bafra (Samsun) yöresinde yer alan Eosen yaşı monzogabroyik sokulum ve volkanik kayaçların petrografik, petrokimyasal ve petrolojik özelliklerini ortaya koymuşlardır. Monzogabroyik sokulumların petrografik, mineral kimyası, tüm-kayaç ve Sr-Nd izotopik verilerinden yararlanarak kökenleri ortaya konulmuştur. Ayrıca sokulumlarda “coeval” mafik ve felsik magma “mixing/mingling” olaylarını yansıtan felsik mikrogranüler anklav içerdiği belirtilerek, dokusal petrografik ve mineral kimyası verilerinden hareketle dengesiz kristallenme koşulları ortaya konulmuştur. Yöredeki volkanitler ise trakibazalt/bazalt, piroklastitler ve tefrit olarak üç gruba ayrılmıştır. Tüm-kaya $^{40}Ar-^{39}Ar$ yaşlandırması 51.3 ila 44.1 My arasında değerler vermiştir. Trakibazalt/bazaltik kayaçlar porfirik, mikrolitik porfirik, intergranuler ve kümülofirik doku göstermekte olup, plajiyoklas (An_{48-91}), klinopiroksen ($Wo_{45-51}En_{33-42}Fs_{11-18}$), sanidin (Or_{58-74}), Fe-Ti oksit ve nadiren olivin (Fo_{67-76}), hornblend ($Mg^{\#} = 0.58-0.87$) ve apatit içerirler. Tefritik kayaçlar mikrolitik porfirik doku göstermekte olup, plajiyoklas (An_{71-94}), klinopiroksen ($Wo_{44-53}En_{26-43}Fs_{8-24}$), analsim, biyotit, apatit ve Fe-Ti oksit içerirler. Bazik dayklar ise intergranuler ve doleritik doku göstermekte olup, plajiyoklas (An_{37-91}), klinopiroksen ($Wo_{46-52}En_{26-39}Fs_{12-22}$) ve Fe-Ti oksit içerirler. Volkanitlerin genel olarak hafif derecede alkali ve yüksek-K'lu kalkalkali karakterli,

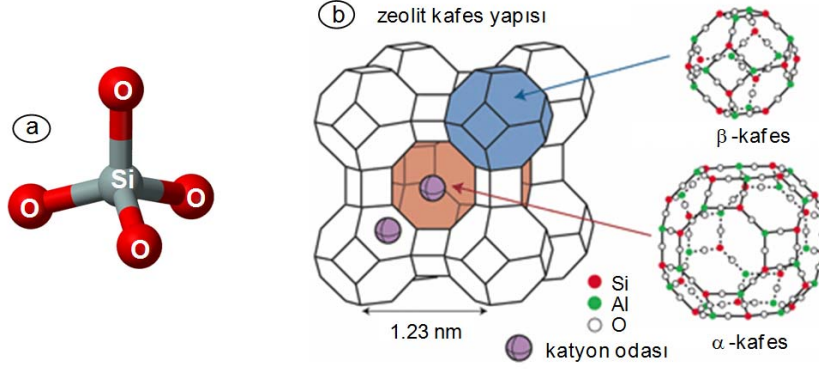
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oranları (0.7042-0.7051) ve ϵNd değerlerine (+0.20 ila +3.32) sahip olduğu, yiten kabuk malzemesinin karışmasıyla zenginleşmiş bir manto kaynağına işaret ettiği ileri sürülmüştür.

1.4.2. Zeolitler

Zeolit, ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt tarafından tanımlanmış ve Svappavari Bakır Madeni'nden (İsveç) toplanmıştır. Yunanca, "kaynayan taş" anlamına gelen "zein" (kaynayan) ve "lithos" (taş) kelimelerinin birleşiminden türetilmiş olup, ısıtıldıkları zaman yapılarındaki suyu çıkarırken köpürmeleri nedeniyle bu isim verilmiştir (Mumpton, 1978; Gottardi, 1978; Gottardi and Galli, 1985; Tschernich, 1992).

Zeolitler; alkali (Na, K, Li, Cs) ve toprak alkali (Ca, Sr, Ba ve Mg) kanyonlar içeren, $[\text{SiO}_4]$ veya $[\text{AlO}_4]$ tetraederleri ile birbirine bağlanan üç açılı bir kafes yapısı ve köşelerindeki oksijen atomlarının ortak kullanılmasıyla kafes ve boşlukları oluşan, sulu alüminosilikat bileşiminde bir tektosilikat (çerçeve silikat) mineral grubudur (Tschernich, 1992; Coombs vd., 1998). $[\text{SiO}_4]$ veya $[\text{AlO}_4]$ dörtyüzlüsü, zeolit kristalinin en küçük yapı birimi olan birincil yapı birimidir (Şekil 1.3a). İki birincil yapı birimi birleşerek ikincil yapı birimlerini oluşturur. Bu yapı birimlerinin (dörtyüzlülerin) uzayda farklı şekillerde birleşmesi ile zeolitin kanal ve boşluklarını oluşturan kristal yapısı meydana gelir (Dryer, 1988). Bazı durumlarda Si^{+4} , Al^{+3} 'ün yerine geçebilir ve bir yük eksikliği meydana gelir. Yük eksikliği zeolitin yapısındaki kanal ve boşluklara giren alkali ve toprak alkali kanyonlarla dengelenir (Yücel ve Çulfaz, 1984). Zeolitlerin kafes yapısı ve boyutları, kristal yapılarına ve içerdikleri kanyonlara bağlıdır. Kristal yapı, Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla birbirine bağlanan gözeneklerden oluşur (Şekil 1.3b). Bu kafes yapısı, 3-10 Å arasında değişen kanal ve boşluklar içerir (Gottardi, 1978; Coombs vd., 1998). Bu kanal ve boşluklar H_2O molekülleri ve değişebilir kanyonlar ile doludur. Bu kanallar değişebilir kanyonların geçişine izin verecek büyüklüktedir. Yapıda dehidratasyon, çoğunlukla 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelir ve büyük ölçüde geri dönüşümlüdür (Coombs vd., 1998). Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. İyon değişim kapasitesi, zeolitlerin en önemli özelliği olup, bu nedenle moleküler elek olarak kullanılmaktadırlar. İyon değişim kapasitesi çoğunlukla 100°C

civarında, zeolitik suyun (yapısal suyun) yapıdan kaybolması ise yaklaşık 250°C'de gerçekleşir ve oda sıcaklığında yeniden suyu absorbe edebilirler (Gottardi ve Galli, 1985).



Şekil 1.3. a) Zeolitlerin birincil yapı birimi olan tetraeder [SiO₄] yapısı. b) Birincil yapı birimlerinin birleşmesi ile oluşan zeolit kafes yapısı (URL-1)

Zeolitlerde yapıdaki kanallarda bulunan su molekülleri, hem yapıya hem de diğer katyonlara zayıf bağlarla bağlanmış olup, bağlara zarar vermeksizin yapıya girip-çıkma özelliğine sahiptirler. Zeolit türleri içindeki kanal sistemleri, tetraeder zincirlerinin değişik şekillerde bağlanması ile gösterilir. Kanallar ne kadar büyük olursa o kadar büyük katyonlar kanallara girebilmektedir. Sekiz ve oniki zincirli kanallar yeterince büyük olduğundan, organik moleküller de bu kanallara kolayca girebilmektedir. Kanalları kapatan çok sayıda katyonun bulunması, kanal genişliği için tek parametre olmayıp, iyonik veya moleküler difüzyon su içeriğinden de etkilenebilir. Bu nedenle, düşük katyon ihtiva eden zeolitlerde katyonların kolayca hareket etmesi ve katyon değiştirme kapasitesinin su içeriğinin kaybolması ile azalması, su içeriği ile ilişkilendirilir. Tek değerli katyonlar zayıf elektrostatik bağlarla bağlı olduğundan iki veya üç değerli katyonlara göre daha hareketlidirler (Na'un Ca'dan daha hareketli olması gibi). Ca-zeolitler (şabazit, höylandit ve stilbit) daha fazla su absorbe ederler ve su tutma kapasitesi yapıda bulunan K yerine Ca ile ilişkilidir.

Zeolitlerin genel kimyasal formülü $M_xD_y[Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ 'dir. M tek değerli (Na, K), D ise iki değerli (Ca, Mg, Ba, Sr) katyonlardır (Gottardi, 1978; Passaglia ve Sheppard, 2001). Köşeli parantez içindeki kısım ise tetraeder yapıyı temsil eder ve Si:Al oranı azaldıkça artan negatif yük ile karakteristiktir (Passaglia ve Sheppard, 2001). Zeolitler, $(Ca, Sr, Ba, Na, K)O/Al_2O_3=1$ ve $(Al+Si)/O$ oranının 1:2 olması ile de tipiktirler.

Zeolitler için genel olarak üç farklı sınıflandırma kullanılmaktadır. Bunlardan ikisi kristal yapısını esas alırken, üçüncüsü daha çok tarihsel bir temeli olan aynı gruptaki benzer özellikler (morfoloji gibi) ile zeolitlerin yerleşimine dayanmaktadır. Bir mineralin fiziksel özellikleri (morfoloji gibi) kristal yapısı ile ilişkilidir, dolayısıyla üçüncü sınıflama da zeolitin kristal yapısına dayanmaktadır. Zeolitlerin ilk yapısal sınıflaması Baerlocher vd. (2001) tarafından yapılan kafes yapının topolojisiyle üç harfli bir kodlaması olan farklı kafes yapılarına dayanan adlandırmadır (Armbruster ve Gunter, 2001). Zeolit sınıflamasında ikinci yapısal metod, Breck (1974)'in zeolitleri ikincil yapı birimlerinin geometrisine göre yedi ana grupta irdelediği sınıflamadır (Tablo 1.1). Tetraeder, zeolitlerin birincil yapı birimidir ve geometrik dizilimleri ile ikincil yapı birimleri oluşur. Silikat minerallerinde tetraederler, halka, zincir, yaprak ve çerçeve gibi gruplar halinde düzenlenebilir ve silikat mineralojisinin sınıflamaya yardımcı olabileceği düşünülmüştür (Armbruster ve Gunter, 2001).

Tablo 1.1. İkincil yapı birimlerinin geometrisine dayanan zeolit sınıflaması (Breck, 1974)

Grup 1: tek 4 halkalı	analsim, harmotom, fillipsit, gimsondin, paulingit, lömontit, yugaveralit
Grup 2: tek 6 halkalı	eriyonit, offretit, levynit, sodalit, sulu (T, omega, losod)
Grup 3: çift 4 halkalı	(A, N-A, ZK-4)
Grup 4: çift 6 halkalı	fajazit, şabazit, gimelinit, (X, Y, ZK-5, L)
Grup 5: T_5O_{10}	natrolit, skolösit, mesolit, tomsonit, gonnardit, edingonit
Grup 6: T_8O_{16}	mordenit, dachiardit, ferrierit, epistilbit, bikitait
Grup 7: $T_{10}O_{20}$	höyländit, klinoptilolit, stilbit, brevsterit

Daha geniş kapsamlı olan üçüncü sınıflama, Gottardi ve Galli (1985) tarafından yapılan ve Breck (1974)'in ikincil yapı birimleri sınıflamasına benzerdir ve zeolitlerin nasıl keşfedilip adlandırıldığı gibi tarihsel bilgileri içerir. Jeologlar tarafından yaygın olarak kullanılan bu sınıflama listesi, zeolit grup isimlerinin bir kombinasyonu olup, belirli ikincil yapı birimlerine sahiptir (Tablo 1.2; Armbruster ve Gunter, 2001). Zeolit araştırmalarına yeni başlayan araştırmacılar için bu çoklu sınıflama listeleri karışık ama gereklidir. Her bir liste belli bir araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Yapısal kodlar ve ikincil yapı birimlerini içeren sınıflamalar daha çok kristallograflar ve mineraloglar, Gottardi ve Galli (1985)'nin grup adları sınıflaması daha çok jeologlar ve tanımlayıcı mineraloglar tarafından tercih edilmiştir (Armbruster ve Gunter, 2001). Bu karışıklığı gidermek için Armbruster ve

Gunter (2001), kanalların sayısına, boyutuna ve düzenine dayanan dördüncü bir sınıflama listesi önererek Gottardi ve Galli (1985)'in sınıflamasını biraz değiştirerek yeni sınıflama listesini benimsemişlerdir.

Tablo 1.2. İkincil yapı birimleri ve grup adlarına göre yapılan zeolit sınıflaması (Gottardi ve Gali, 1985)

Lifi zeolitler (T_5O_{10})	natrolit, tetranatrolit, paranatrolit, mesolit, skolösit, tomsonit, edingonit, gonnardit
Tek bağlı - 4 halkalı	analsim, vairakit, viséit, hsianghualit, lömontit, leonhardit, yugaveralite, roggianit
çift bağlı - 4 halkalı	gimsondin, garronit, amisit, gobbinsit, fillipsit, harmotom, merlinoit, mazzit, paulingit
Tek ve çift bağlı 6 halkalılar	gmelinit, şabazit, villhendersonit, levyne, eriyonit, offretit, fajasit
mordenit grubu (T_8O_{16})	mordenit, dachiardit, epistilbit, ferrierit, bikitait,
Höylandit grubu ($T_{10}O_{22}$)	höylandit, klinoptilolit, stilbit, stellerit, barrerit, brevsorit
Yapısı bilinmeyenler	covlesit, goosecreekit, parthéit

Sedimanter kayaçlarda doğal olarak oluşan en yaygın zeolit mineralleri; analsim, höylandit, klinoptilolit, lömontit ve filipsittir; daha az olarak şabazit, eriyonit, mordenit, natrolit, wairekittir (Hay, 1978).

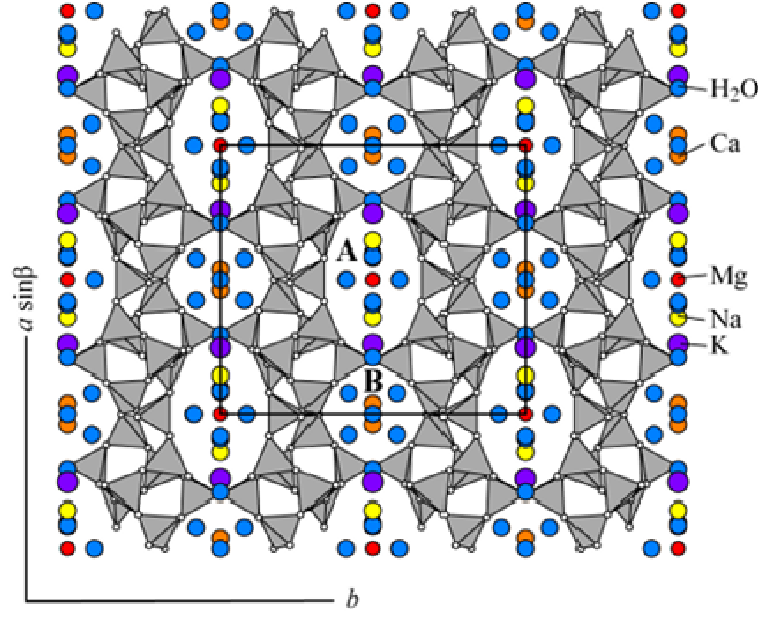
Bilinen 40'tan fazla doğal ve 150'den fazla sentetik zeolit minerali vardır. Doğal zeolit minerallerinin en önemlileri klinoptilolit, höylandit, şabazit, analsim, eriyonit, natrolit, filipsit ve mordenit'tir. İyon değiştirme, su ve gaz tutma özelliklerinden dolayı oldukça geniş kullanım alanları vardır.

Burada incelenen Yazyurdu Formasyonu içindeki tüflerdeki zeolitlenme sonucu baskın olarak oluşan höylandit grubu (höylandit-klinoptilolit=HEU) zeolit minerallerinden sadece klinoptilolit özellikleri ayrıntılı verilmiştir.

Höylandit-Klinoptilolit (HEU): 1822 yılında H.J.Brooke tarafından, İngiliz mineral toplayıcı ve satıcı John Henry Heuland onuruna, mineral adlandırılması yapılmıştır. Hey ve Bannister (1934), höylandit ve klinoptilolit izomorf bir serinin üyeleri olduğunu ortaya koymuş ve sadece "klinoptilolit" olarak kullanılmasının uygun olmadığını ifade etmişlerdir. Yapısal pek çok çalışma, höylandit ve klinoptilolit aynı tetraeder kafes yapıya ve C2/m simetri grubuna dahil olduğunu göstermiştir (Alberti 1972, 1975; Koyama ve Takeuchi, 1977). Klinoptilolit üç farklı kanal sistemi içerir; A kanalı 10 halkalı, B kanalı 8 halkalı ve C kanalı 8 halkalı olup, A ve B kanalları ile dik kesişir. Bu kanallar Na,

Ca, K ve Mg katyonları içerir. Büyük A kanalında Na, daha küçük B kanalında Ca ve C kanalında K bulunur. A kanalındaki Na'a sıklıkla Ca eşlik ederken, B kanalındaki Ca'a genellikle Na eşlik etmez. K ve Na yanyana bulunurlar, fakat K çoğunlukla C kanalının merkezinde yer alır (Şekil 1.4; Armbruster ve Gunter, 2001). Önceki çalışmalarda, kimyasal ve/veya fiziksel parametreler ile höylandit ve klinoptilolit, iki ayrı zeolit grubu olarak tanımlanmıştır. Mason ve Sand (1960) klinoptiloliti (Na+K)/Ca oranıyla tanımlarken; Boles (1972) Si/Al>4 oranı ile tanımlanmıştır. Mumpton (1960) ise klinoptiloliti 450°C'de bir gece boyunca ısıtıldığında yapısının korunması ile tanımlanmıştır. Coombs vd. (1998) höylanditi Si/Al<4, klinoptiloliti ise Si/Al>4 olarak tanımlanmıştır. Çeşitli höylandit-klinoptilolit örnekleri üzerinde yapılan çalışmalar ile üç farklı ısıl davranış ortaya konulmuş ve bu durum Si/Al ve (Na+K)/(Ca+Mg+Sr+Ba) oranları ile korele edilmiştir (Alietti, 1972; Boles 1972; Alietti vd., 1977). Bu tür sonuçlarda bir örneğin ısıl kararlılığının, önemli ölçüde (Na+K)/(Ca+Mg+Sr+Ba) oranı ve daha az olarak da Si/Al oranı ile artış gösterdiği ortaya konulmuştur (Shepard ve Starkey, 1964, 1966; Alietti vd., 1975). Büyük höylandit kristalleri baskın olarak Ca katyonu ve düşük silis içeriğine sahiptir. Silisce zengin höylandit (=klinoptilolit) ise yaygın olarak K veya Na katyonu içerir. Sr ve Mg az miktarda mevcut olup, nadiren baskın katyon olarak bulunurlar. Ba az miktarda bulunurken, su içeriği ise oldukça geniş bir aralıkta değişir. Silisce zengin höylandit (=klinoptilolit), yaygın olarak volkanik tüflerde yüzey sıcaklıklarında, tuzlu alkali göllerde ve derin deniz çökellerinde filipsitin alterasyonu ile kristallenir (Tschernich, 1992). Gottardi ve Galli (1985) höylanditin baskın katyon olarak Ca içerdiğini, klinoptilolitin ise Na ve K, az miktarda Ca içerdiğini belirtmiştir. Bazı araştırmacılar (Alietti vd., 1977; Broxton vd., 1987), silisce zengin tür olan klinoptiloliti, Ca>(Na+K) ile tanımlanmıştır. Klinoptilolitin katyon seçiciliği, Cs>Rb>K>NH₄>Ba>Sr>Na>Ca>Fe>Al>Mg>Li şeklinde verilmiştir (Flanigen ve Mumpton, 1977; Özkırım ve Yörükoğulları, 2005).

Gottardi ve Galli (1985)'e göre höylanditin kimyasal formülü (Na, K)Ca₄[Al₉Si₂₇O₇₂], klinoptilolitin ise (Na, K)₆[Al₆Si₃₀O₇₂] şeklindedir. Hem höylandit hem de klinoptilolit baskın katyon içeriğine göre birkaç gruba ayrılmaktadır. Klinoptilolit; K-klinoptilolit, Na-klinoptilolit ve Ca-klinoptilolit olmak üzere üç tür seri içerir.



Şekil 1.4. Na-klinoptilolitin kristal yapısı (Agoura, Kaliforniya; Koyama ve Takéuchi, 1977). Klinoptilolit, birim hücre başına 4-7 arası kation içerir (Deer vd., 2004)

1.4.2.1. Zeolitlerin Oluşum Koşulları

Zeolitlenmenin olabilmesi için, sıcaklık, basınç, pH, zaman, kation konsantrasyonu, ana kayacın bileşimi (camsı bileşenlerin bolluğu), silis aktivitesi, tuzluluk, yüksek porozite ve permeabilite gibi çeşitli parametrelerin uygun hidrojeolojik ortamlarda uygun şartlarda kontrol edilmesi gerekir. Bu parametreler aşağıda kısaca irdelenmiştir.

1.4.2.1.1. Zeolit Oluşum Reaksiyonları

Zeolitler, volkanik içerikli malzemelerden, camlardan, alüminosilikat jellerinden ve diğer alüminosilikat minerallerinden (zeolit, kil mineralleri, feldispat ve feldispatoyit gibi) oluşabilirler. Volkanik cam, zeolitin ana malzemesini ihtiva eder. Volkanik cam zeolit oluşturmak için ortaç bir evrede, jel gibi bir malzemede, çözünme-çökme yöntemi ile reaksiyona girer (Noh ve Boles, 1989). Zeolitler, geniş bir sıcaklık aralığında sulu bir ortamda, birçok zeolit türü ise düşük basınç altında kristallenir. Yüksek basıncın, zeolit türlerinin kristallenmesi üzerindeki etkisinin az olduğu ve zeolitin yapısının çöktüğü bilinmektedir (Tschernich, 1992).

1.4.2.1.2. Su Kimyasının Rolü

Zeolitler ve kil mineralleri aynı alüminosilikat jellerinden kristallenebilir. Zeolit veya kil mineralinin oluşması H^+ , alkali ve toprak alkali iyonlar, H_4SiO_4 ve $Al(OH_4)$ aktivitelerine bağlıdır. Zeolit oluşumundaki en önemli şart yüksek $(Na+K+Ca^{+2})/H^+$ oranıdır. Bu nedenle, zeolitler alkali ortamlarda oluşurlar. Yüksek konsantrasyonlu saf zeolitler, tuzlu ve yüksek alkali göllerdeki (pH=9.5-10) vitrik kül çökellerinin alterasyonundan meydana gelirler. Zeolit oluşumu pH>9 olduğunda daha hızlıdır. Reaksiyon oranlarındaki bu artış, pH>9 olduğu durumlarda SiO_2 ve Al'un çözünürlüğünün artması ile ilişkilendirilir (Taylor ve Surdam, 1981). Su aktivitesi, zeolit duraylılığını belirlemede oldukça önemli rol oynar. Çünkü suyun kimyasal aktivitesi çözünen her bir maddenin varlığı ile azalır. Tuzluluktaki artış dehidrasyon reaksiyonlarının sıcaklığını düşürebilir. Dolayısıyla, düşük sıcaklıklarda az sulu zeolitler (lömونتit, analsim ve wairakit) duraylı olurlar (Hay, 1966).

1.4.2.1.3. Sıcaklığın Rolü

Sıcaklık hem reaksiyon oranları hem de zeolit türleri üzerindeki en etkili ana parametredir. Reaksiyon oranları yüksek sıcaklıklarda artar ve zeolit türleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklılık gösterirler. Az su içeren zeolitler (lömونتit, analsim ve wairakit) yüksek sıcaklıklarda sulu zeolitlerden (klinoptilolit, şabazit ve filipsit) daha duraylıdır (Hay ve Sheppard, 2001).

1.4.2.1.4. Basıncın Rolü

Yüksek basınçlar, az su içeren zeolitlerin oluşmasına olanak verir. Bu nedenle, kayadaki düşey basınç-sıcaklık gradyanı ile yüzeyden sulu zeolitlerden derinde susuz zeolitlere doğru, düşey yönde bir zeolit zonlanmasının olması beklenir. $P_{yük}$ için $P_{(H_2O)}$ 'nin ilişkisi, gömülü diyajenezin en derin bölgelerindeki zeolit mineralojisi ve mineral birlikteliklerine karar vermede önemli bir faktördür (Coombs vd., 1959). $P_{(H_2O)}$ aynı zamanda permeabilite ile ilişkilidir. Lömونتit derinlerdeki geçirgen yataklarda hidrostatik

$P_{(H_2O)}$ altında ve höylandit ise nispeten geçirimsiz yataklarda yakın litostatik $P_{(H_2O)}$ 'da oluşabilir (Hay ve Sheppard, 2001).

1.4.2.1.5. Reaksiyon Oranları

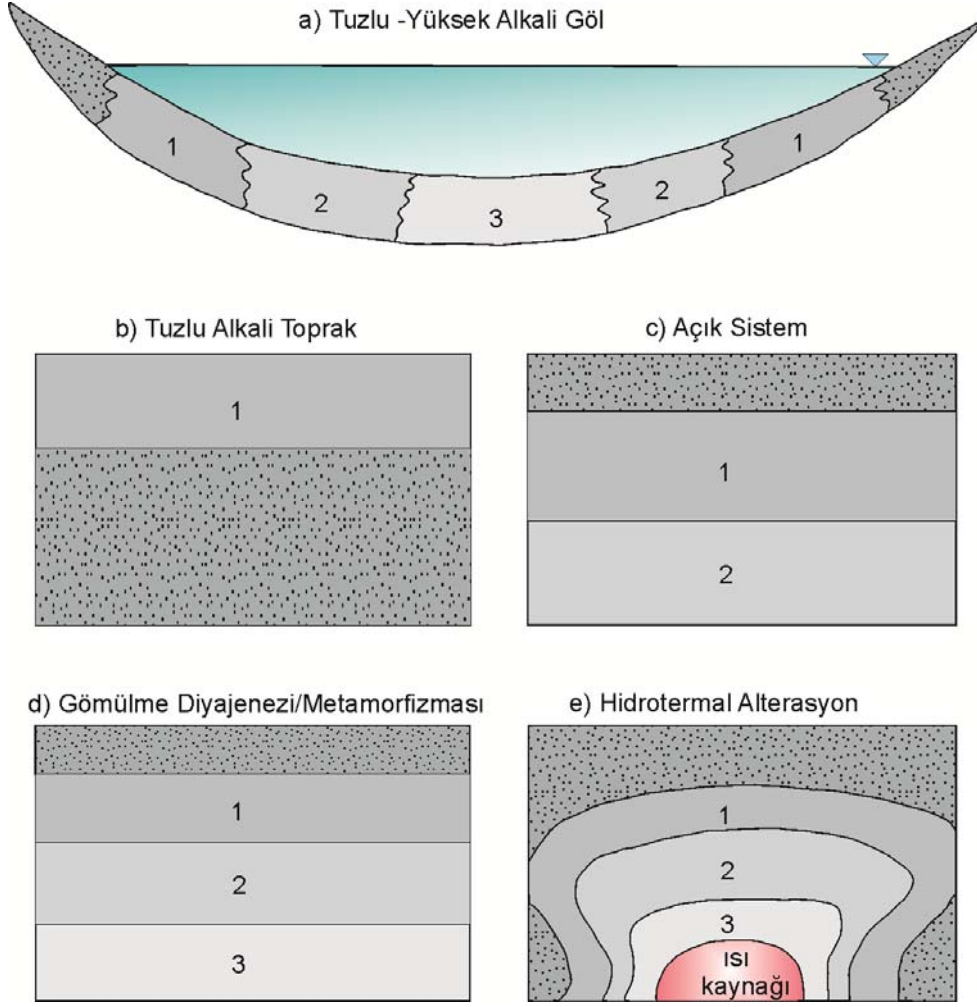
Zeolitlerin reaksiyon oranlarını etkileyen temel faktörler; camın yapısı, H_2O varlığı, kayacın permeabilitesi ve gözenekliliği, kimyasal ortam ve sıcaklıktır. Zeolitler, camsı malzemedan hızla oluşur ve camın reaksiyon oranı silis içeriği ile ters orantılıdır. Alkalice zengin düşük silisyumlu camlar, yaygın olan en aktif doğal malzemedir (Hay ve Sheppard, 2001).

1.4.2.2. Zeolitlerin Oluşum Ortamları

Volkanik olaylarla taşınan ve çökelen/biriken kalın piroklastik malzeme büyük miktarlarda camsı kül içerir. Kül içerisindeki camsı malzeme, farklı süreçlerle, tuzlu-alkali göllere, toprak yüzeyine ve derin deniz ortamına düşmesine bağlı olarak düşük sıcaklıklarda (4-40°C; Tschernich, 1992) ve gömülme diyajenezi/metamorfizması ve hidrotermal alterasyona bağlı olarak ise yüksek sıcaklıklarda (40-250°C; Tschernich, 1992) zeolit minerallerine dönüşür. Hay ve Sheppard (2001) tefrada oluşan zeolit zonlanmasını; 1) tuzlu-alkali göller, 2) toprak ve yüzey şartları; 3) derin deniz çökelleri, 4) düşük sıcaklık açık-kapalı sistem alterasyonu, 5) gömülme diyajenezi/metamorfizması ve 6) hidrotermal alterasyon olmak üzere farklı hidrojeolojik ortamlarda incelemiştir.

1.4.2.2.1. Tuzlu-Alkali Göller

Kurak veya yarı-kurak kapalı havzalardaki tuzlu-alkali (sodyum ve potasyum içeren) göllerde volkanik küller, binlerce yıllık süreçte zeolitlere dönüşürler (Taylor ve Surdam, 1981). Bu tür kapalı hidrolojik ortamlardaki oluşumlar evaporitleşme ile oluşur. Alkali-tuzlu göllerde volkanik küldeki camın alterasyonu ile oluşan zeolitler, gölün kenarından merkezine doğru, göl suyunun pH'ını ve bileşimini yansıtan bir zonlanma gösterir (Şekil 1.5a).



Şekil 1.5. Farklı ortamlarda tefra çökellerinden itibaren zeolit oluşumunu gösteren şematik enine kesitler (Hay ve Sheppard, 2001). Noktalı alan taze cam (tefra), (1) alkalice zengin zeolit zonu (höylandit-klinoptilolit), (2) analsimli zon ve (3) K-feldispat zonu

Gölün kenarına yakın kısımlarda, tuzluluğun en az olduğu yerde cam ve kil bulunur. Göl suyunun tuzluluğunun artması ve $\text{pH}=8.5$ olmasıyla, fillipsit, silisce zengin höylandit (=klinoptilolit), eriyonit ve şabazit oluşur (Surdam ve Sheppard, 1978). Gölün merkezinde, tuzluluğun çok yüksek ve $\text{pH}=9-10$ olduğu kısımlarda analsim, K-feldispat, trona ve bor mineralleri oluşur. Tuzlu-alkali göllerdeki çözeltiler; sodyum, potasyum, bikarbonat-karbonat, klorit ve sülfite zengin olup, kalsiyum ve magnezyumca fakirdirler (Taylor ve Surdam, 1981). Göldeki zeolit oluşumu Na/K ve Si/Al oranları ile kontrol edilir (Mariner ve Surdam, 1970; Hawkins, 1981). Riyolitik cam ile reaksiyona giren tuzlu-alkali sular, alkali alüminosilikat jelden fillipsit kristalleri oluşturur. Analsim daha yüksek pH 'da, fillipsit, eriyonit, şabazit veya silisce zengin höylanditten oluşur (Taylor ve Surdam, 1981).

Sodyum -potasyumca zengin fillipsit ve eriyonit tuzlu-alkali göllerdeki en yaygın zeolit mineralleridir. Analsim, sodyumca zengin şabazit, sodyum-potasyum-silisce zengin höylandit (=klinoptilolit) ve mordenit yaygın olarak bulunurken, ferrit, merlionit ve harmonit ise nadiren bulunur. En sık rastlanan ve yaygın olarak gözlenen zeolit oluşum ortamlarıdır. Ayrıca, göreceli olarak en büyük saf konsantrasyonlu doğal zeolitler de bu ortamlarda bulunur. Silisik vitrik külden oluşan en yaygın zeolit mineralleri, fillipsit, klinoptilolit ve eriyonit, daha az yaygın olarak mordenit ve şabazit, merlionit ise nadiren görülür. Klinoptilolit, fillipsit, eriyonit şabazit ve analsimin hemen hemen tek mineralli yatakları ABD'nin batısındaki Pleyistosen göl çökellerinde oluşmuştur (Sheppard ve Gude, 1968, 1969, 1973; Gude ve Sheppard, 1988). Tuzlu göl çökellerindeki mineral zonlanması; a) camın ve/veya simektit dış zonunun gözenekteki akışkan tarafından nispeten çözülmesi, b) tuzluluğun ve pH'nin yükselmesi ile ilişkili fillipsit, klinoptilolit, eriyonit gibi zeolit zonlarının oluşması, c) daha yüksek tuzlulukta analsimli bir zonun oluşması, d) tuzluluğun en yüksek olduğu, genellikle havzanın (gölün) en derin kısmı K-feldispatın gelişimi ile ifade edilebilir (Sheppard ve Gude, 1973). Tuzlu-alkali göl ortamlarında tuzluluk gölün kenar kısımlarından iç kısımlarına doğru artar (Sheppard ve Gude, 1968; Hay, 1978). Volkanik malzemenin varlığına dair kanıt genellikle bulunmaz ve analsim için ilksel malzeme büyük olasılıkla simektittir. Modern bir örnek olarak, Willcox Playa (Arizona, ABD)'nin sığ derinliklerinde kaolinitten itibaren analsimin oluştuğu tespit edilmiştir (Pipkin, 1964).

1.4.2.2.2. Toprak ve Yüzey Şartları

Meteorik veya yüzey sularının, kalın volkanik küllerin veya piroklastik çökellerin yüzeyinden aşağıya doğru hareket etmesi ile toprak yüzeylerinde, tatlı su göllerinde ve sığ deniz ortamlarında zeolitler oluşabilmektedir (Tschernich, 1992). 500 m'nin altında kalınlığa sahip riyolitik veya andezitik bileşimli silisce zengin volkanik kül çökellerinde zeolit minerallerinin gelişmediği, ancak onlarca km kalınlıktaki kül çökellerinin %90'a kadar silisce zengin höylandit (=klinoptilolit) içerdiği bilinmektedir (Hay ve Sheppard, 1977; Hay, 1978). Altere volkanik tüflerdeki zeolit türlerinin varlığı külün bileşimi tarafından kontrol edilmektedir. Riyolitik veya andezitik silisce zengin tüflerde, höylandit (=klinoptilolit) ve mordenit başlıca oluşan zeolit mineralleri iken, fillipsit, analsim ve K-feldispat derinlerde iz miktarda oluşan zeolit mineralleridir. Trakitik tüflerden ise şabazit

ve fillipsit oluşur (Capaldi vd., 1971). Bazaltik düşük silisli tüflerden fillipsit, natrolit, gonnardit, analsim ve şabazit, nadiren de fajasit ve gimsondin oluşur (Iijima ve Harada, 1969). Volkanik kül ve piroklastik çökeller üzerinde, meteorik suların aşağıya doğru hareketi düşey bir zonlanma (Şekil 1.5b) oluşturur (Hay, 1978). Yüzey sularının tüfler ile reaksiyonu neticesinde oluşan hidrojen iyonları ortamın pH'ını yükseltir ve sodyum, potasyum ve silisyumca zengin çözelti aşağıya doğru hareket eder. Volkanik camın büyük bir kısmı kil minerallerine dönüşür. Ortamın pH değeri 9.5 olduğunda volkanik camın hızlı bir şekilde çözülmesiyle çok sayıda erime boşlukları oluşur ve bu durum çoğunlukla silisce zengin höylandit oluşumu takip edilir. Zeolitli tuf seviyesinin daha derinlerinde öncelikle analsim ve daha az miktarda ise K-feldispat oluşur (Hay, 1963; Hay ve Sheppard, 2001).

Zeolitler, yüksek alkali topraklarda, hem camdan hem de kristalli alüminyum silikat malzemedan oluşabilir. Sodyum karbonat-bikarbonatın konsantrasyonuna bağlı ve evaporitleşme ile $pH \geq 9.5$ olması durumunda toprak yüzeyine yakın kısımlarda yüksek içerikli otojenik zeolitler oluşur. Volkanik kül içeren topraklarda oluşan zeolitler, analsim, fillipsit, şabazit, natrolit, analsim ve davsonittir ($NaAl(OH)_2CO_3$) (Hay, 1976, 1980). Otojenik analsim, tuzlu ve yüksek alkali topraklarda yaygın bir zeolittir. Ayrıca, toprakta kil minerallerinin varlığı da bilinmektedir. San Joaquin Vadi'sinde (Güney Kaliforniya), montmorillonitin analsim ve muhtemelen illit oluşumu için tepkimeye girdiği bilinmektedir (Balzar ve Whittig, 1968). Bogoria Gölü (Kuzey Kenya'da tuzlu ve yüksek alkali içerikli göl) kenarındaki topraklarda bulunan kil minerallerinden itibaren analsim, illit ve az miktarda natrolit oluşumu tanımlanmıştır (Renaut, 1993).

1.4.2.2.3. Derin Deniz Çökelleri

Zeolitler, derin deniz çökellerinde düşük sıcaklıklarda oluşurlar (Hay, 1978; Iijima, 1980). Güncel okyanusal havzalardaki zeolitler hakkındaki birçok bilgi, 1968-1975 yılları arasında Derin Deniz Sondaj Projesi'nden (DSDP), 1976-1999 yılları arasında Okyanus Sondaj Programından elde edilmiştir (Kastner ve Stonecipher, 1978; Iijima, 1978; Boles ve Wise, 1978). Fillipsit ve silisce zengin höylandit (=klinoptilolit) derin deniz çökellerindeki en yaygın zeolit mineralleridir (Boles, 1977; Kastner, 1979). Bu çökellerin kalınlığı 100 m'den 600 m kalınlığa ulaşabilir. İnce taneli volkanik külden itibaren derin denizde oluşan zeolitlerin çoğu biyolojik radyolaryaca zengin fosil zonu ile deniz suyu arasındaki reaksiyondan oluşur (Boles, 1977). Silisce zengin fosil ile deniz suyu arasındaki reaksiyon,

suyun pH'ını ve silis içeriğini artırır. Gözenek suyundaki düşük silis içeriğinden dolayı silisyumca zengin höylanditin yerine ilk önce fillipsit oluşur. Fillipsitin kristallenmesi bu düşük sıcaklık ortamlarında yaklaşık 150.000 yıl ile 10 milyon yıl arasında sürer (Boles, 1977). Fillipsit, biyojenik silis ve su arasındaki milyonlarca yıllık reaksiyon, silisce zengin höylanditi oluşturur. Silisce zengin höylandit kristalleri 0.04 mm uzunluğunda ve sodyum ve potasyumca zengindir (Boles, 1977). Derin deniz çökellerinden oluşan fillipsitin Si/Al oranının 2.3-2.8 arasında ve K'un başlıca değişebilir katyon olduğu ifade edilmiştir (Sheppard vd., 1970). Derin deniz çökellerindeki klinoptilolitin Si/Al oranının ise 4.5-5.0 (Stonecipher, 1978) arasında ve değişebilir katyonlarının K>Na>Ca olduğu belirtilmiştir.

Analsim ise daha az bollukta bulunur ki, analsim oluşumu için fillipsit ve höylandit için ek olarak yaklaşık 100 milyon yıllık daha fazla bir süreç gerekirken, bu süreç K-feldispat oluşumu için daha fazladır (Boles, 1977). Derin deniz çökellerinde tanımlanan diğer zeolit mineralleri ise harmotim, mordenit, eriyonit, şabazit, gmelinit, tomsonit, natrolit, lömontit, wairekit ve merlinoitdir (Vitali vd., 1995).

1.4.2.2.4. Düşük Sıcaklık Açık-Kapalı Sistem Tefra Alterasyonu

a) Açık Sistem Tefra Alterasyonu: Bu sistemler, su tablası ile ilişkili olarak tefra bileşimine bağlı olarak gelişirler. Vadoz zon içerisinde 8-10 m kalınlığa sahip alkali ve düşük silisli tefra çökellerinin zeolit ve kil minerallerine veya palagonite dönüşebileceği ifade edilmiştir. Bu tür sistemlerde hidroliz, meteorik suyun aşağıya doğru sızması ile gerçekleşir (Şekil 1.5c). Fillipsit ve şabazit, alkali ve düşük silisli tefralarda oluşan en yaygın zeolit mineralleridir (Hay, 1963). Oregon'daki (ABD) Eosen-Erken Miyosen yaşlı John Day Formasyonu, silisik tefranın açık sistem alterasyonuna iyi bir örnektir. Bu formasyon yaklaşık 600-900 m kalınlıkta olup, büyük ölçüde simektitik tüfsü kıltaşı ve silisik tüfden oluşmaktadır. 450 m kalınlığında olan üst zon taze cam veya simektit ve opale dönüşmüş altere camdan, 450 m kalınlığa sahip olan alt zon ise klinoptilolit, simektit ve daha az olarak da seladonit ve K-feldispat içermektedir. Üst zon ve alt zon arasındaki geçişin genellikle keskin olduğu ve camın bir zon boyunca çözünmesinin 2-20 mm kalınlıkta gerçekleştiği belirtilmiştir (Hay, 1963).

b) Kapalı Sistem Tefra Alterasyonu: Derin deniz tabanındaki ince taneli sedimanlar, simektit (\pm opal-CT) oluşumu için silisik kül seviyelerinin hidrolizine neden olan kapalı sistemleri oluşturur ve bu olay zeolit kristallenmesi ile takip edilir. Permeabilitenin düşük

ve gözenek sıvılarının statik olması yerel ısı kaynaklarında akışkan hareketine neden olurlar. Gözenek sıvılarının kimyası, tefra zonlarında camın alterasyonunda önemli farklılıklara neden olabilir (Hay ve Sheppard, 2001). Miyosen yaşlı Chalk Hills Formasyonu'nda (Idaho güneybatısı, ABD) ekonomik klinoptilolit yataklarının kapalı sistemde olduğu bilinmektedir (Sheppard, 1991). Göl suyu kimyası ve diyajenetik alterasyon arasındaki ilişkiden dolayı, bu ortamlarda zeolit alterasyonu önemlidir. Searles Gölü'nden (Kaliforniya, ABD) alınan kül örneğinin kapalı sistemde farklı davranışlar sergilediği, gölün en alt kısmının (541.6-693.4 m derinlikte) ortaç bir tuzlulukta olduğu ve alkalinitesinin yüksek olduğu ortaya konulmuştur (Hay ve Guldman 1987). Göl içerisinde çamurtaşı, az miktarda kumtaşı ve anhidrit ile riyolitik kül tabakaları bulunmaktadır. Kül tabakaları tane boyutuna bağlı olarak çeşitli derecelerde altere olup, ince taneli kül tabakaları simektitik bentonit ile az miktarda (%5) klinoptilolit ve opale dönüşmüşlerdir. Kapalı bir sistem içinde ilk olarak simektit oluşur, ancak klinoptilolit ve opal içeriği karşılaştırıldığında, bu miktar (%5) kapalı bir sistem içindeki riyolitik parçalar için çok düşüktür. Kül tefrasının simektite alterasyonunda, alkali ve Mg kazancı, SiO₂ kaybı için difüzyon ve/veya adveksiyonun etkisi kabul edilebilir. Ayrıca pH=7-9 arasında ve tuzluluğun ortaç olduğu bir göl ortamında depolanan kül tefrasından, simektit, klinoptilolit, opal-CT ve az miktarda fillipsit, eriyonit, mordenit ve K-feldispat oluşur (Hay ve Guldman, 1987; Hay ve Sheppard, 2001).

1.4.2.2.5. Gömülme Diyajenezi /Metamorfizması

Gömülme diyajenezi (veya gömülme metamorfizması) ortamlarında zeolitler, kalın sedimanter tabakaların, volkanik kül ve diğer kayaçların bölgesel ölçekte gömülmesi ile derinliğe bağlı olarak bir sıcaklık artışına maruz kalması sonucunda oluşurlar. Ana kayaçtaki cam ve mineraller, metamorfizma ile yeni sıcaklık ve basınç şartlarında daha duraylı farklı minerallere dönüşler ve bu süreç gömülme metamorfizması olarak adlandırılır. Metamorfizmayı kontrol eden ana faktör gömülme derinliği olup, sıcaklık artışı sulu minerallerde bir azalmaya neden olur. Zeolitler, yüksek sıcaklıklarda duraysız olur ve daha duraylı olan feldispat, prehnit, pumpellyit ve aktinolite dönüşürler. Zeolitlerin büyük bir kısmı volkanoklastik çökellerin gömülme diyajeneziyle düşey zonda sıcaklığa ve derinliğine bağlı olarak oluşurlar (Şekil 1.5d). İlk defa Coombs (1954) tarafından Yeni Zelanda'nın güney bölgesinde, 3-12 km arasında bir kalınlığa sahip olan tüflerdeki riyolitik

camda ve sedimanter kayaçlarda gömülü metamorfizma ile derinliğin artmasına bağlı olarak oluşmuş zeolitler ve mineral zonlanması tespit edilmiştir. Yaklaşık 2 km'lik kısımda altere olmamış taze cam bulunurken zeolit fasiyesi sırasıyla; silisce zengin höylandit (mordenit-kuvars) > analsim-höylandit > wairakit > lömontit-albit-pumpellyit ve daha derinlerde yeşilist fasiyesi şeklindedir (Coombs vd., 1959). Senozoyik yaşlı silisik volkanoklastik denizel tabakalarda (Japonya'nın Green Tüf Bölgesi'nde) zeolit oluşumu; taze cam, klinoptilolit-mordenit, analsim ve albit olmak üzere 4 zonda tanımlanmıştır. Zonlanmanın başlıca sıcaklık tarafından kontrol edildiği, daha sonraki çalışmalarda ise su kimyasının da etkili olduğu belirtilmiştir. Camın yaklaşık 41-55°C'de klinoptilolite ve/veya mordenite, klinoptilolit ve mordenitin yaklaşık 84-91°C'de analsime (Zon III) ve analsimin 120-124°C'de albite (Zon IV) dönüştüğü ortaya konulmuştur (Iijima, 1988). Gömülme diyajenezinin üst zonları mineralojik olarak açık hidrolojik sistemlere benzerdir.

1.4.2.2.6. Hidrotermal Alterasyon

Kayaçlardaki kırık ve çatlaklar, kaplıca ve gayzerlerin, aktif hidrotermal suların yüzeydeki çıkış noktalarıdır. Zeolitler, kaplıca bölgelerinin altındaki hidrotermal akışkanların etkisiyle oluşabilir. Bu tip zeolitler, yaygın olarak jeotermal gradyan ile aktif geotermal bölgelerde volkanizma ve/veya magmatik intrüzyonlarla ilişkilidir (Şekil 1.5e). Zeolitler ve mineral birliktelikleri, sıcaklığa bağlı olarak zonlanma gösterir fakat yüksek gradyanlarda zonlanmanın iyi tanımlanamadığı ifade edilmiştir. İzlanda'da, <150°C/km' deki mineral zonlanmasının >200°C/km'den daha iyi tanımlandığı kaydedilmiştir (Kristmannsdóttir ve Tómasson, 1978). Mineral birlikteliklerinin farklı ısısal bölgeler, ana kayaçtaki farklılıklar, sıcaklık ve akışkan kimyası ile değişmekte olup, hidrotermal kristallenme sıcaklığının, gömülme diyajenezinden önemli ölçüde farklı olabileceği bilinmektedir. Mordenitin oluşum sıcaklığı, Wairakei Jeotermal Bölgesi'nde (Yeni Zelanda) 150-230°C iken Neojen Green Tüf Bölgesi'ndeki (Japonya) gömülme diyajenezinde 40-90°C'dir (Iijima, 1988). Bu sıcaklık farklılıkları, gözenek akışkanları ve kaynak bileşimlerindeki farklılıklar ve kinetik faktörlerden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Bazaltik tefranın hidrotermal alterasyonundaki mineral birlikteliği; simektit, fillipsit, analsim, tobermor ve az miktarda opal, şabazit ve ksonotlit şeklindedir (Jakobsson ve Moore, 1986). Zeolit ve kil minerallerinin, Green Tüf Bölgesi'nde (Japonya) polimetalik sülfid çökellerindeki Kuroko (black smoker) ile ilişkili olduğu bildirilmiştir

(Iijima, 1974; Utada, 1988). Utada (1980) hidrotermal alterasyonu sıcaklığa ve çözeltilerdeki iyon aktivitesine göre; alkali, ortaç ve asidik olmak üzere üçe ayırmıştır.

1.4.2.3. Dünya'daki Zeolit ve Tüflerin Zeolitleşmesi ile İlgili Önceki Çalışmalar

Cronstedt (1756), ilk zeolit minerallerini bazaltların gözeneklerinde ve boşluklarında tanımlamıştır.

Dana (1898), zeolitleri sulu silikat ailesi olarak tanımlayarak bileşimlerinin, oluşum koşullarının ve oluşum şartlarının tanımlanmalarında yakından ilişkili olduğunu belirtmiştir. Zeolitlerin, alüminyum silikat bileşiminde olduğunu, başlıca sodyum ve kalsiyum, nadiren de baryum ve stronyum içerdiğini ifade etmiştir (Tschernich, 1992'den).

Johannsen (1914), Kolarado, Wyoming ve Utah'daki (ABD) Eosen tüflerinde ince taneli zeolitler kaydetmiştir.

Taylor (1930) tarafından analsimin silikat yapısı, ilk zeolit yapısı olarak tanımlanmıştır (Tschernich, 1992'den).

Hey (1930), tüm zeolitlerin sulu alüminosilikat kafes yapısında, alkali ve toprak alkali katyonlar ile gevşekçe bağlı olduğunu fark etmiştir ve bu durumu, zeolitleri diğer minerallerden ayıran ilk kimyasal kriter olarak vermiştir (Tschernich, 1992'den).

Koizumi (1953), zeolitlerin bazı farklı türdeki dehidrasyon eğrileri ve diferansiyel termik analiz eğrilerini yorumlamıştır. Zeolit türlerinin ptilolit, höylandit, epistilbit, stilbit, lömöntit, şabazit, analsim, natrolit, skolösit, mesolit ve tomsonit olduğunu belirtmiştir. Dehidrasyon olaylarında; 1) natrolit türünün kristalizasyon suyunu tamamen kaybettiğinde keskin bir pik gösterdiğini, 2) analsim türünün, ptilolit ve şabazitin dehidrasyon olayında pik göstermediğini, 3) höylandit, lömöntit, skolösit ve mesolitin iki pik gösterdiğini ve 4) epistilbit, stilbit ve tomsonitin özel dehidrasyon olayları gösterdiğini söylemiştir.

Mumpton (1960), höylandit ve klinoptilolit arasındaki ısıl davranış farklılıklarını yorumlamıştır. Höylanditin yaklaşık 230°C'de bir endotermik pik gösterdiğini ve 350°C'deki endotermik piki ile "höylandit-B" ye dönüşerek amorflaşmaya başladığını, klinoptilolitinin yaklaşık 200°C'de ana endotermik bir reaksiyon gösterdiğini ve yaklaşık 700°C'ye kadar duraylı olduğu vurgulamıştır. Höylandit grubunun zengin silisli üyesi olan klinoptiloliti tanımlamak için aynı zamanda kimyasal veriler, optik ve termal analizler de kullanmıştır. Klinoptilolitinin kafes yapısındaki silisyum zenginleşmesi höylandit ile

karşılaştırıldığında, bu durumun artan ısısal kararlılıkla ve altere volkanik camla ilişkilendirilebileceğini ifade etmiştir.

Coombs (1971), sedimanter havzalardaki düşey zeolit zonlarını ve zeolit fasiyeslerini ayrıntılı olarak çalışmıştır. Sıcaklık, basınç ve gömülme derinliğiyle ilgili önemli veriler elde etmiştir.

Boles (1972), Murihiku (Yeni Zelanda) tüflerinden derlediği örnekler üzerinde yapmış olduğu hücre boyutları, optik ve ısısal kararlılık verilerine göre tuf örneklerinin höylandit ve klinoptilolit içerdiğini, Si/Al oranlarının 3.0-4.3 arasında değiştiğini ve Ca'ca zengin olduklarını belirtmiştir. Hesaplanan hücre boyutlarına göre, klinoptilolitlerin a, b, c parametrelerinin höylanditlerden daha küçük olduğunu, Al veya iki değerli katyon substitüsyonunun artması ile a-c düzleminin arttığını ve Mg substitüsyonu ile b düzleminin arttığını saptamıştır. Örneklerin birim hücre boyutlarını Faz I ve Faz B olarak susuz höylanditte tanımlayan araştırmacı, fazların $202\pm 3^{\circ}\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda gözlendiğini ifade etmiştir. Höylandit ve klinoptilolitler için Faz I'de ilk değişimin 213°C 'den $312\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 2 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat soğuma sonrasında gözlendiğini saptamıştır. Karşılaştırmalı örnekler ile yüksek Si/Al oranları için daha yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu vurgulamıştır.

Passaglia ve Vezzalini (1985), yüksek zeolit içerikleri ve alansal yayılımlarından dolayı İtalya'daki sedimanter yataklarda bulunan zeolitlerin kristal kimyası özelliklerini incelemiştir. Araştırmacılar en önemli zeolit yataklarını; 1) fillipsit ve höylandit, 2) şabazit, 3) fillipsit, 4) şabazit ve filipsit, 5) fillipsit, 6) şabazit ve fillipsit olarak belirlemiştir. Apenin Dağları'nın kuzey bölgelerindeki höylandit-klinoptilolit grubu zeolitleri, kimyasal bileşimleri ve ısıl davranışları bakımından sınıflandırmıştır.

Coombs vd. (1997), tarafından yapılan çalışma, Uluslararası Mineraloji Birliği (IMA) tarafından kabul edilen, zeolit adlandırılması konusunda öneriler içermektedir. Bu çalışmada, zeolit minerallerinin yapısını oluşturan tetraederin yapısı, Si, Al ve diğer elementlerin tetraeder yapıdaki değişimini irdelemişlerdir. Kimyasal veri, bulunduğu lokasyon ve lokasyon ismi, Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) yapı-tip sembolleri, uzay grubu, birim hücre özelliklerine göre, 13 seri ve 82 zeolit türü kabul edilmiştir.

Kitsopoulos vd. (2001), Santorini Adası'nın (Yunanistan) Akrotiri Bölgesi'ndeki Pliyosen volkanoklastitlerinde yaygın olarak klinoptilolit, simektitin, bazen illit-simektit, opal CT, kristobalit ve mordenitin varlığından bahsetmiştir. Klinoptilolitce zengin örneklerin 460°C ve 560°C 'de 12 saat ısıtıldığında 020 pik şiddetinin azaldığını ifade etmiş

ve mineral kimyası çalışmaları ile klinoptilolitin kimyasını ortaya koymuştur. İstatistiksel analizler, klinoptilolitin 020 pik şiddetindeki azalma ile Na/K oranı arasında güçlü ve ölçülebilir bir ilişki olduğunu göstermiştir. Klinoptilolitin yapısındaki K'un varlığının yanısıra Na'un varlığının da, klinoptilolitin ısısal davranışı üzerinde çok önemli olduğunu vurgulamıştır.

Passaglia ve Sheppard (2001), kristal kimyası ve kimyasal değişimlerde gözlenen bulguları, Smith (1963)'in tüm şartları ile tartışmışlardır. Bu şartları; a) Si ve Al tarafından %50'den daha fazla dolulukta üç boyutlu tetraeder kafes yapısı, b) 20'den düşük (Brunner ve Meier, 1989) yoğunlukta (1000 \AA^3 başına tetraeder atomların sayısı gibi) bir kafes yapısı ile açık yapı ve dolayısıyla düzenli 6-üyelilerden daha geniş boşlukları içine alan boşluklar, c) su molekülleri ve katyonlarla temsil edilen bir ekstra kafes yapısı olarak tanımlamışlardır. Araştırmacılar, Smith (1963)'in şartları zeolitlerin karakteristik özellikleri (moleküler elek, tersine çevrilebilir dehidrasyon, katyon değişimi) ve bazı türler için katyon değişiminin tamamlanmamış olmasına rağmen koşul b'nin uygulanabilirliğinin sağlandığını ifade etmişler ve bu kriterlere göre zeolit minerallerini sınıflamışlardır.

Marantos vd. (2008), Tersiyer yaşlı Feres Havzasının (KD Yunanistan) volkanik ve volkanoklastik kayaçlarında; zeolit (klinoptilolit, höylendit, mordenit, lömontit) ve simektit oluşumunun yanısıra hidrotermal alterasyon türlerinin (silisleşme, arjilikleşme, serisitleşme ve propilitik zonlar) geliştiğini ortaya koymuşlardır. Alterasyon sırasında elementlerin bazılarının hareketsiz olduğunu, dağılımlarının ana kayacın oluşumu ve yerleşimi tarafından kontrol edildiğini söylemişlerdir. Diğer taraftan, Ba ve Sr gibi elementlerin hareketli ve seçici olarak zeolitin yapısında bulunduğunu vurgulamışlardır. Volkanik camın alterasyonu ile zeolit oluşumunda, Mg ve Al içeriğinde artış ile Si ve Na içeriğinde bir azalma gözlenirken, Ca içeriğinin alterasyonda etkilenmediğini belirtmişlerdir. Ayrıca, devitrifikasyon ve buhar-fazlı kristalizasyon sırasında bazı piroklastik akmalarda, K-feldispat oluşumundan dolayı altere kaya ve taze cam arasındaki K içeriğinde önemli bir fark olduğunu saptamışlardır.

McHenry (2009), Olduvai Gorge (Tanzanya)'un Pliyosen-Pleyistosen tefrasında, alterasyon sürecinde element hareketliliğini test etmek için fonolitik lapillice zengin seviyelerdeki tüf örneklerini paleo-gölün merkezinden kenarına doğru derlemiştir. Tuzlu-alkali göl havzasının merkezinde K-feldispat ve fillipsit, gölün ortasında az altere fillipsit ve şabazit ve gölün kenar kısımlarında yaygın olarak kil, az altere veya taze kayaçlar bulunmuştur. Bu çalışmada; 1) Pliyosen-Pleyistosen kapalı tuzlu-alkali göl havzası

yakınında ve içinde biriken tefranın arjilik ve zeolitleşme alterasyonu süresince element hareketliliğini, 2) bu şartlar altında otojenik birlikteliklere göre element hareketliliğinin nasıl değerlendirildiğini ve 3) tüm koşullar altında hareketsiz elementleri irdelemiştir. Buna göre, Si ve Al'un az zenginleştiği; Ca, Na ve K'da önemli bir zenginleşmenin olmadığı; K içeriğinin ortama bağlı olarak değiştiği, gölün kenarında arjilik örneklerde K içeriğinin azaldığı, gölün merkezindeki fillipsit ve K-feldispat örneklerinde K içeriğinin arttığını tespit etmiştir. Ta ve Nb'nin hareketsiz olduğu; Zr ve Ti'in hareketsiz olmadığı, tuzlu-alkali akışkanlarla etkileşiminde ve yüksek pH şartları altında hareketli olduğu vurgulanmıştır.

1.4.2.4. Türkiye'deki Zeolit ve Tüflerin Zeolitleşmesi ile İlgili Önceki Çalışmalar

Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de oldukça geniş doğal zeolit oluşumları mevcut olup, özellikle Ankara (Polatlı, Nallıhan, Beypazarı), Manisa (Gördes), İzmir (Urla), Balıkesir (Bigadiç) ve Kapadokya bölgesindeki tüflerde zeolit oluşumlarına yönelik birçok detaylı mineralojik çalışma bulunmaktadır.

Ataman (1977), Batı Anadolu zeolit oluşumlarını yüzeysel olarak incelemiştir. Gördes (Manisa) yöresi için derlemiş olduğu 11 örneğin 7'sinde klinoptilolit tespit ederek, klinoptilolitli seviyelerin Gördes'e 7 km mesafedeki alanlara kadar yayılım gösterdiğini kaydetmiştir.

Esenli (1992), "Gördes Çevresindeki Neojen Serilerindeki Zeolitleşmenin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi" adlı doktora çalışmasında, Gördes yakın çevresindeki Neojen çökel istifinin, altta kaba ve ince taneli birbiriyle yanal ve düşey geçişli birimlerle bunların üzerinde volkanik ve klastiklerden oluşan gölsel birimlerden oluştuğunu ifade etmiştir. Alt kaba ve ince taneli birimlerin bloktaş, çakıltaş ve kumtaşından oluştuğunu, üst volkanoklastiklerin ise, altta ve üstte iki zeolitli iki tuf seviyesi ile bunların arasındaki kumlu, killi, karbonatlı ve tuf içerikli aralanmalardan oluştuğunu söylemiştir. Alt ve üst tuf birimlerinin yüksek oranda höylandit ve klinoptilolit içerdiğini, diyajenetik alterasyon sonucunda ana kaya kimyasında SiO₂, Na₂O ve K₂O kaybı, Al₂O₃, CaO, MgO ve H₂O kazancının olduğunu belirtmiştir. XRD, DTA, FTIR ve ısı kararlılık verileri ile höylandit ve klinoptilolit varlığını teyit etmiştir. Üst gölsel istif içerisinde volkanik cam ve simektitin havza kenarında, höylandit-klinoptilolitlerin havza

kenarı ve merkeze doğru, analsim ve K-feldispatın havza merkezinde bulunduğu ortaya konulmuştur.

Esenli (1993), Gördes (Manisa) yöresindeki Neojen çökelleri içerisindeki tüfleri, zeolitleşme ve ana kimyalarında meydana gelen değişimler açısından incelemiş ve Neojen çökellerinin yaklaşık 2/3'lük kısmının yüksek oranda zeolit minerali içerdiğini tespit etmiştir. Neojen çökellerindeki alt tüflerin klinoptilolit, üst tüflerin ise höylandit içerikli olmasının tüm-kaya kimyalarındaki farklılıktan kaynaklandığını vurgulamıştır.

Esenli ve Kumbasar (1994), Batı Anadolu Bölgesi'ndeki farklı zeolitik formasyonlardan derlenen örneklerin DTA-TG analizlerini incelemişlerdir. Höylanditlerin; yaklaşık 115°C, 230°C ve 400°C'de endotermik pik ve 330°C'de bir ekzotermik pik gösterdiklerini ve kafes yapısının 430-500°C civarında çöktüğünü ifade etmişlerdir. Klinoptilolitlerin (Na+K)/(Ca+Mg) oranı yaklaşık 1 ise 230°C'de endotermik bir pik gösterdiklerini, bu oran 1'den büyük ise DTA eğrilerinde endotermik bir reaksiyon göstermediklerini ve yapılarının 700-750°C'ye kadar bozulmadan korunduğunu açıklamışlardır. Höylandit ve klinoptilolitlerin ısıl ve dehidrasyon davranışlarının, kimyasal bileşimleri ile ilişkili olduğunu, klinoptilolitlerin ısıl duraylılıklarının divalent katyonların artmasına bağlı olarak azaldığını, iki değerli katyonlarca (divalent, Ca²⁺) zengin klinoptilolitlerin 230°C'de endotermik bir reaksiyon gösterirken, tek değerli (monovalent, K⁺ gibi) katyonlarca zengin klinoptilolitlerin DTA eğrilerinde bir reaksiyon sergilemediklerini açıklamışlardır. Höylanditlerin, klinoptilolitlerden daha yüksek sıcaklıklarda su tuttukları, klinoptilolitlerin kütle kayıplarının iki değerli katyon içeriğine bağlı olduğu ve iki değerli katyon içeriğinin artmasına bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklarda su tuttuklarını ifade etmişlerdir.

Gündoğdu vd. (1996), Bigadiç, Emet ve Kırka gölsel havzasında Miyosen yaşlı volkanik-sedimenter birimler içinde diyajenetik zeolit oluşumunu ve mineral birlikteliklerini jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal veriler ışığında tartışmışlardır. Havzadaki K'ca zengin ve Na'ca fakir riyolitik camsı malzemeden gelişen diyajenetik mineral ürünlerinin sırasıyla; (cam+simektit), (K-klinoptilolit + opal-CT), (Ca-klinoptilolit + K-feldispat ± analsim ± kuvars), (K-feldispat + analsim + kuvars) olduğunu tespit etmiştir. Bigadiç, Emet ve Kırka yöresinde, Ca ve Mg iyonlarınca zengin alkali göl ortamında benzer kimyasal şartlarda (alkali iyon kaybı ve toprak alkali element kazancı gibi) riyolitik camın diyajenetik değişiminden dioktahedral simektitlerin ve klinoptilolitlerin oluştuğunu açıklamışlardır.

Temel ve Gündoğdu (1996), Kapadokya (Orta Anadolu) Bölgesinin Geç Miyosen-Pliyosen yaşlı volkanitlerindeki zeolit oluşumlarının Tuzköy, Sarıhıdır, Karain, Çökek, İbrahim Paşa ve Karadağ yörelerinde yüzeyleyen piroklastik ürünlerin gösel kısmında meydana geldiğini ve en yaygın zeolit mineralinin klinoptilolit, diğer mineral birlikteliklerinin ise şabazit, eriyonit ve fillipsit olduğunu tespit etmişlerdir. Göl suyundan toprak alkali element kazancının camdan alkali kaybı ile dengelendiğini, farklı zeolit birlikteliklerinin oluşumunun ana camın bileşimi tarafından kontrol edildiğini vurgulamışlardır. Tuzköy, Sarıhıdır ve Karain köylerinde eriyonit ile ilişkili mezotelyom (akciğer zarı kanseri) vakalarının tespit edildiğini kaydetmişlerdir.

Whateley vd. (1996), Çoraklar (Beypazarı, Ankara) Formasyonunun üst kısmında analsim ve klinoptilolitin, Çayırhan Madeni kömür damarındaki mineral içeriğinin %80'ini oluşturduğunu, ayrıca feldispat, kuvars ve pirit içerdiğini, iz olarak ise kil mineralleri ve apatit varlığını tespit etmişlerdir. Zeolitleşmeyi, volkanik aktivite ile eş zamanlı alüminosilikat bileşimli epiklastik malzemenin Na'ca zengin çözeltiler ile alterasyonu neticesinde meydana geldiği şeklinde yorumlamışlardır. Na'ca zengin epiklastik malzemenin Na'ca zengin çözeltiler ile alterasyonundan analsim, Ca'ca zengin epiklastik malzemenin Na'ca zengin çözeltiler ile alterasyonundan ise klinoptilolit oluşumunun gerçekleştiğini vurgulamışlardır.

Esenli vd. (1997), Şile (İstanbul) yöresinde geniş bir alanda yüzeyleme veren Üst Kretase yaşlı, andezit-dasit bileşimli volkanik birimlerin önemli oranda ayrışmasıyla mordenit oluştuğunu açıklamışlardır. Mordenitin morfolojisi, ısı ve kimyasal tanımlaması, birim hücre kimyası ve XRD yardımıyla grup tiplerini karşılaştırmışlardır. Mordenitce zengin örneklerde belirgin bir silisleşmenin (kuvars, Opal-CT) ve çok az miktarda killeşmenin (simektit, illit) varlığını tespit ederlerken, mordenit saptanmayan örneklerde önemli miktarda killeşmenin mevcut olduğundan bahsetmişlerdir. Elde edilen verilerle; mordenit+kuvars zonunun özgün olarak bulunduğu, zeolitleşme ve killeşmenin farklı başlangıç şartlarında oluştuğu sonucuna varmışlardır.

Yalçın (1997), İç Kuzey Anadolu Bölgesi'nde (Sivas, Yozgat, Amasya, Çorum) yayılım gösteren Alt-Orta Eosen yaşlı volkanik-sedimanter birimler içinde; camsı kül tüflerin höylandit-klinoptilolit ve iğnemsiz mordenit, buna karşın tüfitlerin, litik kül tüflerin, aglomera ve/veya volkanik breşlerin analsim, kalsit ve kil türü diyajenetik mineraller içerdiğini, zeolit miktarının %20-90 arasında değiştiğini ve camsı küllerde miktarın arttığından bahsetmiştir. Volkanik cam-deniz suyu etkileşimi sonucu küresel elipsoyidal

boşluklarda sodik zeolitlerinin (lifsi-iğnemsî ve kısa-uzun prizmatik natrolit ile analsim) ve kalsitin, matrikste kil minerallerinin (yaygın olarak simektit, daha az korensit, C-V, I-S, illit ve klorit) oluştuğunu tespit etmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bölgede ekonomik değere sahip zeolit yataklarının oluştuğunu ortaya koymuştur. Piroklastitlerde Ca ve Na bakımından zengin zeolitler (höylandit, mordenit, analsim) ve lavlarda Na bakımından zengin zeolitler (analsim ve natrolit) tespit edilmiştir. Bölgede, sığ denizel bir ortamda çökelen piroklastik kayaların camsı ürünlerinin bozunması sonucunda zeolit mineralleri ve kil mineralleri (simektitler) oluştuğu kaydedilmiştir.

Esenli ve Kumbasar (1998), Gördes ve Bigadiç (Batı Anadolu) bölgesinde yayılım gösteren Miyosen yaşlı camsı ve kristal gösel tüflerin diyajenetik alterasyonu neticesinde; höylandit-klinoptilolit, opal-CT, kuvars, simektit, illit, seladonit, K-feldispat, analsim, kalsit ve dolomit oluştuğunu tespit etmişlerdir. Höylandit grubu zeolit minerallerinin I(111)/I(311) XRD yansımaları ve değişebilir katyon içerikleri arasındaki ilişkiyi elde edilen veriler ile değerlendirmişlerdir. Gördes ve Bigadiç bölgesindeki höylandit ve klinoptilolitlerin XRD grafiklerinin d-değerleri ve yansıma şiddetlerinin benzer olduğu, Na ve K içeriğindeki artışın yansıma şiddetini artırırken, Ca ve Mg içeriğindeki artışın yansıma şiddetini azalttığını saptamışlardır. K ve Ca içeriklerinin yansıma şiddeti üzerinde çok önemli olduğunu vurgularken, kafes yapısı doluluğunun da oldukça etkili olduğundan bahsetmişlerdir. (Na+K)/(Ca+Mg) ve I(111)/I(311) oranları arasında güçlü bir korelasyon bulunduğu ve bu iki oranın höylandit grubu zeolit minerallerinin ısıl duraylılıklarını karakterize ettiğini açıklamışlardır.

Çelik ve Demir (1999), Ayvacık-Küçükkuyu (Kuzeybatı Anadolu) bölgesindeki fosfor oluşumunu inceleyerek, Neojen tüflerinde yaygın olarak bulunan konsantrik şekilli nodüler (yumrulu) Fosfor Formasyonu'nu ilk defa tanımlamışlardır. 500'den fazla kayaç örneği üzerinde optik mikroskopik ve XRD analizleri ile tüfleri petrografik ve mineralojik olarak irdelemişlerdir. Elde edilen analizler neticesinde birçok örnekte analsimin varlığını rapor etmişler ve analsim oluşumlarını 1/5 000 ölçekli jeoloji haritası üzerine işlemişlerdir.

Esenli (2002), Türkiye'de doğal zeolit rezervleri, madenciliği, üretim ve pazar durumunu incelediği çalışmasında Karamürsel (Kocaeli)-Yalova arasındaki bölgede mevcut zeolit mineralinin klinoptilolit türünde, %50-80 arasında zeolit içeriğine sahip olduğunu ve toplam rezervinin 1.5 milyar ton olduğunu tespit etmiştir. Çınarcık bölgesinin güneyinde klinoptilolit ve mordenit türü zeolit minerallerinin bulunduğunu fakat değişken zeolit oranı nedeniyle rezervinin tespit edilemediğini ifade etmiştir.

Kaçmaz ve Köktürk (2004), Alaçatı (Çeşme) bölgesindeki tüflerin jeokimyası, mineralojisi ve yapısını karakterize ederek, zeolitlenme derecesini ve sürecini izah etmeye çalışmışlardır. Dasitik ve riyolitik bileşimli tüflerin, termal suyun etkisiyle başlıca mordenit, höylandit-klinoptilolit ve simektit alterasyon ürünlerine dönüştüklerini ifade etmişlerdir. Silisik vitrik tuf ve termal suyun (Na-Cl tip), KD-GB kırık zonları boyunca hareketiyle Alaçatı (Çeşme) bölgesindeki tüflerin hidrolizi ve çözünmesi neticesinde zeolitlenmenin olduğunu ortaya koymuşlardır.

Esenli vd. (2005), Keşan (Edirne) bölgesindeki Oligosen yaşlı Mezardere Formasyonu'ndaki dasitik bileşimli vitrik tüflerdeki cam parçacıklarının ve pomzaların birincil alterasyon ürünü olan mordenit, höylandit-klinoptilolit ve analsim türü zeolit minerallerine ve kil minerallerine (simektit) dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Zeolitlenmenin, Alt Oligosen yaşlı gölgesel ve sığ denizel sedimanların ardalanması sonucu farklı hidrojeolojik sistemler (muhtemelen açık sistem) tarafından kontrol edilerek oluştuğunu açıklamışlardır. Zeolitlenme sürecinde, akışkan kimyasının kısa aralıklarla değiştiğini, hidrojeolojik ve mineralojik sınırların iklimsel parametreler ile kontrol edildiğini, açık hidrojeolojik sistemlerdeki şartların ise, kapalı gölgesel ortamlardaki suyun alkalilerce zenginleşmesine neden olduğunu vurgulamışlardır. Keşan bölgesindeki mineral parajenezi; simektit+opal-CT+höylandit-klinoptilolit+mordenit+ analsim şeklinde verilmiştir.

Özgür (2005), "Armutlu Yarımadası Zeolitli Tüflerin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi" adlı doktora tezinde, Karamürsel yakın güneybatısı ve doğusu ile Çınarcık yakın güneyinde bulunan tüfleri zeolit içeriği, türü ve yayılımı açısından jeolojik, mineralojik, petrografik ve jeokimyasal açıdan incelemiştir. Tüflerin genel olarak dasit, riyodasit ve andezit bileşimli camsı tuf, kristal tuf ve tüfit şeklinde olduğunu belirlemiştir. Optik mikroskopik incelemeler neticesinde tüflerin genellikle plajiyoklas, kuvars, sanidin, amfibol (hornblend), klinopiroksen (ojit), kalsit ve opak mineraller içerdiği, bağlayıcı malzeme olan volkanik camın ise çoğunlukla lifsi pomzalar içerdiğini gözlemlemiş ve volkanik camdan itibaren zeolitlenme, killeşme ve karbonatlaşmanın meydana geldiğini vurgulamıştır. XRD analizleri ile tüm örneklerde zeolit minerallerinin varlığından bahsederek, zeolit minerallerinin klinoptilolit, höylandit, mordenit ve analsim olduğunu tespit etmiş ve bu sonuçları SEM analizleri ile de desteklemiştir. Zeolitlenmenin meydana geldiği tüflerin, Eosen yaşlı denizel volkanosedimanter bir istif içerisinde değişik seviyelerde ara tabakalar halinde geliştiğinden de bahsedilmiştir.

Kaçmaz ve Köktürk (2006), ilk çalışmasına ek olarak (Kaçmaz ve Köktürk, 2004) bu çalışmada; Alaçatı (Çeşme) silisik vitrik tüflerindeki otojenez mineralleri ve parajenez mineral ilişkilerini belirlemiş, zeolitleşmeyi ve mineral birlikteliklerini açığa çıkarmıştır. Simektit ve zeolit birliktelikleri dikkate alınarak Alaçatı zeolitlerinin, küçük kapalı sistemler içinde yarı açık bir sistemde oluştuğunu açıklamışlardır. Zeolitler ve mineral birliktelikleri, simektit, klinoptilolit-höylandit, mordenit, opal-CT ve kalsit şeklindedir. Alaçatı bölgesindeki silisik vitrik tüflerdeki zeolitler, Na ve Ca'ca zengin termal suların kırık zonlar boyunca ilerlemesi ile oluşmuşlardır. Termal suyun pH ve kimyasındaki küçük değişiklikler alterasyon ürünlerinin yüzeyinde aşınma yapıları oluşturmuşlardır.

Karakaş ve Kadir (2006), Beypazarı-Çayırhan (Ankara) havzasının Orta-Üst Miyosen volkano-sedimanter birimlerinde yaygın olarak analsimin yanında daha az miktarda höylandit ve mordenit türü zeolit minerali, simektit, paligorskit, sepiyolit, dolomit, kalsit, magnezit, jips, feldispat, illit, kuvars ve opal-CT'nin varlığından bahsetmişlerdir. Kriptokristalen analsimlerin özşekilli ve yarı özşekilli olarak, ince taneli, yarı özşekilli analsim kristallerinin tüflü altere birimler içinde baskın iken, öz şekilli analsimlerin volkanik camın kısmen çözünmesiyle ve erime boşlukları içinde yuvarlaklaşmış taneler olarak oluştuğunu söylemişlerdir. Özşekilli analsimlerin çok sığ alkali göl suyununa tatlı su girişinin azalması ve buharlaşmanın artması ile, yarı özşekilli analsimlerin ise cam parçacıkları gibi volkanik malzemenin çözünme- çökelme olayları ile oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.

Albayrak vd. (2007), Trakya havzası'nda Keşan-Enez arasındaki zeolitli minerallerin detaylı incelemesini yapmış, zeolitli örneklerin genellikle dasitik karakterli vitrik-kristalitik tüfler olduğunu ifade etmiştir. Zeolit minerallerinin; mordenit, analsim, dahiyardit, natrolit, höylandit ve klinoptilolit olduğunu, eşlik eden diğer minerallerin ise kuvars, kalsit, feldispat, simektit-klorit-kaolen grubu, mika (muskovit, biyotit), tridimit, kristobalit, dolomit mineralleri ve amorf maddeler olduğunu tespit etmiştir.

Ketenci (2007), "İstanbul Kuzeydoğusu (Şile-Ağva Arası) Volkaniklerinde Zeolit Oluşumu" adlı yüksek lisans tez çalışmasında, Şile-Ağva arasında yayılım gösteren Üst Kretase yaşlı volkanitlerde; ikincil mineral dönüşümlerinin, tüflerde önemli derecede zeolitleşmenin olduğunu, buna karşın lavlarda önemli oranda zeolit bulunmadığını vurgulamıştır. XRD, morfolojik, kimyasal ve ısıl veriler ışığı altında zeolit mineralinin mordenit olduğunu tespit etmiştir. Tüflerdeki mordenit oranının yanal ve düşey yönde incelediğinde, zeolitleşmenin genelde homojen olduğunu, ancak bir seviyede mordenit

miktarının azalmasının oluşum ortamında zeolitleşmeyi sağlayan parametrelerdeki değişimden kaynaklandığını ve zeolitleşmenin cam parçaları ile deniz suyu arasındaki etkileşim neticesinde oluştuğunu ifade etmiştir.

Özen (2008), “Kuzeybatı Anadolu”daki (Türkiye) Zeolit İçeren Tüflerin Mineralojik, Petrografik Ve Jeokimyasal Özellikleri” adlı yüksek lisans çalışmasında, Biga Yarımadası’nda analsim içeren tüflerin jeolojik, petrografik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini karakterize ederek oluşum modellerini ortaya koymuştur. Ayvacık-Küçükkuyu arasında beş farklı birimin; Eosen öncesi metamorfik temel, Behram volkanitleri (Arıklı Tüfü, andezit, andezitik aglomera), Pliyosen volkanikleri, Miyosen gölsel çökelleri ve Kuvaterner alüvyon olduğunu söylemiştir. Arıklı Tüfü içinde bulunan ince ve kalın taneli analsim kristallerinin renksiz, izotrop, trapezohedral şekilli ve düşük rölyef özellikleri ile saptandığını vurgulamıştır. Petrografik çalışmalara ek olarak SEM ve XRD çalışmaları ile de analsim varlığını teyit etmiştir. Petrografik ve SEM çalışmalarının ışığı altında iki adet oluşum tipi; volcanik camdan alterasyon ve alkali sulardan çökeltme ile oluşum modellerini ileri sürmüştür.

Snellings vd. (2008), Karacaderbent yakınında (Kütahya) Simav grabeni merkezindeki piroklastik çökellerdeki, Miyosen riftleşmesini ve K’ca zengin riyolitik volkanizmayı irdelenmişlerdir. Gölsel bir ortamda çökelen piroklastik malzemenin, hidrotermal akışkanların faylar boyunca dolaşımı ile klinoptilolite dönüştüğünü, petrografik ve X-ışınları difraktometre ile yapılan yarı kantitatif analizlere göre tüflerdeki başlıca diyajenetik ürünlerin klinoptilolit, opal-CT, simektit ve seladonit olduğunu belirtmişlerdir. Mineral kimyası analizleri ve kation değişim ölçümleri ile K’ca zengin klinoptilolit baskın olduğunu kaydetmişlerdir. Fay zonları yakınılarında oluşan klinoptilolit otojenik opal-CT ve alkali feldispata dönüştüğünü ve geriye kalan klinoptilolit ise Na’ca zenginleştiğini söylemişlerdir. K’ca zengin riyolitik malzemenin meydana gelen zeolitleşmenin muhtemelen, hafif alkali, düşük tuzluluk şartları altında kapalı hidrolojik bir sistemde gerçekleştiğini açıklamışlardır.

Abdioğlu (2012), Trabzon ve çevresindeki Tersiyer volkanitleri içerisinde kırık ve boşluk dolgusu olarak gözlenen zeolitler ve ilişkili minerallerin mineralojilerini, kimyasal ve O-D izotop karakteristiklerini ortaya koymuştur. Zeolit minerali olarak natrolit, analsim, tomsonit, lömontit, fillipsit ve mesolit, diğer mineraller olarak ise apofillit, kalsit, aragonit ve kloritin varlığını XRD, SEM ve kimyasal analizlerle tespit etmiştir. Kırık ve boşluklardaki ilk aşamada oluşan ikincil mineral birlikteliklerinin (natrolit, analsim)

lavların soğumasının son safhasında Na ve K'ca zenginleşmiş magmatik su ve deniz suyu-meteorik su karışımı sonucu meydana gelen çözeltilerden kristallendiğini ifade etmiştir. Ca'ca zengin zeolitlerin ise natrolit ve analsimlerden sonra oluştuğunu ve en son aşamada ise kalsit ve aragonitin stratigrafik olarak daha altta bulunan karbonatlı kayalar ve volkanitlerden yıkanmış Ca, Na, K ve $(CO_3)^{2-}$ içeren akışkanlardan itibaren geliştiğini belirtmiştir.

Albayrak ve Özgüner (2013), Foça (İzmir) yöresi Miyosen yaşlı zeolitik tuf biriminin çökme ortamı ve diyajenezi arasındaki ilişkiyi inceleyerek, zeolit oluşum sürecinde tuzlu-alkali olmayan diyajenetik bir çökme ortamının olduğunu belirtmişlerdir. Jeokimyasal verilere göre, ana diyajenetik faktörlerin; açık hidrolojik bir sistemde camı tufün hidrolizi, akışkan oranlarının yüksek sıcaklığı ve diğer birkaç parametre olduğu ifade edilmiştir. Zeolitleşme sürecinde önemli ölçüde alkali element ve demir oksit kaybı geliştiği, alkali toprak element kazancı ve stronsiyum absorpsiyonu ile bunun önemli ölçüde dengelenebildiği ifade edilmiştir. Riyolitik camın hidrolizinin simektit ve klinoptilolit oluşumuna neden olduğu, sistemden çıkmayan fazla silisin ise opal-CT kristallerini oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Karakaya vd. (2013), Tuz gölü kuzeybatısında Miyosen yaşlı birimlerde; (1) gölsel sedimanter kayalarda % 3-75 arasında homojen olmayan bollukta, (2) tüfler ve kiltası aralanmasında %3-20 arasında düşük bollukta bulunan otojenik analsimlerin kökeni, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Birinci tür analsimin başlıca montmorillonit, dolomit ve feldispat, bazen kalsit, nadiren de kaolinit ve illit ile ilişkili olduğu, ikinci tür analsimin ise aksesuar minerali olarak montmorillonit, feldispat ve höylandit-klinoptilolite ve daha nadir olarak eriyonit, kaolinit ve mikaya eşlikçi olarak bulunduğu ifade edilmiştir. Yaşlı formasyonlardaki feldispat ve kil minerallerinin (özellikle montmorillonit ve kısmen illit) ayrışması, halit ve soda minerallerinin çözünmesi ile yüksek tuzlu ve alkali ortamlarda (gölün kenar kısımları gibi) Tip 1 analsim, dolomit, K-feldispat ve montmorillonit otojenik olarak oluşmuştur. Tip 2 analsimin ise, çözeltilerden, piroklastik malzemedan veya önceki zeolit minerallerinden tuzlu ve alkali sularda doğrudan çöktürülmüş olabileceği söylenmiştir.

Özpınar vd. (2013), Sandıklı (Afyonkarahisar) bölgesindeki Orta-Üst Miyosen yaşlı piroklastik çökellerin düşük-orta potasik trakit/trakiandezit tüfler ve yüksek potasik tefrifonolitik, tefritik ve trakibazaltik tüfler olduğu ve çeşitli türde zeolit mineralleri içerdiğini söylemişlerdir. Optik petrografi, XRD analizleri ve kimyasal analizler ile farklı

derecelerde ortaya çıkan taşlaşmanın, başlangıçtaki yerleşim sıcaklığı, çökeltme mekanizması ve kalınlığı, soğuma oranı ve mafik bileşim içeriği ile ilişkili olduğunu vurgulamışlardır. Zeolitleşmenin, meteorik suların etkisi ile açık hidrolojik sistemde meydana geldiğini belirtmişlerdir. Mineral parajenezini, analsim/filipsit →şabazit →kalsit şeklinde tanımlamışlardır.

Yücel vd. (2014b), Trabzon ve Bafra (Samsun) yörelerinde yüzeyleyen Miyosen ve Eosen yaşlı silisce doymamış tefritik volkanitlerde gözlenen analsimlerin mineralojik (XRD, SEM, DTA), mineral kimyası, dokusal petrografik özellikleri ile tüm-kayaç jeokimyasından hareketle analsimlerin kökenine ait yaklaşımlarda bulunmuşlardır. Kayaçlardaki analsimlerin altı kenarlı veya yuvarlaklamış, özşekilli ve yarı öz şekilli kübik ve tetragonal kristaller (100-600 µm) halinde muhtemelen lösitden psödomorf olarak oluştuğu, mineral kimyasında yer yer kalıntı K zonlanması içerdiği belirtilmiştir. Modal bileşimde analsime eşlik eden Na'lu ve sulu mineral fazlarının bulunmamasından da yola çıkarak volkanitlerdeki analsimlerin ya magmanın soğuması esnasında ya da katılaşmasından sonra ikincil olarak oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca volkanitlerdeki analsimleşme nedeniyle tüm-kayaç jeokimyaslarında K₂O/Na₂O oranlarının genelde düşük ve Sr oranlarının yüksek olduğu, potasikle birlikte yer yer sodik alkali özellik gösterdikleri vurgulanmıştır.

Yağcıoğlu (2014), “Tekkeköy-Taflan (Samsun) Eosen Volkanitleri Ve Monzogabrolarında Gelişen Zeolitlerin Mineralojisi, Kimyası ve İzotopik Özellikleri” adlı yüksek lisans çalışmasında, Eosen yaşlı Tekkeköy Formasyonu'na ait volkanit ve monzogabrolarda gelişen zeolitler ve diğer ikincil minerallerin mineralojik, kimyasal ve kökensel özelliklerini incelemiştir. Mineralojik, dokusal ve mineral kimyası verilerine göre, kırık ve boşluk dolgusu şeklinde gelişen zeolit minerallerinin; natrolit, tomsonit, gonnardit, analsim, stilbit, şabazit, fillipsit ve eşlikçi fazların ise korrensit, illit/simektit, simektit, apofillit, dolomit ve kalsit olduğu tespit edilmiştir. Şabazit ve fillipsitlerin kil minerallerince izole edilmiş boşluklarda kapalı bir sistem içerisinde geliştiği, kil çeperlerinin olmadığı kırık-boşluklarda potasik faz florapofillit ile temsil edildiği vurgulanmıştır. δ¹⁸O ve δ¹³C verilerine göre zeolit mineralleri, apofillit ve kalsitin yüksek oranda deniz suyu daha az oranda ise meteorik su karışımı bir akışkandan itibaren oluştuğu ileri sürülmüştür.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Yöntemler

Doğu Pontidler'in güneyinde Bayburt ili çevresinde yüzeyleme veren Eosen yaşlı dasitik-riyodasitik tüflerdeki (Arslan vd., 2005a) zeolitleşme; optik mikroskopi, mineraloji, mineral kimyası, tüm-kayaç kimyası ve izotopik veriler ışığında arazi, laboratuvar ve büro çalışmaları ile ortaya konulmuştur.

2.1.1. Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmaları, 2012 yılı Ağustos ayı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sahasının 1/25 000 ölçekli jeolojik haritası çeşitli araştırmacıların çalışmalarından (Arslan vd., 2005a; Önenç vd., 2005) yararlanılarak revize edilmiş, inceleme konusunu oluşturan ve Eosen yaşlı Yazıyurdu Formasyonu içerisinde yer alan tüfler ayrıntılı olarak haritalanmıştır. Litostratigrafi göz önünde bulundurularak tüflerde tabaka ölçümleri alınmış, düşey ve yanal yönde belirli hatlar boyunca örnekleme yapılmış ve konumları taşınabilir el GPS'i (Global Positioning System-Küresel Konumlama Sistemi) ile jeolojik harita üzerine işaretlenmiştir. Arazi çalışmaları esnasında, tanımlanabilen durumlarda ikincil minerallerin şekil, boyut ve yan kayaç ilişkisi belirlenmiştir. Özellikle zeolit minerallerinin detaylı çalışılması için nûmunenin yüzey suyundan etkilenmemiş olması, yüzeysel bir alterasyona maruz kalmasından kaçınılması amacı ile örnekleme çalışmaları yörede var olan taş ocaklarında ve/veya yol yarmalarında gerçekleştirilmiştir. Zeolit mineralleri ve bunlara eşlik eden diğer ikincil minerallerin yatay ve düşey yönde dağılımını belirlemek için 3 ayrı tip kesit alınarak sistematik örnekleme de yapılmıştır. Sırataşlar mevkiindeki ilk tip kesitte 22 adet; Kayışkıranbel mevkiindeki ikinci tip kesitte 15 adet, Tekçam Tepe mevkiindeki üçüncü tip kesitte ise 21 adet olmak üzere toplamda 58 adet örnek derlenmiştir. Ayrıca çalışma alanında dağınık olarak da 17 adet örnek derlenmiştir. Bu örneklerde, zeolit mineralleri ve eşlik eden diğer mineraller tanımlanmış, aralarındaki benzerlikler ve farklılıklar belirlenerek tip kesitler arasında deneme yapılmıştır. Arazide derlenen örnekler, petrografik incelemeler, mineralojik analizler (XRD, DTA-TG, SEM,

FTIR, Raman spektroskopisi), mineral kimyası analizleri (EPMA), tüm-kayaç analizleri (ana, iz ve nadir toprak elementler) ve duraylı izotop (O-D) analizleri için yeterli büyüklükte alınmış olup, gerekli parçalar laboratuarda ayrıldıktan sonra kalan kısım “tanık numune” olarak saklanmıştır.

2.1.2. Laboratuvar Çalışmaları

2.1.2.1. İnce Kesit ve Parlatılmış Kesitlerin Hazırlanması, İncelenmesi

Arazi çalışmalarından derlenen örneklerden mineralojik ve petrografik incelemeler için 55 adet ince kesit hazırlanmıştır. Örnekler, Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü İnce Kesit Hazırlama Laboratuvarı’nda kayaç kesme makinesinde yaklaşık 0.5x2x3.5 cm boyutunda plakalar halinde kesilmiş ve bu plakalar 0.1x2.5x4.6 cm boyutundaki ince kesit camları üzerine kanada balzamu ile yapıştırılmış ve 0.035 mm kalınlığa kadar aşındırılmıştır. Hazırlanan ince kesitler, mineralojik, petrografik ve alterasyon mineralojisi açısından Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Petrografik Araştırma Laboratuvarı’ndaki Olympus ve Nikon marka polarizan mikroskoplarda ayrıntılı olarak incelenmiş ve önemli görülen dokusal mineralojik özellikler mikro fotoğraflar ile belgelenmiştir.

Ayrıntılı petrografik çalışmalar sonucunda mineral parajenezini en iyi şekilde belirlemek ve mineral kimyası analizleri için toplam 13 adet parlatılmış ince kesit hazırlanmıştır. Hazırlanan parlatılmış kesitlerin 9 tanesi yaklaşık 0.5x2x3.5 cm boyutunda plakalar halinde Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü İnce Kesit Hazırlama Laboratuvarı’nda ve 4 tanesi Ludwig-Maximilians-Üniversitesi Geo-und Umweltwissenschaften Bölümü İnce Kesit Hazırlama Laboratuvarı’nda (Münih, Almanya) hazırlanmıştır. Bu işlem sırasında kesilen plakalar 0.1x2.5x4.6 cm boyutundaki ince kesit camları üzerine epoksi ile yapıştırılmıştır. Kesitler 0.035 mm kalınlığa kadar aşındırılmış ve parlatılmıştır. Hazırlanan parlatılmış ince kesitler polarizan mikroskopta detaylı bir şekilde incelenerek, elektron mikroprob analizi yapılacak alanlar belirlenmiş ve kalemle daire içine alınarak işaretlenmiştir. İyi parlatılmış olan kesitler alkol veya asetonla temizlendikten sonra karbonla kaplanmıştır.

2.1.2.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetrik Analiz (TGA), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işıma Spektroskopisi (FTIR) ve Konfokal Raman Spektrometresi Analizleri İçin Örnek Hazırlanması

Zeolit ve diğer ikincil minerallerin ayrıntılı tayini için araziden derlenen örnekler; Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Örnek Hazırlama/Öğütme Laboratuvarı'nda tungsten-karbitten yapılmış öğütücüde 200 mesh tane boyutuna kadar öğütülmüştür. Toz haline getirilen örnekler daha sonra agat havanda 2 µm boyutuna inene kadar tekrar öğütülmüş ve dörtleme usulü ile yaklaşık 50 gr toz örnek analizler için kullanılmıştır.

Kil fraksiyonunun tüm-kayaç içerisindeki diğer minerallerden ayrılmasını sağlamak için Stokes yasasına bağlı olarak santrifüjleme işlemine göre deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Bu uygulamaya başlamadan önce kırma ve öğütme işlemleri uygulanmıştır. Öğütme işleminde tane boyunun 5-10 µm'nin altına düşmemesine özen gösterilmiştir. Öğütme işleminden sonra 5 gr örnek ıslak olarak 63 µm'lik elekte elenmiştir. Daha sonra 2 dakika süre ile 2000 rpm de santrifüjlenme işlemi uygulanmış ve 2 µm'den büyük tane boyutundaki malzeme çöktürülmüştür. Bu işleme askıda malzeme kalmayınca kadar devam edilmiştir. Elde edilen süspansiyon 5000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve kil boyutundaki tüm malzemenin çökmesi sağlanarak, kilce zengin malzeme elde edilmiştir.

Elde edilen <2 µm fraksiyonundan damlatma yolu ile yönlü örnekler hazırlanmıştır. X-ışınları difraktometre çalışmaları, toz örneklerden itibaren tüm-kayaç ve yönlü cam slaytlar kullanılarak normal (N), etilen glikolle doyurulmuş (EG) ve fırınlanmış (450°C) olmak üzere gerçekleştirilmiştir. EG ile doyurma işleminde yönlü cam slaytlar 60°C'de desikatörde 12 saat boyunca bekletilerek çekimler yapılmıştır. Isıl işlem uygulanmış (F) örnekler ise 4 saat boyunca 450°C'de fırınlanmıştır.

2.1.2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve EDX Analizleri İçin Örnek Hazırlanması

SEM incelemeleri için seçilen örnekler, Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Örnek Hazırlama/Öğütme Laboratuvarında, yükseklikleri 40 mm, çapları ise 25 mm'yi geçmeyecek şekilde parçalar kırılarak engebeli yüzeyler elde

edilmiştir. Bir yüzeyi aşındırılan örnekler preparatlara yapıştırılarak Pt veya C ile kaplanmıştır.

2.1.2.4. Tüm-Kayaç ve Duraylı İzotop Analizleri İçin Örnek Hazırlanması

Arazi çalışmalarından elde edilen, petrografik ve XRD analizleri neticesinde tüm-kayaç kimyasal analiz (ana, iz, nadir toprak elementler) yapılması kararlaştırılan 25 adet örnek, Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Örnek Hazırlama Laboratuvarı'nda çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra tungsten-karbitten yapılmış halkalı öğütücüde 200 mesh boyutuna kadar öğütülerek dörtleme usulü ile yaklaşık 50 gr toz örnek kimyasal analiz için ayrılmıştır.

Mineralojik analizler ile höylandit-klinoptilolitce zengin olduğu tespit edilen 5 adet örnek kırma, öğütme işlemlerinden sonra agat havanda toz haline getirilerek yaklaşık 5 gr toz örnek O- ve H- duraylı izotop analizleri için hazırlanmıştır.

2.1.3. Analitik Yöntemler

2.1.3.1. X-Işınları Difraktometre (XRD) Analizleri

Zeolit ve eşlik eden diğer ikincil minerallerin ayrıntılı tayini için 75 örnek üzerinde tüm-kayaç XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Katı Hal Fiziği Laboratuvarı'nda ve Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) Bruker AXS D8 Advance model cihazda, Anot:Cu (Cu-K_α: 1,541871 Å), Ni filtre, gerilim 40 kV, akım 40 mA, ganyometre hızı 2°/dak, 2θ= 2-70° aralığında, zaman sabiti 1 sn ve 25°C sıcaklıktaki aletsel koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Tüm bu çekimlerden elde edilen grafikler, literatürdeki JCPDS (1990) kartlarıyla değerlendirilerek örneklerin mineral parajenezi tayin edilmiştir.

XRD kil fraksiyonu (KF) çözümlenmeleri için 2 adet cam lam üzerine sıvama ile yönlendirilmiş örnekler üzerinde çekim işlemi yapılmıştır. Yönlü X-ışınları incelemeleri Georgia Üniversitesi Jeoloji Bölümü X-ışınları Laboratuvarı'nda (Athens, ABD) Bruker D8-Advance X-ışınları difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. XRD incelemelerinde

kullanılan aletsel koşullar 40 kV gerilim ve 25 mA akımda kobalt K-alfa (Co-K_α) radyasyondur. Çekim aralığı ise 2-40° olup, çekim hızı 1°2θ/dakika'dır.

XRD yöntemi ile elde edilen verilerin üst üste gelmesinden dolayı kristal yapı tam olarak belirlenememektedir. XRD verilerinden kristal yapının belirlenebilmesi için bir seri arıtım işleminin yapılması gerekmektedir. Günümüzde toz kırınım verilerinde en sık olarak kullanılan arıtım yöntemi, Rietveld (1969) tarafından geliştirilen arıtım yöntemi (Rietveld Refinement)'dir. Bu yöntemde ölçüm sonucu elde edilen toz kırınım desenine en küçük kareler yöntemi uygulanarak matematiksel bir toz kırınım deseni elde edilir. Rietveld Arıtımı gerçekleştirilirken en küçük kareler yönteminde örneğin sahip olduğu parametreler ve ölçümün gerçekleştirildiği sisteme ait çeşitli parametreler (uzay grubu, kristal simetrisi, yaklaşık olarak birim hücre parametreleri ve atomik koordinatlar gibi temel veriler) bilinmelidir. Ludwig-Maximilians-Üniversitesi, Geo-und Umweltwissenschaften Bölümü XRD Laboratuvarı'nda (Münih, Almanya) STOE-STADI model cihazda (Cu-K_α: 1.5406, 40 kV, 30mA, 2θ =5000-100000, adım aralığı 0.013, hız 0.1) 3 adet örnek üzerinde gerçekleştirilen XRD çekimlerinden elde edilen veriler, FullProf programı (2001 versiyonu; Rodríguez-Carvajal, 1990) ile değerlendirilmiştir. FullProf programı tarafından otomatik olarak hesaplanan bu parametreler, matematiksel toz kırınım deseni ile elde edilen toz kırınım deseni arasındaki farkı en aza indirir. Ayrıca, İnorganik Kristal Yapı Veritabanı (ICSD) ise FindIt programı ile elde edilmiştir.

2.1.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik (TG) Analizleri

Zeolit minerallerinin ısısal kararlılıkları (endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar); diferansiyel termik analiz (DTA) ve kütle kayıpları (su kaybı, organik madde uzaklaşması) termogravimetri (TG) analizleri ile belirlenmiştir. Höylandit-klinoptilolit (HEU-grup zeolit mineralleri) arasındaki termal farklılığın yorumlanabilmesi için XRD analizleri neticesinde höylandit-klinoptilolitce zengin 11 adet örneğin DTA-TG analizleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Katı Hal Fiziği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Analizler; SII TG/DTA 6300 EXSTAR model cihazda platin pota içerisine yerleştirilen yaklaşık 20 mg toz örneğin 10°C/dak ısıtma hızı ile 1100°C sıcaklığa kadar atmosferik koşullarda ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

2.1.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM-EDX) Analizleri

Zeolitlerin ve eşlik eden diğer ikincil minerallerin birbirleriyle ve diğer minerallerle yapısal ve dokusal ilişkilerini ortaya çıkarmak, morfolojik özelliklerini belirlemek, oluşumları hakkında bilgi sahibi olabilmek amacı ile SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler; 7 adet örnek üzerinde Georgia Üniversitesi Jeoloji Bölümü Taramalı Elektron Mikroskopisi Laboratuvarı'nda (Athens, ABD) ZEISS 1450EP, 2 adet örnek üzerinde Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Taramalı Elektron Mikroskopisi Laboratuvarı'nda (Ankara) JSM-6400 Elektron Mikroskobu (JEOL) ve 1 adet örnek üzerinde Ludwig-Maximilians-Üniversitesi Jeoloji Bölümü Taramalı Elektron Mikroskobisi Laboratuvarı'nda (Münih, Almanya) ZEISS DSM 960 A model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri Pt veya C kaplanmış örnekler üzerinde gerçekleştirilmiş ve analiz sırasında gerekli noktalardan mikrofotograf çekimleri yapılmış ve EDX analizleri de alınmıştır.

2.1.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işıma (FTIR) Spektroskopisi Analizleri

FTIR spektroskopisi, her maddenin (organik ve inorganik madde) bir kızılötesi ışımasının (infrared spektroskopisinin) bulunması esasına dayanır. Herhangi bir madde kızılötesi ışımaya (infrared ışımaya) maruz kaldığında enerjinin bir kısmı ilgili madde tarafından absorbe edilir. Absorbe edilen bu enerji o maddeyi oluşturan moleküllerin titreşimine neden olur ve titreşim neticesinde oluşan enerji miktarı (soğurulan enerji piklerin dalga boyu) analiz edilen malzemenin bileşimi hakkında bilgi verir. Zeolitlerin bileşiminde Si-O, Al-OH, ve H₂O gibi moleküller bulunmaktadır. Bu moleküller kızılötesi ışımaya maruz kaldıklarında titreşerek belli alanlarda belli piklerin oluşmasına neden olur. FTIR spektrumları alınan örnekler, literatürdeki FTIR spektrum abaklar ile karşılaştırılır ve hangi minerallere ait olduğu tespit edilir. FTIR, kızılötesi ışık kaynağı, numune kabı, ışığın dalga boyunu ayırmak için bir prizma, dedektör ve kayıt cihazından meydana gelir. Höylandit-klinoptilolite zengin olduğu tespit edilen 5 adet toz örneğin FTIR analizleri, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR/FR-IR model cihazda, ATR elmas üniteye yerleştirilen yaklaşık 2 mg toz örneğin; 4000-400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 10 tarama sayısı

şartları altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FTIR spektrum titreşim pikleri literatürde karakteristik höylandit-klinoptilolit pik titreşimleri ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2.1.3.5. Konfokal Raman Spektrometresi Analizleri

Raman Spektroskopisi, elastikiyetsiz ışık saçılımı tekniği olup, katıların, sıvıların ve gazların titreşimsel özelliklerini belirler (McMillan 1989). Konfokal Raman Spektrometresi konfokal mikroskop ve hassas Raman spektrometresinden oluşan bir sistemdir. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması (shift) olarak adlandırılır. Höylandit-klinoptilolitce zengin 5 örneğin parlatılmış incekesitleri üzerinde noktasal Konfokal Raman Spektrometresi Analizleri, Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Horiba Jobin Yvon Labram HR model Raman Konfokal Spektrometresi'nde, 300-1350 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Raman Spektrum titreşim pikleri literatürde karakteristik höylandit-klinoptilolit pik titreşimleri ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2.1.3.6. Elektron Mikroprob Analizleri (EPMA)

Karbonla kaplanmış parlatılmış incekesitlerde zeolit ve diğer mineral mikroprob analizleri, Georgia Üniversitesi Mikroprob Laboratuvarı'nda (Athens, ABD) JEOL JXA 8600 Superprobe ve Ludwig-Maximilians-Üniversitesi Geo-und Umweltwissenschaften Bölümü EPMA Laboratuvarı'nda (Münih, Almanya) CAMECA SX-100 elektron mikroprob üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan aletsel şartlar; ışın çapı 10 μm , hızlandırma voltajı 15 kv ve ışın akımı 4.021'dir. Analizler neticesinde Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Ba, Na, ve K kationları saptanmıştır. Elde edilen veriler uçucu içeriğine göre yeniden hesaplanmıştır.

2.1.3.7. Tüm-Kayaç İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometre (ICP-AES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (ICP-MS) Analizleri

Arazi, mineralojik ve petrografik çalışmalar sonucu 25 adet tuf örneği üzerinde tüm-kayaç analizleri (ana, iz ve nadir toprak elementler) gerçekleştirilmiştir. Toz örnekleri

analize hazırlama işlemleri (asitle çözme ve filtreleme) ve analizler ACME Analitik Laboratuvarı'nda (Kanada) yaptırılmıştır. Ana elementler, İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometre (ICP-AES; Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), iz ve nadir toprak elementler İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) yöntemi ile analiz edilmiştir. Ana oksitler için hazırlanan toz örneklerden 0.2 gr alınarak 1.5 gr LiBO₂ çözelti ile karıştırılarak, %5 HNO₃ içeren sıvı içerisinde çözündürülmüş ve % ağırlık ölçülmüştür. İz ve nadir toprak element analizleri için toz örneklerden 0.25 gr alınarak dört farklı asit içerisinde çözündürülmüş ve ppm olarak saptanmıştır. Ana oksit saptama limitleri; SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, Na₂O K₂O, Ti₂O, P₂O₅, MnO için %0.01; Fe₂O₃ için %0.04; ve ateşte kayıp için % -0.5'dir. İz ve nadir toprak elementlerde ise saptama limiti; Sc, Ba, Be, Sn, Zn için 1 ppm; Cs, Hf, Nb, Rb, Ta, U, Zr, Y, La, Ce, Mo, Cu, Pb, Ni için 0.1 ppm; Co ve Th için 0.2 ppm; Nd için 0.3 ppm; Ga, Sr, W, As için 0.5 ppm; Tb, Tm, Lu için 0.01 ppm; Pr, Eu, Ho için 0.02 ppm; Er için 0.03 ppm; Sm, Gd, Dy ve Yb için 0.05 ppm; V için 8 ppm'dir.

2.1.3.8. Duraylı İzotop Analizleri

O- ve D- duraylı izotop analizleri, höylandit-klinoptilolitce zengin 5 adet örnek üzerinde Actlabs Analiz Laboratuvarı'nda (Kanada) gerçekleştirilmiştir. Örnekler, O- ve H-analizleri için cam şişe içerisine yerleştirilerek 200°C'de (zeolit minerali bünyesindeki zeolitik suyun kaybını önlemek için) 16 saat ısıtılmıştır. ¹⁸O değerleri, klasik BrF₅ metodu (Clayton ve Mayeda, 1963) kullanılarak Thermo Finnigan MAT-252 kütle spektrometresi ile ölçülmüştür. H değerleri için 0.5 mg örnek (200°C'de 16 saat suyu ısıtılmış) 5 mm x 3.5 mm gümüş kapsül içerisinde tartılmış, örnek veya kapsül yüzeyindeki adsorbe suyun atılması için örnek 100°C'de 1 saat ısıtılarak tartılmıştır. Örnekler daha sonra içerisinde hiç boşluk olmayacak şekilde otomatik bir örnekleyici içerisine doldurularak sıkıştırılmıştır. Örnekler 1450°C'de grafit kap içerisinde, H₂ için H₂O serbestleştirilmiş, bir PORAPLOT-Q gaz kromatografi kolonu ile ayrılmış ve Thermo Finnigan MAT 253 kütle spektrometresi ile ölçülmüştür. Oksijen ve hidrojen izotopik bileşimleri Viyana Ortalama Okyanus Suyu Standartı (V-SMOW)'na göre binde cinsinden ifade edilmiştir. αH ölçümlerinin tekrarlanabilirliği binde +/-3 iken, α¹⁸O ölçümlerinin tekrarlanabilirliği, referans malzemelerin tekrar ölçümlerine dayanır ve tekrarlanan örneklerde binde +/-

0.2'dir. Analizlerin hassasiyeti, Uluslararası izotopik standartlar için tüm kalibrasyonlar iç standartların kullanımı ile doğrulanmıştır.

2.1.4. Büro Çalışmaları

Arazi ve laboratuvar çalışmaları sonucunda elde edilen veriler, büro çalışmalarıyla analiz ve sentezlenerek değerlendirilmiştir. Büro çalışmalarının ilk kısmında çalışma alanında daha önce yapılmış çalışmalar derlenmiş ve incelenmiştir. Arazi çalışmalarıyla ve üzerinde değişiklik yapılan 1/25 000 ölçekli jeolojik harita ve tip kesitler farklı çizim programları yardımıyla büro çalışmaları sırasında yeniden hazırlanmıştır. Petrografik, mineralojik ve kimyasal analiz sonuçları ise çeşitli paket programlar yardımı ile değerlendirilmiş, grafik, diyagram ve tablolar halinde hazırlanmıştır.

Elde edilen tüm veriler ve büro çalışmaları sonucunda, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak "Yüksek Lisans Tezi" hazırlanmıştır.

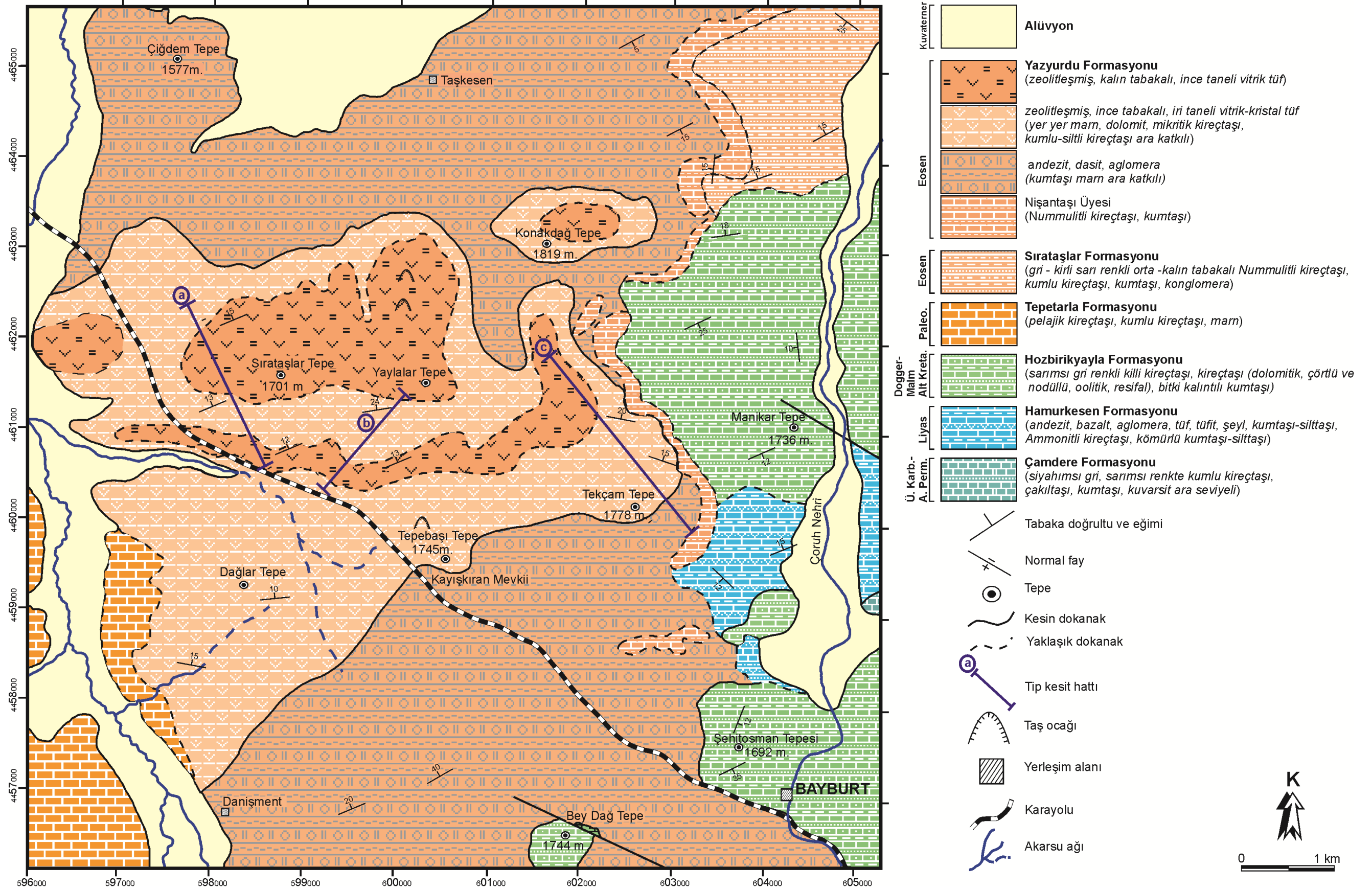
3. BULGULAR

3.1. İnceleme Alanının Jeolojisi ve Stratigrafisi

Çalışma sahası, Doğu Pontidler tektonik kuşağının güney kesiminde yer almakta olup, Permo-Karbonifer'den Kuvaterner'e kadar değişen yaşta ve litolojide farklı birimler içermektedir. Çalışma sahası ve yakın çevresinin genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesiti Şekil 3.1'de ve 1/25 000 ölçekli jeoloji haritası Şekil 3.2'de verilmiştir. Çalışmanın asıl konusunu oluşturan tüfler, Eosen yaşlı Yazyurdu Formasyonu içerisinde yayılım gösterir. Ayrıntılı olarak irdelenmiş olan tüfler, iri taneli ve ince taneli tüfler olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Çalışma sahasında gözlenen diğer formasyonlara ait litolojik özellikler, yayılımlar, dokanak ilişkileri ve yaşlar hakkında verilen bilgiler literatür verilerine dayanmaktadır.

Çalışma sahasındaki birimler, litostratigrafi esasları göz önüne alınarak yaşlıdan gence doğru aşağıdaki şekilde ayrırtlanmıştır:

- Çamdere Formasyonu (Üst Karbonifer-Alt Permiyen)
- Hamurkesen Formasyonu (Liyas)
- Hozbirikyayla Formasyonu (Dogger-Malm-Alt Kretase)
- Tepetarla Formasyonu (Paleosen)
- Sırataşlar Formasyonu (Eosen)
- Yazyurdu Formasyonu (Eosen)
 - Nişantaşı Üyesi
 - Tüfler
- Alüvyonlar (Kuvaterner)



Şekil 3.2. Çalışma sahası ve yakın çevresinin jeoloji haritası (Arslan vd., 2005a; Önenç vd., 2005'den revize edilmiştir).

3.1.1. Çamdere Formasyonu

Pulur metamorfileri (Ketin, 1951) üzerinde gri, koyu gri, sarımsı renklere fosilli kireçtaşı, dolomitik kireçtaşı, kuvarsit, kumtaşı, çakıltaşı ara seviyeli istif Keskin vd. (1990) tarafından “Çamdere Kireçtaşı” olarak adlandırılmıştır. İstifi oluşturan kayalar orta kalın tabakalı olup, erime boşlukları ve kalsit damarları içermektedir. Fosil içeriğine göre istifin yaşı Geç Karbonifer-Erken Permian (Gizeliyen-Asseliyen)’dir. Birim içerisinde yer yer gözlenen çakıltaşı seviyeleri denizel ortamın oldukça sığlaştığını ve kıyıya çok yaklaştığını göstermektedir. Ayrıca kuvars tanelerinin oldukça yuvarlaklaşmış olması ve çok kaba kumtaşı, çakıltaşı seviyelerinin varlığı yüksek enerjili bir ortama işaret etmektedir (Önenç vd., 2005).

3.1.2. Hamurkesen Formasyonu

Ağar (1977) tarafından tanımlanmış olan birim; gri, kırmızımsı-kahverengi çakıltaşı, kumtaşı, siltaşı, şeyl, marn, tuf, tüfit aralanması ile kırmızı renkli bol fosilli kireçtaşı bant ve mercikleri ile asidik-bazik lav akması, dayk ve sillerden oluşmaktadır. Hamurkesen Formasyonu Pelin (1977) tarafından “Hacıören Formasyonu”, Eren (1983) tarafından ise “Zimonköy Formasyonu” olarak adlandırılmıştır.

Hamurkesen Formasyonu’nu oluşturan kayalar birbirleri ile yanal ve düşey yönde geçiş göstermektedir. Formasyon, Pulur metamorfileri (Ketin, 1951) üzerine açılabilir uyumsuzlukla, üzerinde bulunan Dogger-Malm-Alt Kretase yaşlı Hozbirikyayla Formasyonu ile uyumlu olarak yerleşmiştir. Hamurkesen Formasyonu, kuvarsit ve şist çakıllarından oluşan kötü boylanmalı taban konglomerası ile başlamaktadır. “Ammonitico Rosso” fasiyesinin karakteristik özelliklerini gösteren ammonitli, mercanlı, belemnitli kırmızı renkli kumlu kireçtaşı, bant ve mercikler “Akçakuzu Kireçtaşı Üyesi” (Keskin vd., 1990), andezit, bazalt, tonalit daykaları ve mikrogranitler ise “Danzut Volkanik Üyesi” (Keskin vd., 1990) olarak tanımlanmıştır. Hamurkesen Formasyonu’nun yaşı kırmızı renkli kireçtaşlarından elde edilen fauna ve flora göre Liyas (Jura) olarak verilmiştir (Keskin vd., 1990). Formasyon’un tabanında yer alan çakıltaşı-kumtaşı aralanması ile bitkili kumtaşı ve kömürlü kumtaşı oluşumları, sığ denizel ve bataklık ortamı, daha üst kısımlarda gözlenen kumtaşı-siltaşı-kumtaşı aralanması ise derin denizel ortamı karakterize eder. Kırmızı renkli kireçtaşları bölgede hakim bir çökme ortamına işaret ederken; lav

akması, aglomera ve tüflerin formasyon içindeki varlığı volkanik aktivitenin zaman zaman etkin olduğunu, zaman zaman da ortamın duraylı bir hale geldiğini göstermektedir (Önenç vd., 2005; Danacı, 2009).

3.1.3. Hozbirikyayla Formasyonu

Ağar (1977) tarafından adlandırılan istif; gri, açık gri, sarımsı, boz renklerde, oolitik kireçtaşı, dolomitik kireçtaşı, kumlu kireçtaşları ile kumtaşı-silttaşı ara katkılı çörtlü bant ve nodüllerden oluşmaktadır. Ayrıca Formasyon, Özer (1984) tarafından “Ardıçlıgüney Formasyonu” ve Pelin (1977) tarafından ise “Berdiga Formasyonu” olarak adlandırılmıştır. Hozbirikyayla Formasyonu, kumtaşı, kıltaşı ara katkıları içerirken volkanik birimlerle kesilmektedir. Formasyon en altta kumlu kireçtaşı ile başlar ve masif kireçtaşı ile devam eder, çoğunlukla düşey yönde değişimler ve geçişler gösterir. Fosil içeriğine göre formasyonun yaşı Dogger-Malm-Erken Kretase olarak verilmiştir (Keskin vd., 1990). Formasyon içerdiği fosiller ile yanal ve düşey geçişlerle karbonat platformunda, gel-git ortamında çökelmiştir (Önenç vd., 2005). Ağar (1977), kireçtaşı içinde bulunan *Berriasella*'lardan 0-100 m derinliğinde olduğundan ve bu fosillerin az tuzlu ve orta soğuklukta bir denizel ortamda yaşadıklarından mikritik kireçtaşları içinde bol miktarda bulunan *Calpionella* zonlarının derin denizel ortamı işaret ettiğinden bahseder. Araştırmacı, formasyonun başlangıçta kısmen sakin ve çalkantılı az tuzlu, orta soğuklukta ve gittikçe derinleşen bir denizel ortamda çökelediğini vurgulamıştır (Önenç vd., 2005).

3.1.4. Tepetarla Formasyonu

Açık gri-yeşil ve boz renkli ince-orta tabakalı pelajik kireçtaşları ile ince-orta tabakalı kumlu kireçtaşları ve marn ara seviyelerinden oluşan birim Keskin vd. (1990) tarafından adlandırılmıştır. Formasyon, Liyas yaşlı hamurkesen Formasyonu ve Dogger-Malm-Erken Kretase yaşlı Hozbirikyayla Formasyonu üzerine aşıl uyumsuzlukla yerleşir. Fazla bir kalınlığa sahip olmayan (~200 m) Tepetarla Formasyonu'nun fosil içeriğine göre yaşı, Erken-Orta Paleosen olarak verilmiştir (Keskin vd., 1990; Önenç vd., 2005).

3.1.5. Sırataşlar Formasyonu

Ağar (1977) tarafından tanımlanan birim; gri, bej, kirli sarı, açık yeşil renkli orta-kalın tabakalı olup, *Nummulit*'li kireçtaşı, kumtaşı, yer yer marn ve kumlu kireçtaşı seviyelerinden meydana gelmektedir. Formasyon, kumlu kireçtaşı ve *Nummulit*'li kireçtaşı seviyeleri ile Dogger-Malm-Erken Kretase yaşlı Hozbirikyayla Formasyonu üzerine açısız uyumsuzlukla gelmektedir. Formasyonun yaşı, Keskin vd. (1990) tarafından Erken-Orta Eosen (Lütesiyen) ve Okay vd. (1997) tarafından ise Orta-Geç Eosen olarak verilmiştir. Formasyonun, içerdiği kayaç ve fosil türlerine göre, sığ sıcak denizel bir ortamda çöktüğü düşünülmektedir. Ayrıca karbonatlı seviyelerde çok iyi gelişmiş *Nummulit* formların bulunması ortamın sıcak, sığ ve sakin olduğunu göstermektedir (Önenç vd., 2005).

3.1.6. Yazıurdu Formasyonu

Keskin vd. (1990) tarafından tanımlanan formasyon; andezit, dasitik tüf, aglomera ile volkano-tortullarla ardalanmalı kumtaşı, silttaşı, marn ve kumlu-fosilli kireçtaşı seviyelerinden oluşmaktadır. Formasyon içindeki krem, beyaz ve sarı renkli tüfler, yöresel olarak "Bayburt Taşı" olarak da tanınmakta olup, taş ocaklarından çıkarılarak özellikle kaplama taşı olarak kullanılmaktadır. Formasyon, çoğunlukla Çoruh Nehri kuzey kısımlarında D-B yönünde dağılım gösterir. Formasyon, tabanda bol *Nummulit*'li kireçtaşları ile başlar (Şekil 3.3a, c), marn-kumtaşı ardalanması ile devam eder. Formasyon içinde ince bantlar halinde bulunan *Nummulit*'li seviyeler arasında yer alan lav akmaları, aglomera ve tüfler birbirleri ile yanal ve düşey yönde geçişlidirler (Önenç vd., 2005). Tüfler, kiltası- marn ara seviyeleri ile ayrılan iki alt birimden oluşmakta ve her birim kaba taneliden ince taneliye doğru bir derecelenme göstermekte olup, taban seviyelerinde kalın tabakalı, tavan seviyelerinde ise ince tabakalı bir görünüm sunmaktadırlar (Arslan vd., 2005a). Yazıurdu Formasyonu, kendinden yaşlı birimler üzerine açısız uyumsuzlukla yerleşir. Formasyon, Tokel (1972) tarafından tanımlanan Lütesiyen yaşlı Alibaba Formasyonu'yla ve Özer (1984) tarafından tanımlanan Tekçam Tepe Formasyonu ile denestirilebilir. Yazıurdu Formasyonu'nun yaşı altında ve içerisinde yer alan kireçtaşı seviyelerinin içerdiği faunaya dayanılarak Erken (?) -Orta Eosen (Geç Lütesiyen) olarak verilmiştir (Keskin vd., 1990).

3.1.6.1. Nişantaşı Üyesi

Yazyurdu Formasyonu'nun (Keskin vd., 1990) tabanında ve üst seviyelerinde lav akmaları, aglomera ve tüfler içinde ara seviyeler halinde kumlu kireçtaşı, *Nummulit*'li kireçtaşı ve kumtaşından oluşan birim, Nişantaşı üyesi olarak tanımlanmıştır. Birimin yaşı içerdiği fosil formlarına göre Orta Eosen (Üst Lütesiyen) olup, litolojik özellikleri ve içerdiği fosil türlerine göre sığ ve sıcak denizel bir ortamda çökelmiştir (Önenç vd., 2005).

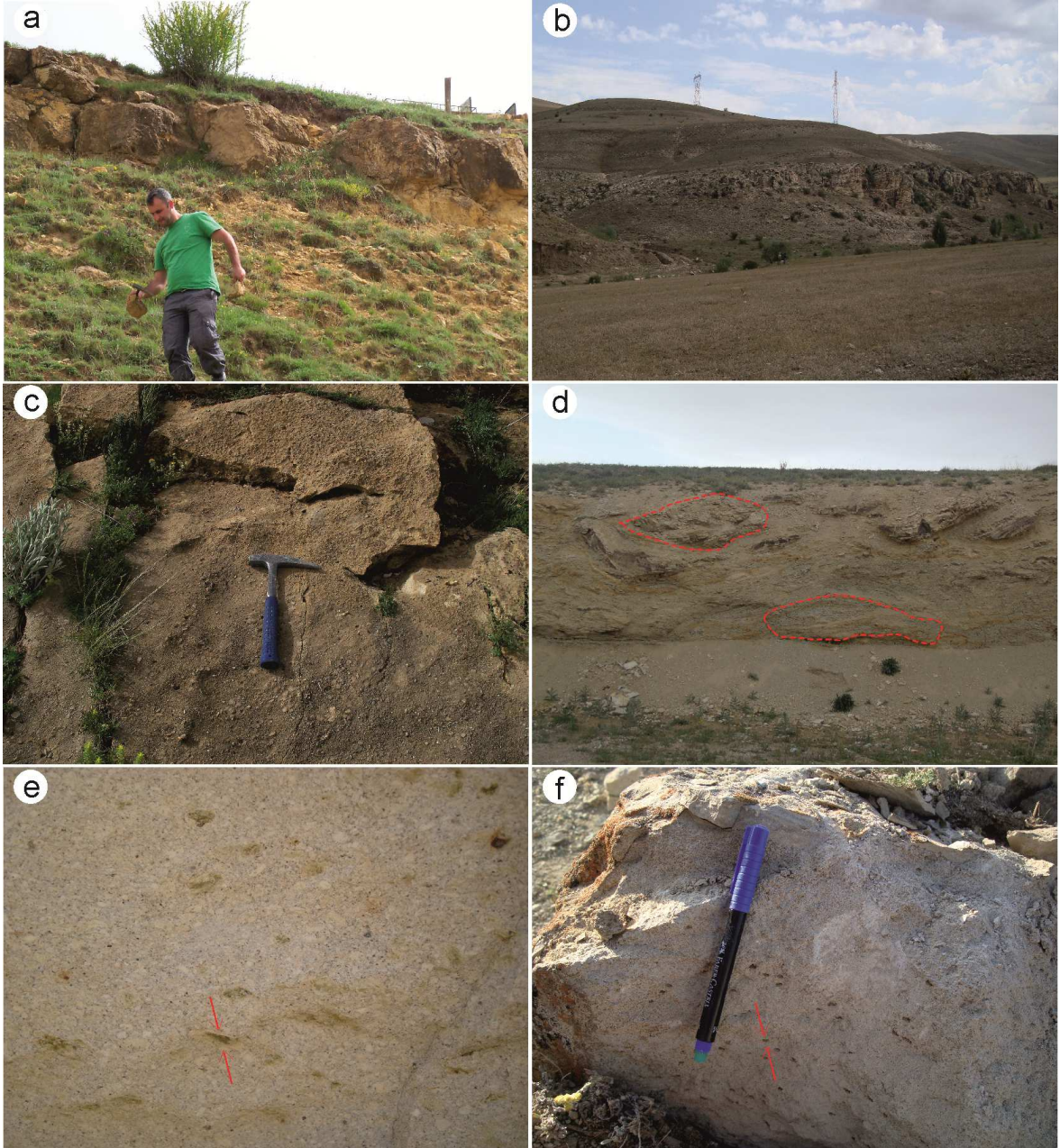
3.1.6.2. Tüfler

Yazyurdu Formasyonu içinde oldukça geniş bir alanda gözlenen dasitik-riyodasitik tüfler, ilk defa Arslan vd. (2005a) tarafından "Bayburt tüfleri" olarak tanımlanmış ve detaylı haritalanmıştır. Tüfler, en iyi ve yaygın olarak Sırataşlar Tepe, Kayışkıranbel Mevkii ve Tekçam Tepe civarında gözlenmektedir. Çalışmanın asıl konusunu oluşturan zeolitleşme tüflerinde meydana geldiği için bu lokasyonlarda sistematik örnekleme yapılmış ve 3 adet tip kesit alınmıştır.

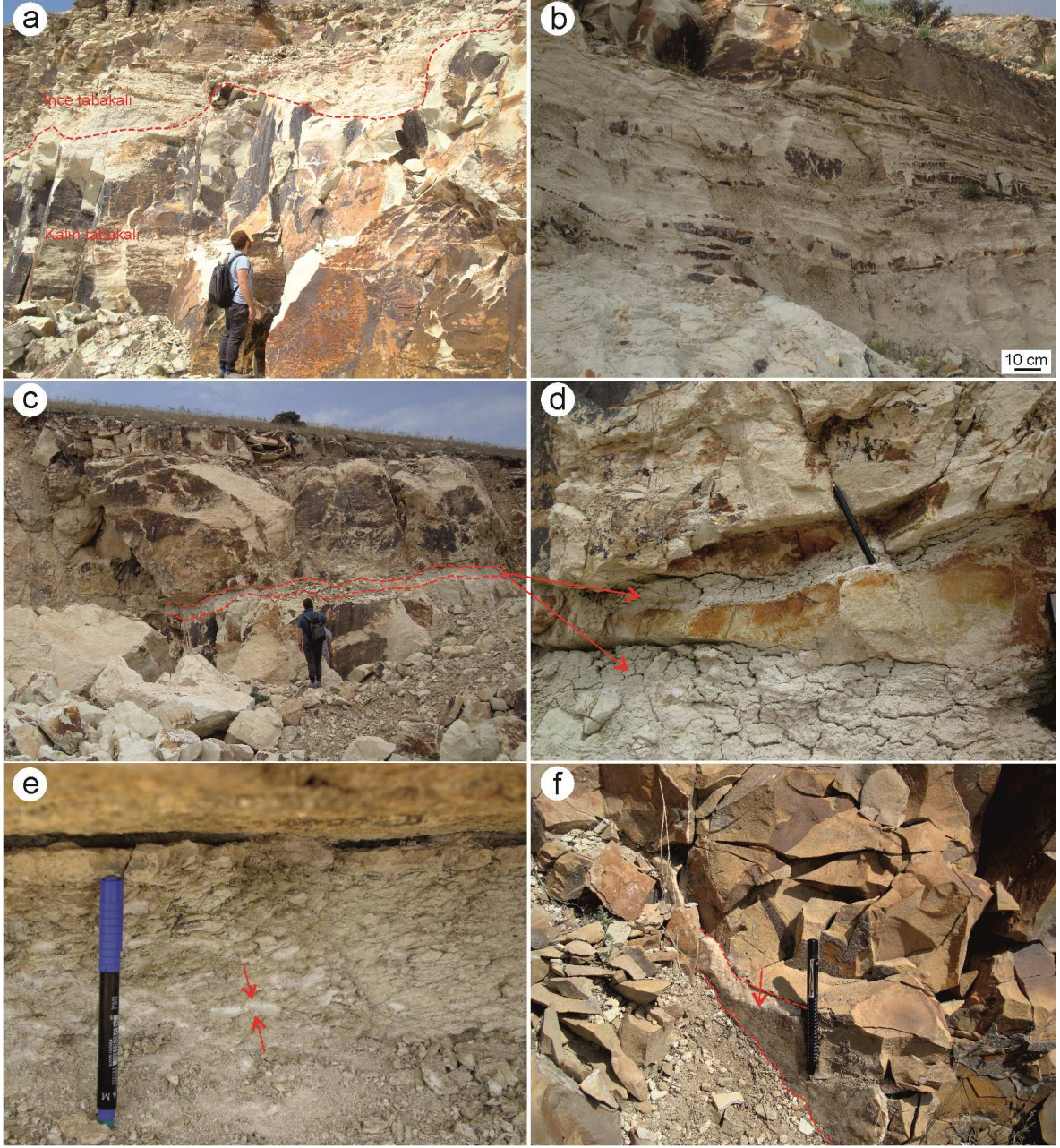
Tüfler, çoğunlukla *Nummulit*'li kireçtaşları üzerinde yayılım gösterirler (Şekil 3.3a, c). Tüfler, genellikle az engebeli, tepelerde ise korniş yapı (sert kayalık çıkıntısı) (Şekil 3.3b) ve yer yer merceksi yapı sunarlar (Şekil 3.3d). Tüfler içerisinde yer yer boyutları ~3 mm ile 1 cm arasında değişen yeşil renkli uzamış görünüme sahip pomza parçaları gözlenmektedir (Şekil 3.3e). İnce tabakalı (iri taneli) tüflerin yüzeyinde çoğunlukla ikincil gözenekler (Şekil 3.3f) olup, bunların ayrışan pomzanın yıkanması sonucu oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. Tüflerin taze yüzeyleri sarımsı, sarımsı krem ve yeşilimsi renkli, altere yüzeyleri ise sarımsı kahve ve koyu gri renklerde. Tüfler, arazide ince ve kalın tabakalı bir görünüme sahip olup, ince tabakalı tüfler çoğunlukla iri taneli (kristal bileşen baskın), kalın tabakalı tüfler ise ince taneli (camsı bileşen baskın) (Şekil 3.4a) seviyelere karşılık gelmektedir. İnce tabakalı tüfler genellikle bol kırık çatlaklı ve tabakalı bir yapı sunarlar. Tabaka kalınlıkları genellikle 1-5 cm arasında olup yer yer 15 cm'ye ulaşmaktadır (Şekil 3.4b). Tabakalar, KD-GB doğrultusunda 12°-25° arasında KB'ya eğimlidirler. Bazı yerlerde laminalı yapıya geçiş yaparlar ve açık-koyu renkli bantlaşmalar gösterirler. Kalın tabakalı tüfler, arazide yer yer masif bir görünüme sahip olup, kalınlıkları 50 cm'den 5 m'ye kadar değişmektedir (Şekil 3.4a). Tüfler, yer yer kil ve marn ara seviyeleri içermektedir (Şekil 3c). Tüflerdeki kırık-çatlak zonları boyunca yer yer killeşme,

karbonatlaşma ve silisleşme tespit edilmiştir (Şekil 3.4e, f). Ayrıca kırık yüzeyleri boyunca gelişen mangan dentritikleri bulunmaktadır.

Orta-Üst Eosen yaşlı (Arslan vd., 2005a) olduğu kabul edilen bu tüflerde ayrıca zirkon minerali üzerinde gerçekleştirilen U-Pb yaşlandırması da ~46-47 My (Lütesiyen, Orta Eosen) vermiştir (sözlü görüşme, Doç.Dr. Yener Eyüboğlu, 2015).



Şekil 3.3. Yazıyurdu Formasyonu'nun tabanını oluşturan *Nummulit*'li kireçtaşlarının genel görünümü (a, c), tüflere ait korniş yapı (b) ve mercekli yapı (d), tüflerde uzamış görünümlü yeşilimsi renkli pomza parçaları (e) ve ayrışan pomzaların yıkanması ile oluşmuş gözenekler (f)



Şekil 3.4. Tüflerde kalın ve ince tabakalanma (a), ince tabakalı tüflerin yakın görünümü (b), tüflerde gözlenen killi ara seviyenin uzaktan ve yakından görünümü (c, d), kırık ve çatlak zonlarında gelişen silisleşme (e), karbonatlaşma (f)

3.1.7. Alüvyonlar

Çoruh Nehri ve ona bağlı derelerde geniş alanlar oluşturan taraçalar, alüvyon ve moloz çökelleri çoğunlukla tutturulmamış çakıl, kum, kil, volkanik kayalardan ve kireçtaşlarından meydana gelmiş Kuvaterner yaşlı oluşuklardır.

3.2. Mineraloji ve Petrografi

3.2.1. Giriş

Eosen yaşlı Yazıyurdu Formasyonu içerisinde yer alan tüf seviyesinden arazide derlenen sistematik örneklerden yapılan ince kesitler polarizan mikroskopta detaylı olarak incelenerek tüfler ve bunlarla ilişkili karbonatlı kayaların dokusal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca tüflerin alterasyonu sonucunda oluşan ikincil minerallerin ve özellikle zeolit minerallerinin ayrımı, zeolit ve eşlikçi minerallerin bileşimleri, çeşitli mineralojik inceleme ve mineral kimyası analiz yöntemleri kullanılarak ortaya konulmuştur.

3.2.2. Polarizan Mikroskop İncelemeleri

3.2.2.1. Tüfler

Tüf örnekleri, yaygın olarak cam kıymıkları ve pomzalar (camsı bileşenler), daha az olarak plajiyoklas, kuvars, biyotit, sanidin ve opak mineraller (pirojenik mineraller) içermektedir. Tüf örnekleri, Schmid (1981) tarafından önerilen piroklastik kayaları oluşturan bileşenlerin tane boyu ve içerdikleri bileşenlere (pomza ve cam kıymıkları, kristal parçaları) göre yapılan sınıflama esas alınarak “*vitrik tüf*” ve “*vitrik-kristal tüf*” olarak tanımlanmışlardır. Ayrıca bileşenlerinin büyüklüğüne göre iri taneli ve ince taneli tüfler sırasıyla 1:1 ve 1:3 olan kristal bileşen/camsı bileşen oranları ile karakterize edilirler (Arslan vd., 2005a). Bu tanımlamaya göre vitrik tüfler ince taneli bileşenlerden, vitrik-kristal tüfler iri taneli bileşenlerden oluşmuştur. Vitrik tüflerdeki kristal içeriği ~%25 ve vitrik-kristal tüflerde kristal içeriği ~%45'e ulaşmaktadır. (Şekil 3.5, Şekil 3.6).

Cam kıymıkları, köşeli ve kenarları kırık V-Y veya kama şekilleriyle, pomzalar ise gözenekli uzamış lifi şekilleri (Fisher ve Schmincke, 1984) ile kolayca tanınmaktadırlar (Şekil 3.7). Bazı pomzalar büyük gözeneklere sahipken, bazıları oldukça küçük gözeneklere sahiptir. Pomzaların boyu yer yer ~2.7 mm'ye ulaşmaktadır (Şekil 3.7e-f, g-h). Cam kıymıkları ve pomzaların çoğunlukla ileri derecede altere oldukları gözlenmektedir.

Plajiyoklas, özşekilsiz ve yer yer yarı özşekilli irili-ufaklı kristaller halinde, nadiren iri latalar şeklinde ve bol kırık-çatlaklı bir görünümüne sahip olup, en yaygın pirojenik mineraldir. Polisentetik ikizlenme, zonlanma veya halkalı zonlanma göstermektedirler. Sönme açısı tayinine göre oligoklas (An_{24-28}) ve andezin (An_{38-42}) bileşimlidirler. Oldukça altere olduğu gözlenen plajiyoklas kristallerinde kısmen killeşme tespit edilmiştir (Şekil 3.6a-b, Şekil 3.8a-b). Kuvars, renksiz, çoğunlukla özşekilsiz, kenarları kırılmış-kemirilmiş kristaller ve tanesal agregatlar halinde olup, dalgalı sönme gösterirler (Şekil 3.6c-d, Şekil 3.8c-d). Biotit, çoğunlukla kahverenkli pleokroizma gösteren levhamsı bükülmüş-kıvrılmış kristalleri ve dilinimleri ile karakteristik olup, yer yer kloritleşme ve opaklaşma göstermektedir (Şekil 3.8e-f). Sanidin, renksiz, yarı özşekilli ve enine kırıkları ile nadiren bulunmaktadır (Şekil 3.8g-h). Opak mineraller, çok az miktarda ve çok küçük boyutlu olarak gözlenmektedir.

İncelenen tüflerde yaygın olarak zeolitleşme ve daha az olarak killeşme, silisleşme, kloritleşme ve karbonatlaşma gözlenmektedir.

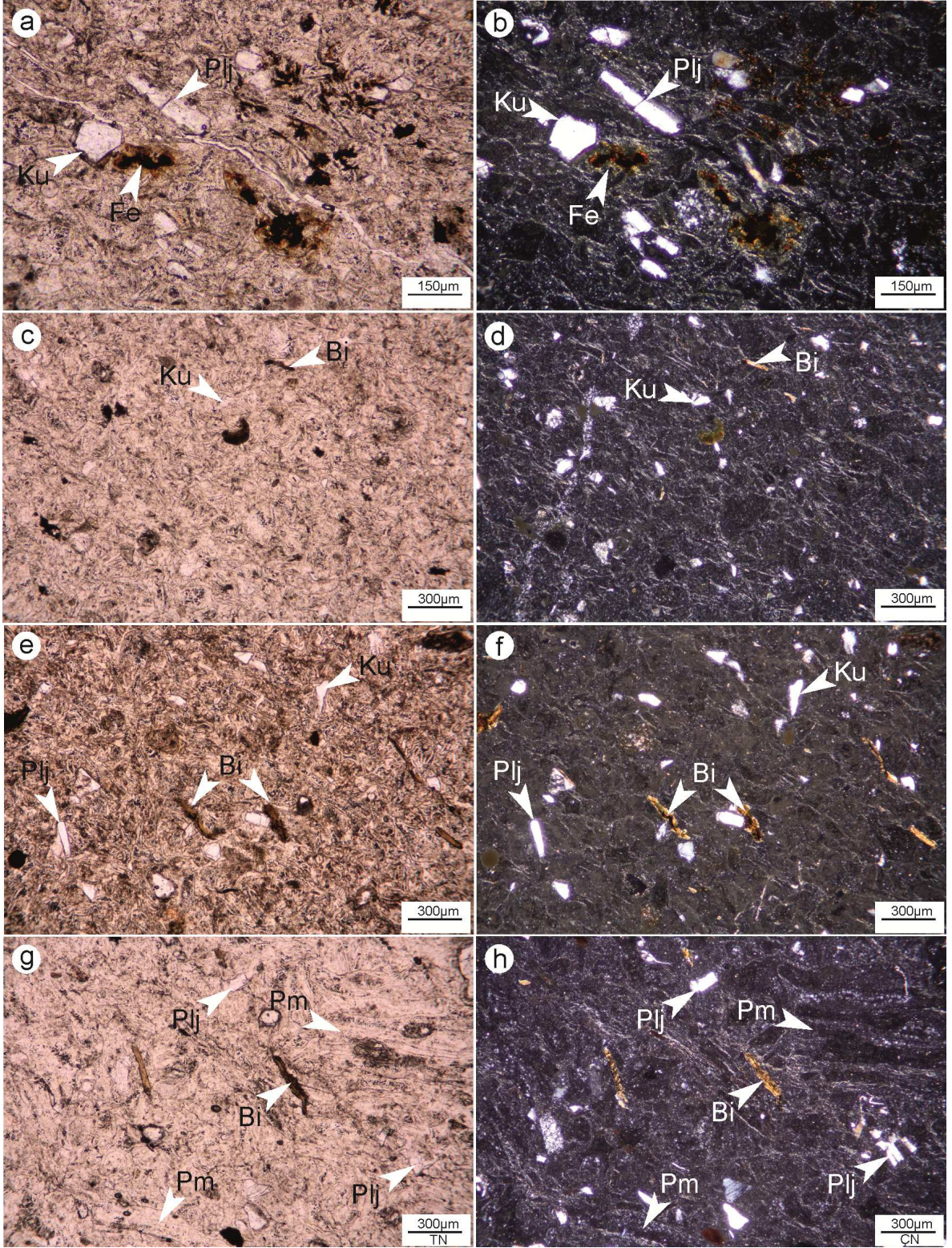
Zeolitleşme, tüflerdeki cam kıymıkları ve pomzaların devitrifikasyonu neticesinde önemli ölçüde gelişmiştir. Tüf örneklerinin çoğunda devitrifikasyon neticesinde skopülit (eğrelti otu) şekilli oluşumlar gözlenmiştir. Cam kıymıklarının kenar kısımlarından itibaren, pomzaların liflerinde ve gözeneklerinde düzensiz yığılımlar halinde veya karşılıklı tarak şekilli zeolit oluşumlarının büyüme gösterdikleri gözlenmiştir (Şekil 3.9).

Killeşme, devitrifikasyon sonucu çoğunlukla cam kıymıkları ve pomzaların kenarlarında, kahve renkli veya kirli toprağımsı renklere (muhtemelen yüksek Fe içeriklerinden dolayı) gözlenmektedir. Ayrıca plajiyoklasların alterasyonu ve mikro ölçekli kırık-çatlak dolgusu olarak da kil oluşumları saptanmıştır (Şekil 3.10a-b, c-d).

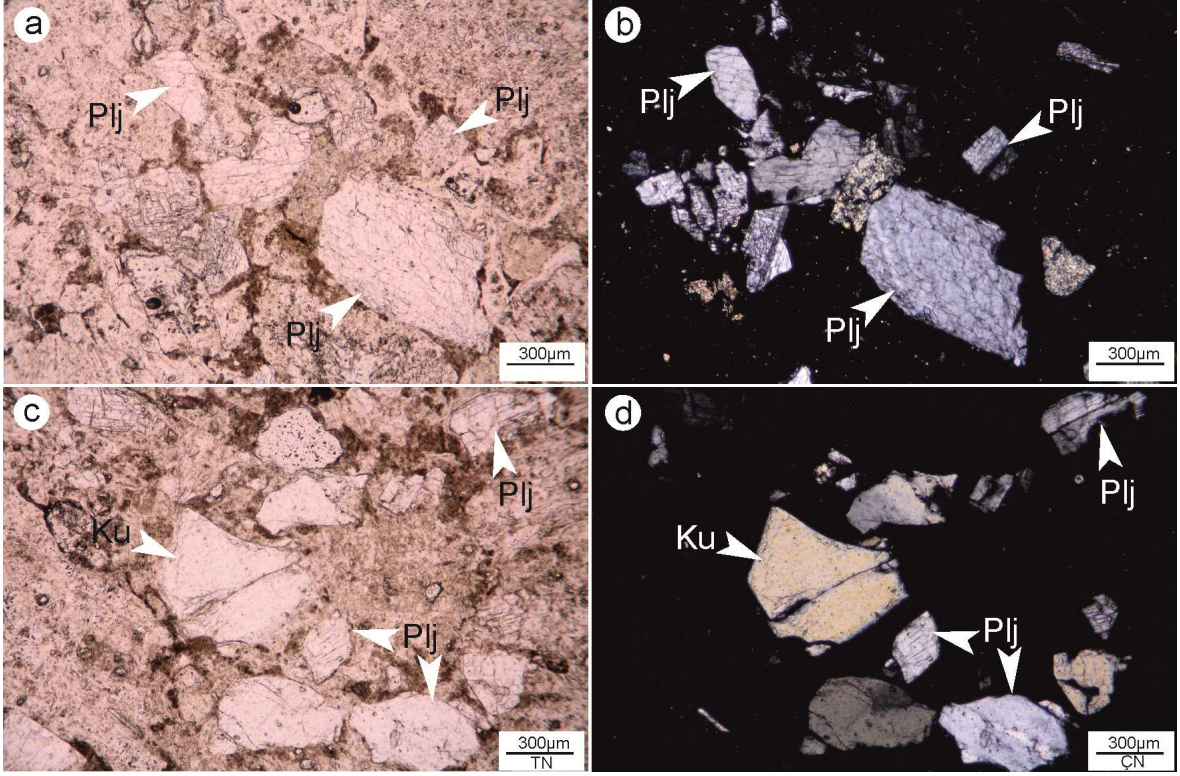
Silisleşme, cam kıymıkları ve pomzaların devitrifikasyonu sonucu özşekilsiz çok küçük tanesal agregat oluşumları halinde gözlenmiştir (Şekil 3.10e-f).

Kloritleşme, biyotitlerin alterasyonu ile az olarak gelişmiştir.

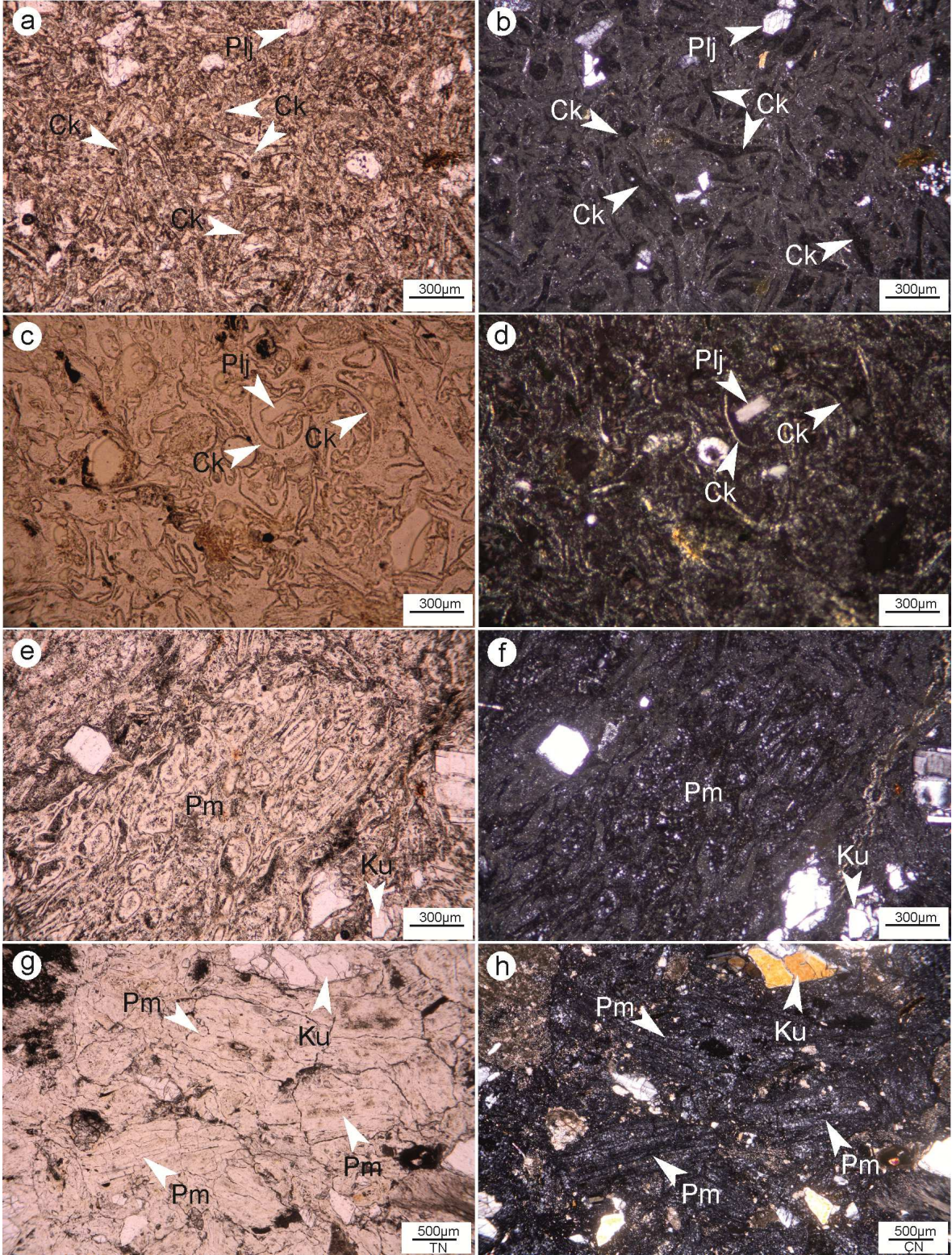
Karbonatlaşma, camsı bileşenlerin alterasyon ürünü olarak özşekilsiz küçük tanesal agregatlar ve yer yer mikro kırık/çatlak dolgusu olarak gözlenmiştir (Şekil 3.10g-h).



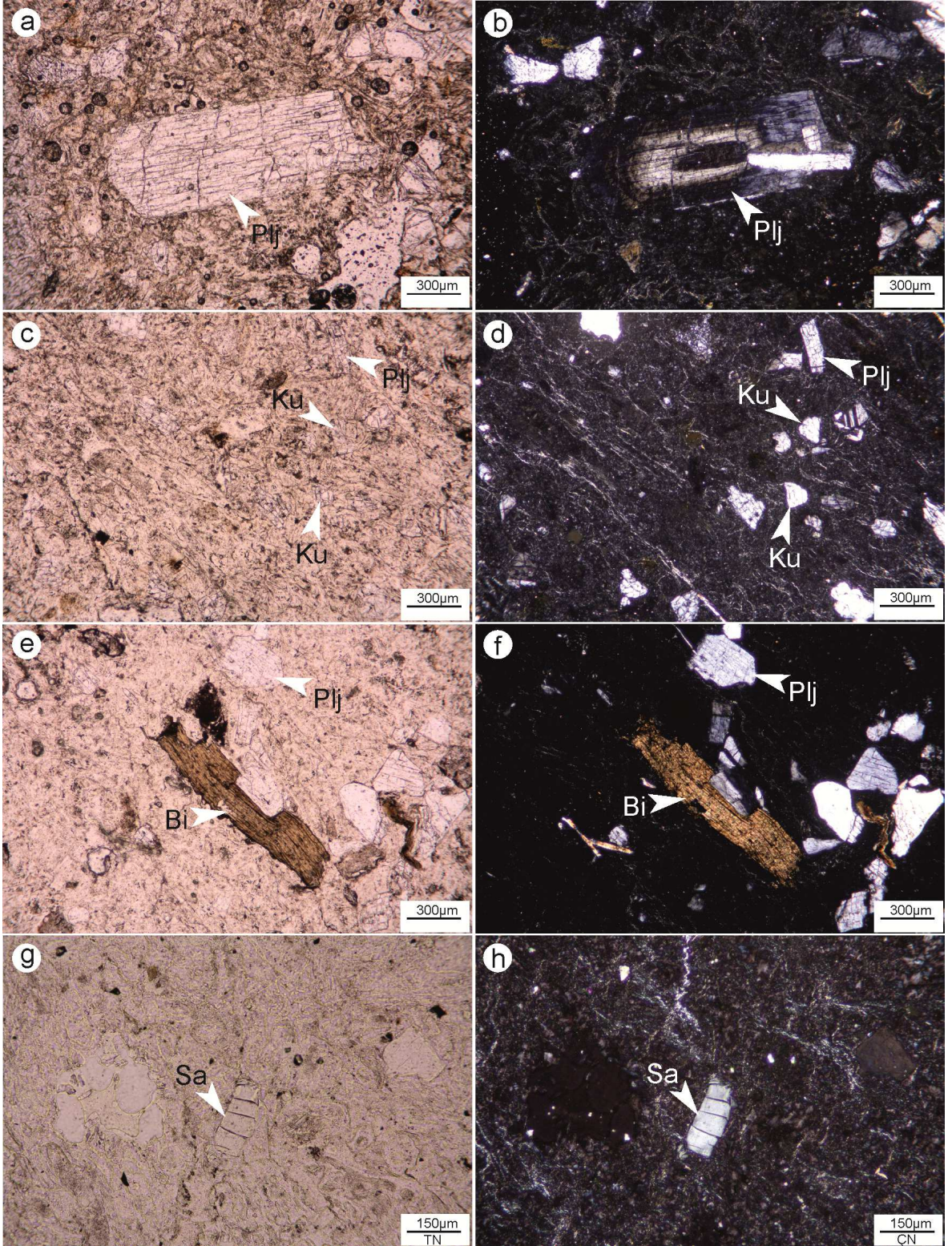
Şekil 3.5. İncelenen vitrik tüflerin tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görüntüleri. Örnekler; BT-8 (a-b), BT-12 (c-d), BT-31 (e-f) ve BT-34 (g-h). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars; Bi, biyotit; Fe, Fe-oksit; Pm, pomza



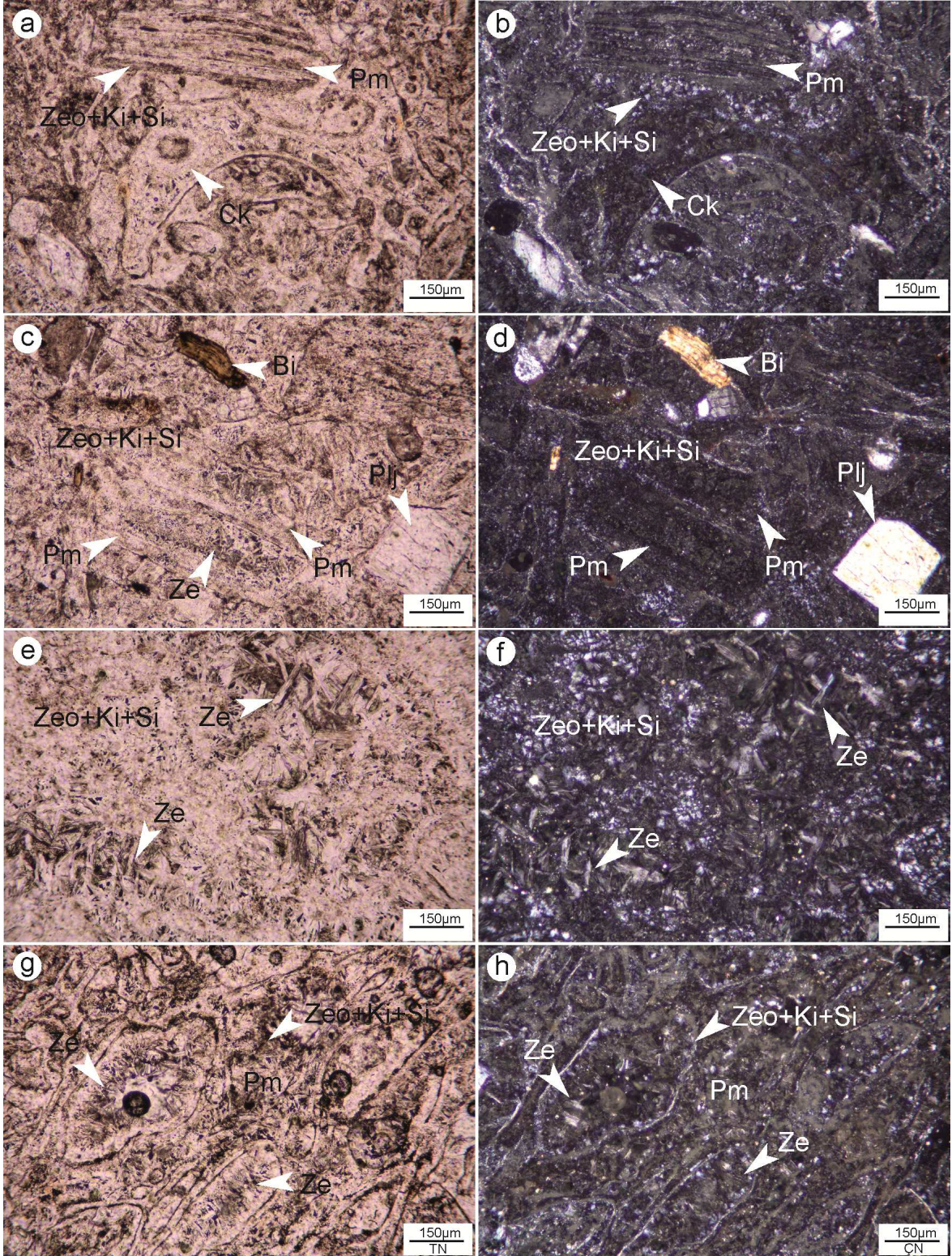
Şekil 3.6. İncelenen vitrik-kristal tüflerin tek nikel (TN) ve çapraz nikel (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. Örnekler; BT-17 (a-b), BT-47a (c-f). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars



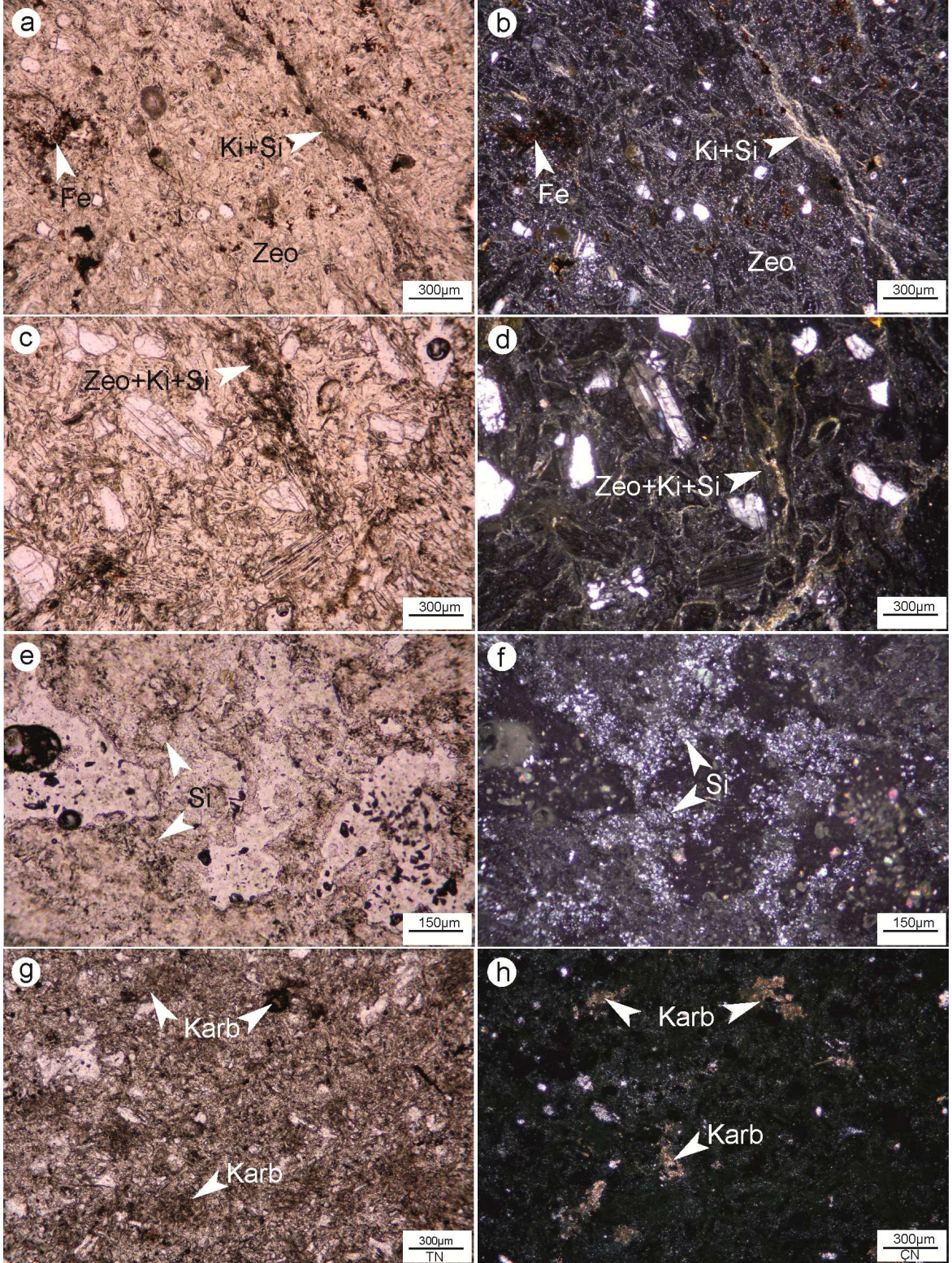
Şekil 3.7. İncelenen tüflerde camsı bileşenlerin (cam kıymıkları ve pomzalar) tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. Örnekler; BT-35 (a-b), T10 (c-d), BT-22 (e-f) BT-15 (g-h). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars; Ck, cam kıymığı; Pm, pomza



Şekil 3.8. İncelenen tüflerde kristal bileşenlerin (pirojenik mineraller) tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. Örnekler; BT-58 (a-b), BT-13 (c-d), BT-34 (e-f), T68 (g-h). Plj, plajiyoklas; Ku, kuvars; Bi, biyotit; Sa, sanidin



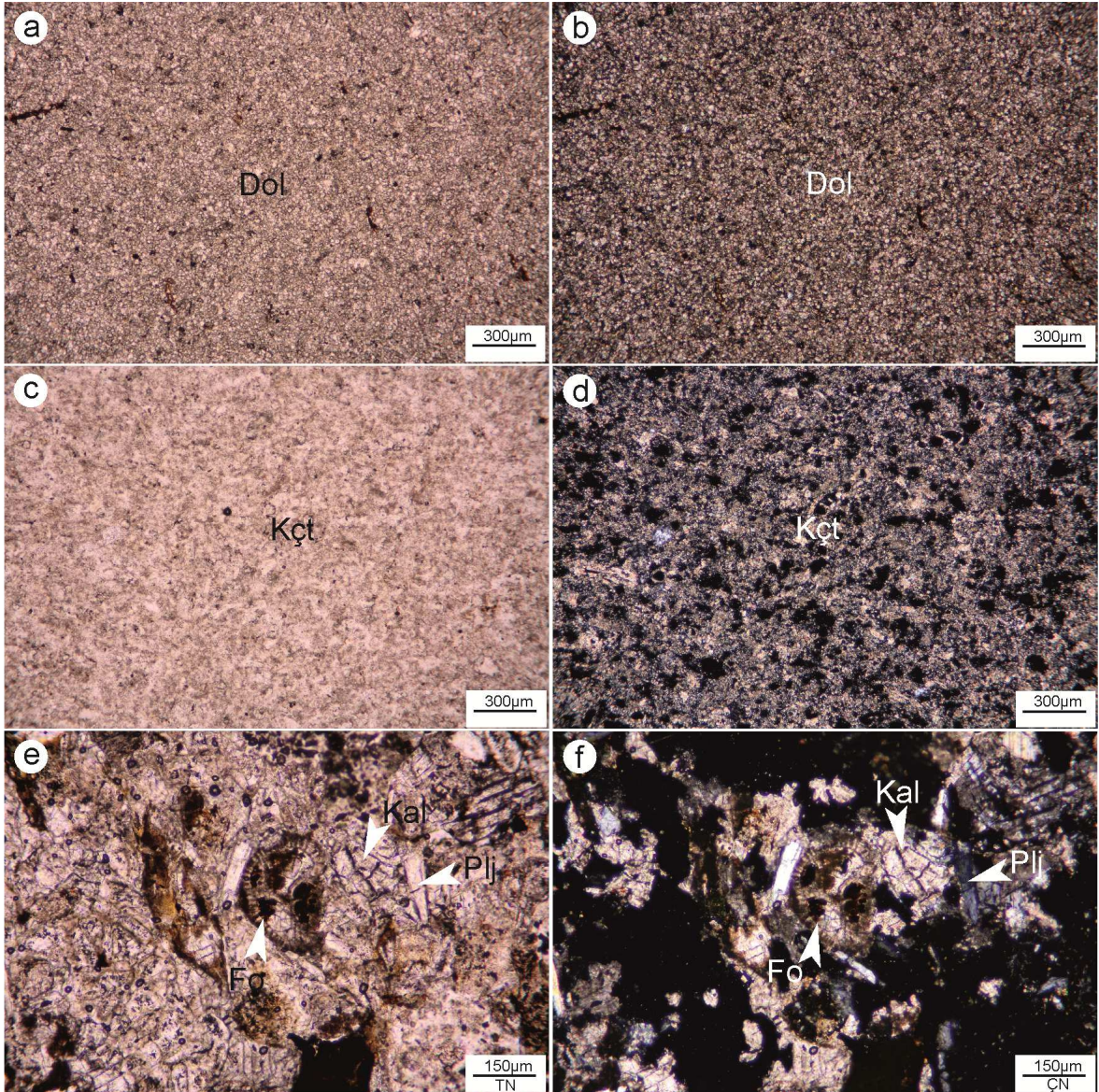
Şekil 3.9. İncelenen tüflerde cam kıymıkları ve pomzalardan itibaren gelişen zeolit ve eşlikçi minerallerin tek nikel (TN) ve çapraz nikel (ÇN) polarizan mikroskop görünüşleri. Örnekler; BT-40 (a-b), BT-34 (c-d), BT-47a (e-f), BT-58a (g-h). Plj, plajiyoklas; Bi, biyotit; Ck, cam kıymığı; Pm, pomza; Ze; zeolit, Zeo+Ki+Si; zeolitleşme+killeşme+silisleşme



Şekil 3.10. İncelenen tüflerde zeolitleşme, killeşme, silisleşme ve karbonatlaşmanın tek nikel (TN) ve çapraz nikel (ÇN) polarizan mikroskop görüntüleri. BT-8 (a-b), BT-58a (c-d), BT-45 (e-f), BT-20 (g-h). Fe, Fe-oksit; Ki+Si; killeşme+silisleşme; Zeo; zeolitleşme, Zeo+Ki+Si; zeolitleşme+killeşme+silisleşme; Si, silisleşme; Karb, karbonatlaşma

3.2.2.2. Karbonatlar

İncelenen tüflerde ara seviye olarak bulunan dolomit ve kırıntılı (killi-kumlu) kireçtaşları mikritiktir. Karbonat örnekleri, orta-ince dolomit ve kalsit kristalleri ile kırıntılı malzemeden oluşmaktadır. Örneklerden BT-29 dokusal özellikleri bakımından 100-200 m sığ derinliklerde oluşuma işaret etmektedir (Şekil 3.11a-b). BT-61 ve BT-27 örnekleri kum, silt ve kil boyutlu kırıntılar ve yer yer litik parçalar içeren kireçtaşlarıdır.



Şekil 3.11. İncelenen dolomit ve kırıntılı kireçtaşlarının tek nikol (TN) ve çapraz nikol (ÇN) polarizan mikroskop görüntüleri. BT-29 (a-b), BT-61 (c-d), BT-27 (e-f). Dol, dolomit; Kçt, kireçtaşı; Plj; plajiyoklas; Kal; kalsit; Fo; fosil

Fosil ve bitki kalıntıları da içeren örneklerde kısmen kırılmış ve iyi korunmuş olan fosil kavkılarının boşlukları kalsit, kuvars ve kırıntılar ile dolmuş olarak gözlenmektedir (Şekil 3.11c-d, e-f).

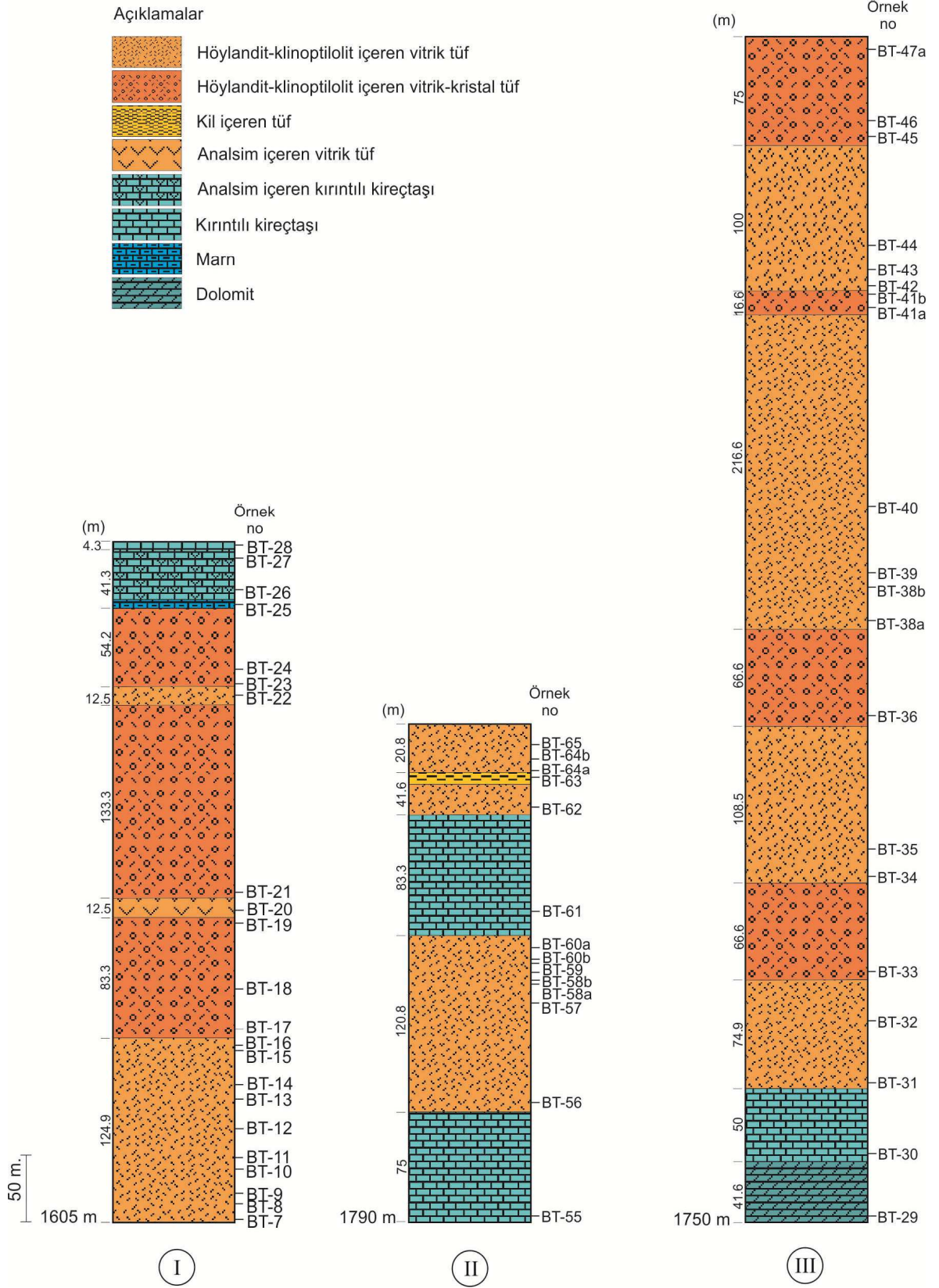
3.2.3. X-Işınlari Difraktometre (XRD) Analizleri

İnceleme alanında yapılan üç adet ölçülü tip kesitlerden (Şekil 3.12) sistematik olarak derlenen örneklerin tüm-kayaç toz X-ışınları difraktogramları kullanılarak, yanal ve düşey yönde tüm-kayaç pirojenik, zeolit ve eşlikçi mineral değişimleri, bolluk miktarları (%) ortaya konulmuştur (Tablo 3.1; Ek Şekil 1). X-ışınları difraktogramları kullanılarak kayaçların yarı nicel bileşimlerinin hesaplanması pek çok araştırmacının ilgisini çekmiş ve farklı eşitlikler öne sürülmüştür (Müller, 1967; Smith vd., 1987; Moore ve Reynolds, 1997; Środoń vd., 2001). Tüm-kayaç nicel mineralojik bileşim yüzdelerinin hesaplanmasında minerallerin yansıma şiddetleri kullanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan formül aşağıdaki gibidir.

$$\% a = (X_a \times \mu_a) / (X_a \times \mu_a + X_b \times \mu_b + X_c \times \mu_c \dots)$$

Formülde %a kayaçtaki “a” mineralin yüzdesini; X, mineralin difraktogramdaki yansımasının cm cinsinden yüksekliğini; μ mineralin absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir (JCDPSS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1990). Burada dikkat edilmesi gereken nokta, elde edilecek sayısal değerlerin minerallerin kayaç veya kil fraksiyonu içerisindeki kesin % miktarlarını vermekten daha ziyade birbirlerine göreceli oranını ifade etmektedir. Kayaç içinde bulunan minerallerin tamamının X-ışınları difraktogramlarından saptanması oldukça güçtür. Bu nedenle hesaplanan sayısal değerlerde hata payı bazı durumlarda %10’a kadar ulaşabilmektedir.

Tüm-kayaç toz örneklerinden elde edilen X-ışınları difraktogramları üzerinde Bragg kırınım koşulunu sağlayan ($n\lambda=2d\sin\Theta$) her 2Θ ’ya karşılık gelen (hkl) düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklıkları ve yansıma şiddetlerini (I/I^0) yansıtan piklere ait mineral fazları, JCPDS katalogları yardımı ile tespit edilmiştir. Standart olan bu kartlara göre değerlendirilen vitrik ve vitrik-kristal tüf örnekleri, yaygın olarak höylendit-klinoptilolit türü zeolit minerali içermektedir. Diğer mineral fazlarını ise kuvars, plajiyoklas, analsim, opal-CT, kalsit, biyotit ve kil mineralleri oluşturmaktadır (Tablo 3.1; Ek Şekil 1).



Şekil 3.12. İnceleme alanında yanal ve düşey yönde kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimlerini gösteren ölçülü tip kesitler. Tip kesit lokasyonları için Şekil 3.2'ye bakınız

Tablo 3.1. İncelenen örneklerin X-ışınları difraktogramları (Ek Şekil 1) kullanılarak elde edilen tüm-kayaç mineralojik bileşimleri (%). Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Kal, kalsit; Anl, analsim; Dol, dolomit (Camsı Bileşen =Höy-Kpt+opal-CT+Anl+Dol+Kil, Kristal Bileşen =Ku+Plj+Bi)

Örn.	Höy-Kpt	Ku	Plj	Kal	Bi	Opal-CT	Anl	Dol	Kil	Camsı Bileşen (%)	Kristal Bileşen (%)
<i>Höylandit-klinoptilolit içeren vitrik tüf</i>											
BT-7	57	19	9	4	-	-	-	-	11	72	28
BT-8	81	7	8	4	-	-	-	-	-	85	15
BT-9	52	6	8	4	-	17	-	-	13	86	14
BT-10	32	9	9	5	-	18	-	-	27	82	18
BT-11	60	6	20	4	-	10	-	-	-	74	26
BT-12	52	23	7	5	-	13	-	-	-	70	30
BT-13	63	-	28	-	-	9	-	-	-	72	28
BT-14	58	-	31	-	-	11	-	-	-	69	31
BT-15	24	-	7	12	24	17	-	-	16	69	31
BT16	27	11	23	12	-	-	-	-	27	66	34
BT-22	60	28	9	3	-	-	-	-	-	63	37
BT-31	62	14	24	-	-	-	-	-	-	62	38
BT-32	59	-	7	-	11	23	-	-	-	82	18
BT-34	75	10	15	-	-	-	-	-	-	75	25
BT-35	49	10	8	-	-	16	-	-	17	82	18
BT-38a	68	-	10	5	-	17	-	-	-	90	10
BT-38b	41	14	14	9	-	22	-	-	-	72	28
BT-39	44	9	21	-	-	26	-	-	-	70	30
BT-40	81	9	10	-	-	-	-	-	-	81	19
BT-42	29	-	34	-	-	37	-	-	-	66	34
BT-43	62	8	8	4	-	18	-	-	-	84	16
BT-44	55	13	22	10	-	-	-	-	-	65	35
BT-56	74	10	-	-	-	16	-	-	-	90	10
BT-57	71	5	11	-	13	-	-	-	-	71	29
BT-58a	86	7	7	-	-	-	-	-	-	86	14
BT-58b	66	25	9	-	-	-	-	-	-	66	34
BT-59	69	24	7	-	-	-	-	-	-	69	31
BT-60a	72	13	7	-	-	-	-	-	8	80	20
BT-60b	30	20	16	6	-	28	-	-	-	64	36
BT-62	71	29	-	-	-	-	-	-	-	71	29
BT-64a	65	35	-	-	-	-	-	-	-	65	35
BT-64b	68	32	-	-	-	-	-	-	-	68	32
BT-65	69	31	-	-	-	-	-	-	-	69	31
T69	70	-	13	-	-	17	-	-	-	87	13
T68	80	9	11	-	-	-	-	-	-	80	20
T67	74	5	1-	-	-	11	-	-	-	85	15
T66	59	6	15	-	11	8	-	-	-	68	32
T62	68	6	7	10	-	9	-	-	-	87	13

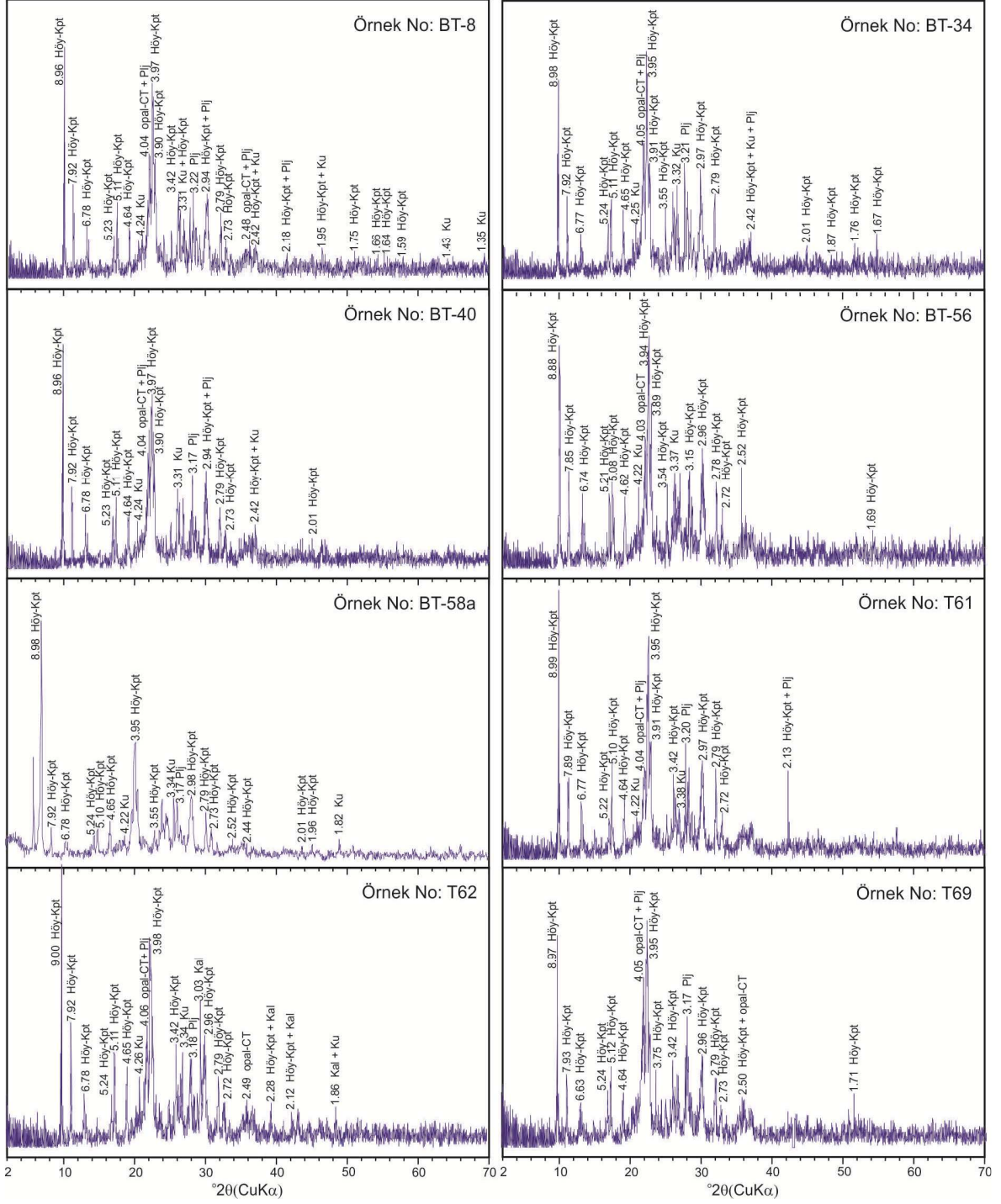
Tablo 3.1'in devamı

<i>Höylandit-klinoptilolit içeren vitrik tüf</i>											
T61	76	4	12	-	-	8	-	-	-	84	16
T60	87	6	7	-	-	-	-	-	-	87	13
T58	63	3	19	7	7	-	-	-	-	70	30
T57	82	4	14	-	-	-	-	-	-	82	18
T55	84	5	11	-	-	-	-	-	-	84	16
T54	81	7	12	-	-	-	-	-	-	81	19
T52	72	9	19	-	-	-	-	-	-	72	28
T11	64	30	6	-	-	-	-	-	-	64	36
T10	70	22	8	-	-	-	-	-	-	70	30
T6	93	-	7	-	-	-	-	-	-	93	7
T5	58	12	19	-	-	11	-	-	-	69	31
T3	54	14	12	-	-	20	-	-	-	74	26
T1	78	-	11	-	-	11	-	-	-	89	11
<i>Höylandit-klinoptilolit içeren vitrik-kristal tüf</i>											
BT-17	42	11	31	6	6	-	-	-	4	52	48
BT-18	28	9	55*	8	-	-	-	-	-	36	64
BT-19	41	30	12	6	-	-	-	-	11	58	42
BT-21	32	14	54*	-	-	-	-	-	-	32	68
BT-23	46	26	15	3	-	-	-	-	10	59	41
BT-24	36	45	13	6	-	-	-	-	-	42	58
BT-33	50	16	34	-	-	-	-	-	-	50	50
BT-36	41	6	48*	5	-	-	-	-	-	46	54
BT-41a	49	3	40*	2	6	-	-	-	-	51	49
BT-41b	50	36	14	-	-	-	-	-	-	50	50
BT-45	50	27	14	9	-	-	-	-	-	59	41
BT-46	33	19	41*	7	-	-	-	-	-	40	60
BT-47a	56	16	28	-	-	-	-	-	-	56	44
T59	45	-	34	-	21	-	-	-	-	45	55
T8	42	36	11	-	11	-	-	-	-	42	58
<i>Analsim içeren vitrik tüf</i>											
BT-20	-	61	13	-	-	-	26	-	-	26	74
<i>Kil içeren tüf</i>											
BT-63	15	15	-	-	-	-	-	-	70	85	15
<i>Analsim içeren kırıntılı kireçtaşı</i>											
BT-26	-	7	17	18	-	-	26	-	32	-	-
BT-27	-	15	49	15	-	-	21	-	-	-	-
<i>Kırıntılı kireçtaşı</i>											
BT-28	-	40	7	33	-	-	-	-	20	53	47
BT-30	-	30	6	56	-	-	-	-	-	8-	-
BT-55	-	40	-	60	-	-	-	-	-	-	-
BT-61	-	39	-	61	-	-	-	-	-	-	-
<i>Dolomit</i>											
BT-29	-	34	-	7	-	-	-	59	-	-	-
<i>Marn</i>											
BT-25	-	53	10	37	-	-	-	-	-	-	-

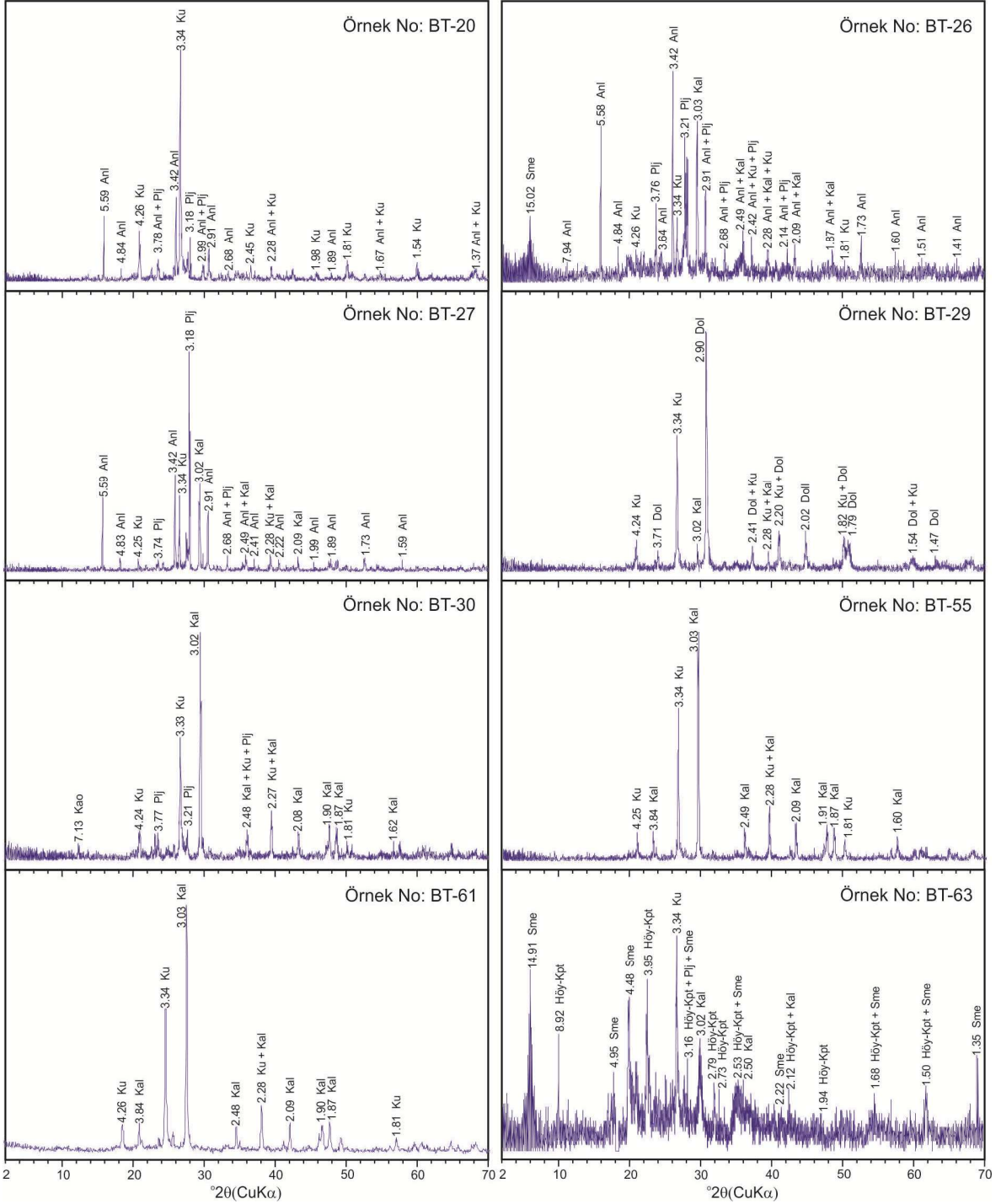
*, Örnekteki plajiyoklasa ait yansımaların (3.17-3.21 Å) göreceli çok yüksek olması nedeniyle % içerikleri de yüksek bulunmuştur (± 10).

X-ışınları difraktogramlarına göre höylandit-klinoptilolit tanımıyla pikleri 8.92-8.98 Å, 5.20-5.24 Å, 5.07-5.11 Å, 3.94-3.96 Å, 3.89-3.91 Å, 2.94-2.98 Å, 2.78-2.79 Å, 2.72-2.73 Å'da saptanmıştır (Şekil 3.13). X-ışınları difraktogramlarına göre, vitrik tüf örneklerinden BT-20 ve kırıntılı kireçtaşı örneklerinden BT-26 ve BT-27'nin analsim içerdiği tespit edilmiştir. Analsim içeren vitrik tüf ve kırıntılı kireçtaşı, kil içeren tüf, dolomit örneklerinin X-ışınları difraktogramları Şekil 3.14'de verilmiştir. Analsim minerali için ayırt edici pikler 7.94 Å, 5.58-5.59 Å, 4.83-4.84 Å, 3.64 Å, 3.42 Å, 2.91 Å, 2.68 Å, 2.49 Å, 2.41-2.42 Å, 2.22-2.28 Å, 1.87-1.89 Å, 1.73 Å'da belirlenmiştir (Şekil 3.14). Tüf ve karbonat örneklerinden BT-26, BT-30, BT-63, T68 ve T5 kil mineralleri içermekte olup, ayrıntılı tür tayini için yönlü örneklerde X-ışınları difraktogramları çekilmiştir (Şekil 3.15).

Höylandit ve klinoptilolit mineralleri eş yapıya sahip olup, X-ışınları difraktogramları çok benzerdir. Sadece X-ışınları difraktogram verilerine dayanarak höylandit-klinoptilolit ayırımının yapılması mümkün değildir. Bu mineraller arasında bazı d-mesafesi (Å) ve yansıma şiddet (I/I^0) değerleri arasında küçük farkların bulunduğu çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür (örneğin; Mumpton, 1960; Mason ve Sand, 1960; Sheppard, 1961; Merkle ve Slaughter, 1968; Brown vd., 1969; Boles 1972). Esenli (1992), d-mesafesi (Å) ve yansıma şiddet (I/I^0) değerleri arasındaki küçük farklılıkların bulunduğu esasına dayanarak, ısıl kararlılık ve kimyasal çalışmalar ile höylandit veya klinoptilolit olduğu belirlenmiş örneklerin X-ışınları difraktogramları üzerinde bir fark olup olmadığını detaylı olarak irdelemiş, iki mineralin $2\theta=14^{\circ}-18^{\circ}$ ($\text{CuK}\alpha$) arasındaki yansıma çizgilerinden net bir şekilde ayrılabilmesini ve buna bağlı olarak ısıl kararlılık özellikleri ile alkali/toprak alkali kation oranlarının büyük doğrulukla tahmin edilebileceğini belirtmiştir. Höylandit ve klinoptilolit, $d=5.24$ Å ($2\theta=16.90^{\circ}$) ve $d=5.11$ Å ($2\theta=17.30^{\circ}$) ($\text{CuK}\alpha$) mesafelerinde düşük-orta iki adet pik çizgisine sahiptir (JCPDS, 1990; Esenli, 1992). Esenli (1992), $I(d=5.11 \text{ Å})/I(d=5.24 \text{ Å})$ oranını kullanmış, bu oranın incelemiş olduğu örneklerde höylandit için 1.0 altında ve klinoptilolit için 1.28'in üzerinde olduğunu kaydetmiştir. Ayrıca araştırmacı, diğer ayırtman bir parametrenin bu yansıma çizgilerinden önce $2\theta=14.80^{\circ}-15.00^{\circ}$ civarında bulunan $d=5.98-5.90$ Å pik ile ilişkili olduğunu ve bu pikin höylanditlerde gözlenmediğini, klinoptilolitlerde ise belirli bir yükseklikte olduğunu rapor etmiştir. İncelenen tüf örneklerinde höylandit-klinoptilolit $I(d=5.11 \text{ Å})/I(d=5.24 \text{ Å})$ oranı 0.69-2.58 (ortalama=1.40, n=66) arasında ve $2\theta=14.80^{\circ}-15.00^{\circ}$ civarındaki $d=5.98-5.90$ Å piki ise 5.89-5.95 Å aralığında gözlenmiş olup, klinoptilolit olarak yorumlanmıştır.

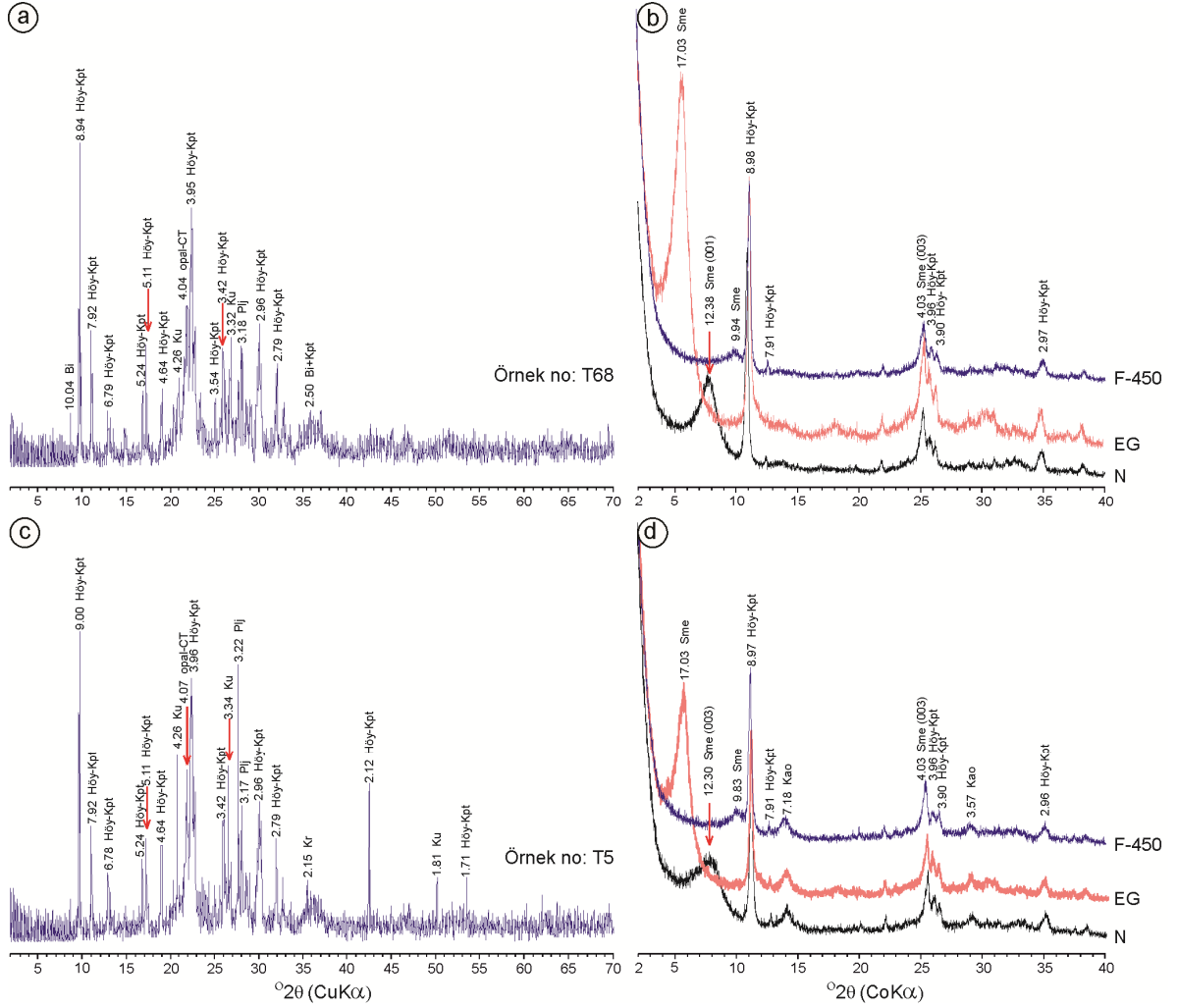


Şekil 3.13. İncelenen höylandit-klinoptilolitce zengin tüf örneklerine ait X-ışınları difraktogramları. Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Anl, ansim; Kal: kalsit; Sme, simektit



Şekil 3.14. İncelenen analsim içeren vitrik tüf (BT-20), analsim içeren kırıntılı kireçtaşı (BT-26, BT-27), dolomit (BT-29), kırıntılı kireçtaşı (BT-30, BT-55, BT-61) ve kil içeren tüf (BT-63) örneklerine ait X-ışınları difraktogramları. Höy-Kpt, höylendit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj; plajiyoklas; Anl, analsim; Kal, kalsit; Sme, simektit; Dol, dolomit

İncelenen tüflerde kil mineral tanımlamaları hazırlanan yönlü örnekler üzerinden, normal (N), etilen glikolle doyurulmuş (EG) ve 450°C fırınlanmış (F-450) durumlarda alınan X-ışınları difraktogramları ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.15). Zira kil minerallerinin tanımlanması için (001) bazal yansımalarının bilinmesi gerekir (Wilson, 1987). Yapılan kil fraksiyonu ($< 2\mu\text{m}$) çalışmalarında incelenen örneklerde yaygın kil mineralinin simektit grubu, daha az oranda da kaolinit grubu olduğu belirlenmiştir. Simektitler genel olarak 12.0-15.9 Å arasında pik vermekte olup, Ca ve Na uç üyeleri ile temsil edilirler. Saf simektitlerin bazal yansımaları düzenli bir sıralama halinde integral seri gösterir (Hoffmann ve Hower, 1979). Ca-simektitler ile Na-simektitlerin ayırımı (001) bazal yansımaları ve diğer yansımalar arasındaki farklara bakılarak saptanmaktadır. Ca-simektitlerin (001) yansıması 15.2 Å civarında, Na-Ca simektitlerin (001) yansıması 14.7-12.6 Å ve Na-simektitlerin (001) yansıması 12.6 Å civarındadır (Yalçın ve Gümüşer, 2000). İncelenen örneklerin normal (N) X-ışınları difraktogramlarında simektitlerin bazal yansımaları 12.38 Å ve 12.30 Å'dur (Şekil 3.15b, d). Simektitlerin (002) yansıma pikleri normal çekimlerde ve fırınlama işlemlerinde çok iyi gözlenmezken, etilen glikolle muamele edilmiş çekimlerde gözlenebilmektedir. Etilen glikolle doyurulan simektitlerin 17.03 Å'a kadar şiştikleri, 450°C'ye kadar ısıtıldıklarında 9.94 Å ve 9.83 Å'a yıkıldıkları gözlenmiştir (Şekil 3.15b, d). Glikollenme sonucu gözlenen ~ 17 Å piki ile fırınlanmadan sonra oluşan ~ 10 Å piki saf simektitlere işaret eder. İncelenen T5 nolu örnekte kaolinit grubunun ayırt edici (001) ve (002) bazal yansımaları (Moore ve Reynolds, 1997) 7.18 Å ve 3.57 Å'da tespit edilmiştir (Şekil 3.15d). Etilen glikolle doyurma ve 450°C'de fırınlanma işlemlerinde mineral yapısında bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, fırınlama işleminin 550°C'ye kadar devam etmesi halinde kaolinit grubu hidroksit yapraklarının kaybolmasına neden olarak mineral yapısında bir değişiklik olacağı bilinmektedir (Moore ve Reynolds, 1997).



Şekil 3.15. İncelenen tüf örneklerinde tüm-kayaç (a ve c) ve kil fraksiyonunun ($< 2\mu\text{m}$) yönlü normal (N), etilen glikolle doyurulmuş (EG) ve 450°C fırınlanmış (F-450) (b ve d) X-ışınları difraktogramları. Sme, simektit; Kao, kaolin; Höy-Kpt, höyländit-klinoptilolit

3.2.3.1. Rietveld Arıtım Yöntemi

İncelenen höyländit-klinoptilolitce zengin tüf örneklerinden tüm-kayaç X-ışınları difraktogram ham verileri kullanılarak Rietveld arıtım yöntemi (Rietveld, 1969) ile hesaplama yapılmış ve uyumluluk test edilmiştir. X-ışınları difraktogramlarından elde edilen bu verilerin yanında aletsel parametreler de oldukça önemlidir. Çünkü maddeye ait bilgiler yanında aletsel parametrelerdeki en küçük sapma analizin hatalı yapılmasına neden olur. Bu nedenle yapılan her çekimde çekim tarihinden ortam sıcaklığına ve zamana kadar bir çok bilgiyi içinde barındıran aletsel parametrelerin kaydının tutulması ve çekim yapılan maddenin çekim bilgilerinin saklanması gerekmektedir. Höyländit-klinoptilolitce zengin

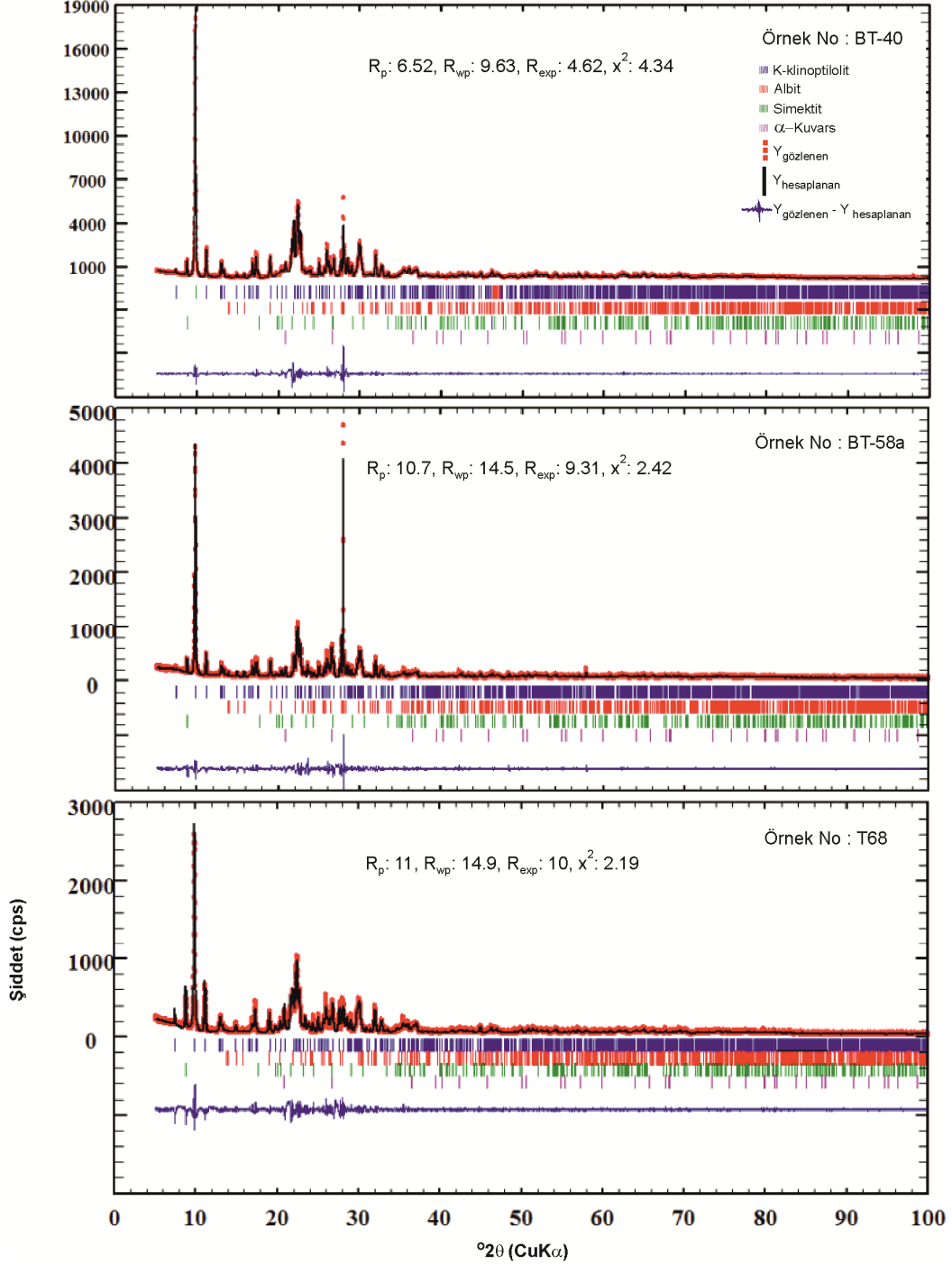
örnekler üzerinde kristal yapı özellikleri ve fazların belirlenebilmesi için FullProf programı ile Rietveld arıtımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.16). Arıtım işlemi gözlenen ve hesaplanan değerler arasındaki fark en az olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

İncelenen örneklerdeki minerallerin birim hücre parametreleri ve atom koordinatları FindIt programından elde edilmiştir (Tablo 3.2). Kristallografi programları tarafından tanımlanmış birçok veri tabanı mevcut olup, en çok kullanılan format “Uluslararası Kristallografi Birliği” (IUCR) tarafından geliştirilen “.cif ” formatıdır. Bu formattaki dosyalar yapısı bilinen veya tam olarak çözümlenmeye yaklaşılmış maddelerin birim hücre değerleri ve atomik pozisyonları gibi değerleri içermektedir. İncelenen örneklerin X-ışınları difraktogramları, ICSD veri tabanı bilgileriyle karşılaştırılmış ve K-klinoptilolit 87847, albit 87656, simektit 166967 ve α -Kuvars 153455 numaralı kart bilgileri ile uygunluk göstermiştir.

Höylandit ve klinoptilolit, her ikisi de C2/m grubu monoklinik zeolit mineralleri olup, birim hücre parametreleri; höylandit için $a=17.70 \text{ \AA}$, $b=17.94 \text{ \AA}$, $c=7.42 \text{ \AA}$, $\beta=116.24^\circ$ ve klinoptilolit için $a=17.62 \text{ \AA}$, $b=17.91 \text{ \AA}$, $c=7.39 \text{ \AA}$, $\beta=116.18^\circ$ ’dir (Gottardi ve Gali 1985; Joshi vd., 1997). Birim hücre parametreleri ve atom koordinatları FullProf programında kullanılarak incelenen örneklerde dört faz içeren bir arıtım deseni elde edilmiştir. Elde edilen bu matematiksel desen X-ışınları difraktogramlarından alınan veriler ile matematiksel olarak karşılaştırılmıştır. Grafiklerde $Y_{\text{gözlenen}}$ ve $Y_{\text{hesaplanan}}$ desenlerin birbiri ile uyumluluğundaki düzgünlük derecesi Rietveld arıtım metodunun doğruluğunun bir göstergesidir. Her bir örnek için elde edilen X-ışınları toz kırınım deseninde Bragg kırınım konumları, ana faz olarak K-klinoptiloliti, diğer fazlar olarak da albit, simektit ve α -kuvarsı ifade etmektedir (Şekil 3.16). Ana faz olarak görülen K-klinoptilolit, monoklinik sistemde ve C2/m uzay grubunda kristallenmiştir. Ayrıca örneklerin birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri birbirlerine benzerlik göstermektedir (Tablo 3.2).

Birim hücre parametrelerin yaklaşık olarak bilinmesi ve hesaplanan I_k şiddet değerleri de uygun parametreler olarak kabul edilirse en küçük kareler yöntemi ile X-ışınları toz kırınım analizi yapılabileceği bilinmektedir (Rodriguez-Carvajal, 1990; Young, 1993). FullProf programı ile yapılan Rietveld arıtım sonuçlarının kalitesi uyum çarpanı adı verilen R_p (profil çarpanı), R_{wp} (ağırlıklı profil çarpanı), R_{exp} (beklenen ağırlıklı profil çarpanı) ve χ^2 (indirgenmiş Chi kare değeri) parametreleri ile belirlenmektedir. Bu parametreler, birbiri ile bağlantılı olup, FullProf programı tarafından otomatik olarak hesaplanmaktadır. Rietveld arıtımında iyi bir uyumluluk için R_{wp} ve R_{exp} değerlerinin

birbirine yakın olması ve doğru bir artırım için ise uyum çarpanı parametrelerinden χ^2 (Chi kare değeri)'nin 2'ye yakın olması gerekmektedir. İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin Rietveld son artırım R_p , R_{wp} , R_{exp} ve χ^2 değerleri Şekil 3.16'de verilmiştir.



Şekil 3.16. İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin Rietveld artırım yöntemi ile elde edilen X-ışınları toz kırınım desenleri

Tablo 3.2. İncelenen klinoptilolitce zengin tuf örneklerinde mineral fazlarının FindIt programıyla hesaplanan birim hücre parametreleri

Ör.	Ana fazlar	Kristal sistemi	Uzay grubu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
BT-40	K-klinoptilolit	Monoklinik	C 2/m	17.6321	17.9266	7.397	90	116.342	90	2095.2927
	Albit	Triklinik	C-1	8.1769	12.8284	7.123	94.074	116.548	88.417	666.7004
	Simektit	Monoklinik	C 2/m	5.2011	8.9497	10.2349	90	101.63	90	466.633
	α -kuvars	Trigonal	P 32 2 1	4.9177	4.9177	5.4059	90	90	120	113.2201
BT-58a	K-klinoptilolit	Monoklinik	C 2/m	17.649	17.9227	7.4024	90	116.421	90	2096.9348
	Albit	Triklinik	C-1	8.1546	12.8208	7.1266	94.041	116.525	88.621	664.9688
	Simektit	Monoklinik	C 2/m	5.1986	8.9663	10.2303	90	101.648	90	467.0323
	α -kuvars	Trigonal	P 32 2 1	4.9154	4.9154	5.4063	90	90	120	113.1234
T68	K-klinoptilolit	Monoklinik	C 2/m	17.6226	17.8903	7.396	90	116.2819	90	2090.7183
	Albit	Triklinik	C-1	8.1912	12.8618	7.1149	94.045	116.535	88.147	668.9495
	Simektit	Monoklinik	C 2/m	5.1936	8.9665	10.2317	90	101.428	90	467.029
	α -kuvars	Trigonal	P 32 2 1	4.9164	4.9164	5.4035	90	90	120	113.1092

3.2.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik (TG) Analizleri

Höylandit ve klinoptilolit birbiriinden ısı davranış (DTA-TG) analizleriyle ayırt edildiği bilinmektedir (Mumpton, 1960). Bu nedenle höylandit ve klinoptilolit ısı davranışlarını birçok araştırmacı (Mason ve Sand, 1960; Alietti, 1972; Boles, 1972; Alietti vd., 1977; Koyama ve Takeuchi, 1977; Langella vd., 2003) irdelemiş olup, Gottardi ve Galli (1985) tarafından üç tip ısı davranış tanımlanmıştır. Buna göre;

Tip I: Geri döndürülebilir absorbe su ve kafes yapıdaki küçük daralmalar $\sim 230^{\circ}\text{C}$ 'de, mineralin yeniden hidratlaşmasını engelleyen geri döndürülemez yapısal değişiklikler $230-260^{\circ}\text{C}$ arasında meydana gelir. 450°C 'den yüksek sıcaklıklarda mineral yapısı çöker.

Tip II: Geri döndürülebilir absorbe su ve kafes yapıdaki küçük daralmalar $\sim 280^{\circ}\text{C}$ 'de, mineralin yeniden hidratlaşmasını engelleyen geri döndürülemez yapısal değişiklikler $280-400^{\circ}\text{C}$ arasında meydana gelir. 550°C 'den yüksek sıcaklıklarda mineral yapısı çöker.

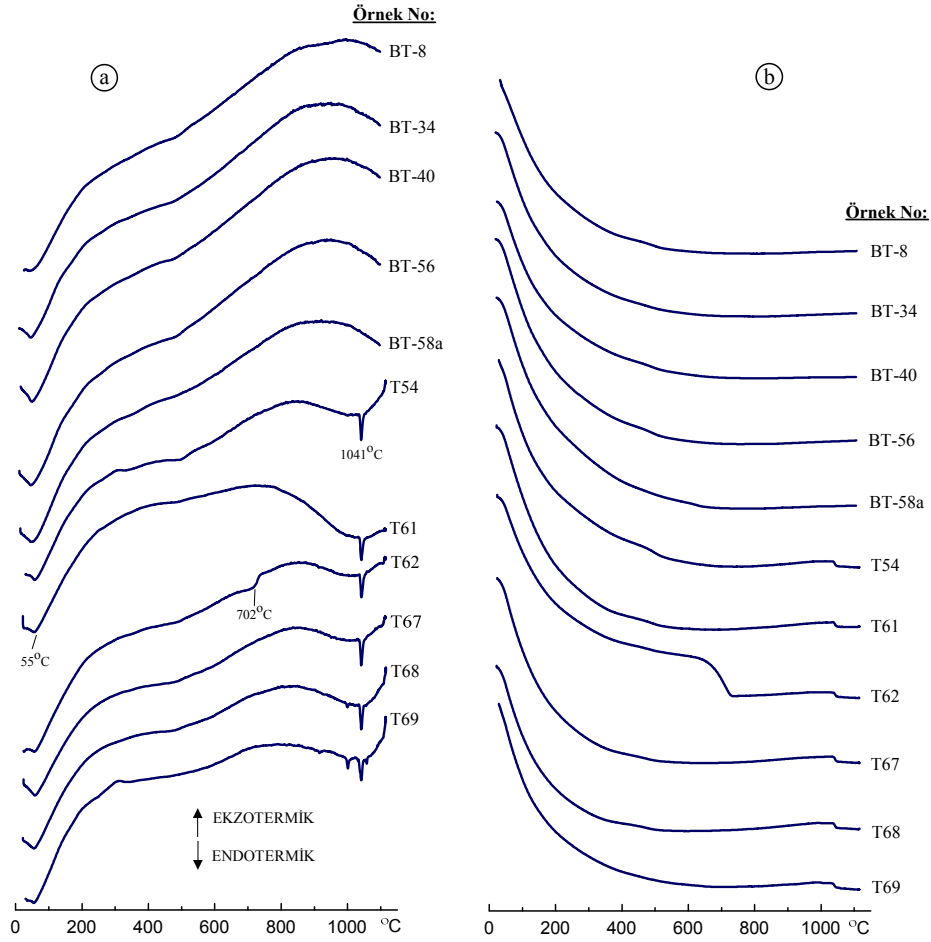
Tip III: Sürekli geri döndürülebilir absorbe su ile çok küçük yapısal daralmalar meydana gelir ve yapısal bozulmalar 750°C 'ye kadar gerçekleşmez.

Klinoptilolit ısı davranışının başlıca kafes yapısındaki katyon içeriğine ve daha az oranda ise Si/Al oranına bağlı olduğu ifade edilmiştir (Gottardi ve Galli, 1985). Yüksek Al ve toprak alkali katyon içeriği Tip I ısı davranışlarına neden olurken, Si ve/veya toprak alkali katyon içeriğindeki bir artış ise Tip I \rightarrow Tip II \rightarrow Tip III şeklinde takip edilen ısı

davranışlarda sürekli değişikliğe neden olmaktadır (Gottardi ve Galli, 1985). Klinoptilolitlerin $\sim 750^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldıklarında bir reaksiyon göstermedikleri, ancak 750°C 'de 4 saat ısıtıldıklarında yapılarının çökmeye başladığı, sıcaklık artışının devam etmesi durumunda yapısının tamamen çöktüğü ve X-ışını difraksiyon şeklinin kaybolduğu ve cama benzer amorf bir maddenin olduğu saptanmıştır (Mumpton, 1960). Höylanditlerin $230\pm 10^{\circ}\text{C}$ 'de daha az duraylı olup bu sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) "Höylandit B" olarak tanımlandıkları bilinmektedir (Slawson, 1925; Milligan ve Weiser 1937; Koizumi, 1953). Klinoptilolitlerin $\sim 230^{\circ}\text{C}$ 'de geniş endotermik pikten başka 1000°C 'ye kadar başka hiçbir termal reaksiyon göstermedikleri, höylanditlerin ise $230\pm 10^{\circ}\text{C}$ 'deki endotermik pikine ek olarak 300°C civarında keskin bir endotermik pik gösterdikleri, bu durumun höylandit-höylandit B faz dönüşümüne karşılık geldiği bildirilmiştir (Mumpton, 1960). Höylanditin yavaş olarak ısıtıldığında bünyesindeki absorbe suyu hızlıca kaybederek $230\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de çok hızlı dehidrate olduğu bilinmektedir (Breger vd., 1970).

İncelenen tüf örneklerinin DTA-TG analizleri, literatürdeki veriler ile karşılaştırıldığında Tip III (Gottardi ve Galli 1985) ile uyumlu ısıl davranış sergiledikleri gözlenmektedir (Şekil 3.17). İncelenen örneklerde $\sim 55^{\circ}\text{C}$ civarında gözlenen endotermik pikler absorbe suyun kaybı (Merkle ve Slaughter, 1968; Breger vd., 1970; Boles, 1972; Araya ve Dyer, 1981) ile ilişkilidir (Şekil 3.17a). Sprynskyy vd. (2010)'a göre klinoptilolitlerin DTA eğrilerinde $50-150^{\circ}\text{C}$ arasında endotermik bir pik gözlendiği ve bu pikin absorbe su ve gevşek bağlı su ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Perraki ve Orfanoudaki (2004)'e göre $25-100^{\circ}\text{C}$ arasındaki kütle kaybının absorbe su ve $100-200^{\circ}\text{C}$ arasındaki kütle kaybının ise gevşek bağlı absorbe su ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Korkuna vd. (2006), silikat minerallerinin (klinoptilolit gibi) yapısında bulunan bozulmamış suyun 100°C altında ve OH grubu su moleküllerinin 400°C üzerinde yapıdan uzaklaştığını belirtmişlerdir. Düşük sıcaklıklarda gözlenen bu endotermik pikin ($\sim 55^{\circ}\text{C}$) absorbe suyun bırakılmasında tane boyutu ve ısıtma miktarıyla ilişkili olduğu da bilinmektedir (Akdeniz ve Ülkü, 2008).

İncelenen tüf örneklerin DTA eğrilerinde $\sim 230^{\circ}\text{C}$ civarında yapıdaki OH grubu moleküllerin bozulması ile oluşması beklenen endotermik pik gözlenmemiş (Şekil 3.17a) olup, bu durumun klinoptilolitinin iki değerli (Mg, Ca, Ba) ve tek değerli (K) katyonlarca zengin olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.17. İncelenen klinoptilolite zengin tüf örneklerinin ısı kararlılık değişimini gösteren; (a) DTA ve (b) TG eğrileri

İncelenen örneklere ait Na+K /Ca+Mg oranı 0.47-8.97 ve iki değerli katyonların toplamı (Mg+Ca+Ba) 0.59-2.69 arasındadır (Tablo 3.5). Esenli ve Kumbasar (1994)'e göre 230°C'de gözlenen endotermik pik, katyon oranı ile ilişkili olup, Na+K /Ca+Mg oranı yaklaşık bir veya birden küçük ise oluşur ve bu oran birden büyük ise endotermik pik gözlenmez. Ayrıca, iki değerli katyonlarca zengin klinoptilolit 230°C'de bir endotermik reaksiyon gösterirken, tek değerli katyonlarca (K gibi) zengin klinoptilolit herhangi bir endotermik reaksiyon göstermez. 230°C'de endotermik pik gösteren klinoptilolit iki değerli katyon içeriği arttıkça daha belirgin hale gelir. Ayrıca iki değerli katyonlar yıkım sıcaklığının 750°C'den yaklaşık 700°C'ye düşmesine neden olurlar. Höylenditin, klinoptilolitten daha yüksek sıcaklıklarda dehidrate olduğu ve klinoptilolitin iki değerli katyon içeriği arttıkça daha yüksek sıcaklıklarda su tuttuğu da bildirilmiştir (Esenli ve Kumbasar, 1994).

İncelenen klinoptilolitce zengin örneklerin DTA eğrilerinde $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen endotermik pik (Şekil 3.17a) klinoptilolit yapısının çökmesi ile ortamdaki uzaklaşan iyonların kaybı ile ilişkilidir. $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ civarında gözlenen pikler ise (Şekil 3.17a) kristal yapının kaybı ile ilişkili olup, başka bir kristale veya amorf faza dönüşüm (Akdeniz ve Ülkü, 2008) nedeniyle gerçekleşmiş olmalıdır.

İncelenen klinoptilolitce zengin örneklerin TG eğrilerinde (Şekil 3.17b) $35-1100^{\circ}\text{C}$ arasında dehidroksilasyon (OH kaybı) ve dehidratasyon (suyun kaybı) sonucu yaklaşık olarak %22'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup, kütle kaybı $\sim 800^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam etmiştir. $\sim 35-350^{\circ}\text{C}$ arasında hızlı bir kütle kaybı, $350-800^{\circ}\text{C}$ arasında ılımlı bir kütle kaybı gerçekleşmiştir (Şekil 3.17b). Breck (1974)'e göre klinoptilolit yapısal suyunu 360°C 'den sonraki sıcaklıklarda kaybeder. Ayrıca klinoptilolitdeki kütle kaybının iki değerli katyon içeriğine bağlı olduğu ve iki değerli katyon içeriği arttıkça daha yüksek sıcaklıklarda su tuttuğu da ileri sürülmüştür (Esenli ve Kumbasar, 1994).

3.2.5. Fourier Kızıl Ötesi Işıma (FTIR) Analizleri

Zeolitlerin bileşiminde bulunan Si-O, Al-OH, ve H_2O gibi moleküller kızıl ötesi ışımaya maruz kaldıklarında titreşerek belli alanlarda belli piklerin oluşmasına neden olurlar (Bekkum vd., 2001). Bu nedenle FTIR spektroskopisi, zeolitlerin yapısındaki düzenli ve düzensiz halkaları tespit ederek yapısı hakkında önemli bilgiler veren bir analiz yöntemidir. Zeolitlerde halka bandının pozisyonu; halka sayısı, Al/Si oranı, tetraeder olmayan katyonların türü, halka deformasyonunun derecesi, hidrate derecesi ve yapının düzeni gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Mozgava vd. 1999; Polatoğlu, 2005). Ayrıca, FTIR spektroskopisi zeolitlerin yapısının yanı sıra, kanal büyüklüğü ve katyon substitüsyonu (Si^{+4} , Al^{+3}) hakkında önemli bilgiler vermektedir (Breck, 1974; Zhao vd., 1998; Mozgowa, 2001). Zeolitlerin FTIR spektrumlarında oluşan bantlar, genel olarak aşağıdaki gibi karakterize edilmektedir (Perraki ve Orfanoudaki, 2004);

1. Si-O-Si ve Si-O-Al titreşimlerinden dolayı $1200-950\text{ cm}^{-1}$ ve $420-500\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde bantlar oluşur. $1200-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde en güçlü titreşim bantları gözlenir ve bu titreşim bantları tetraederin iç titreşiminden dolayı tüm zeolit minerallerinde bulunur ve T-O gerilme modeli, $420-500\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki güçlü bantlar ise T-O bükülme modeli olarak tanımlanır (T:Si, Al).

2. 1600-3700 cm^{-1} bölgesinde zeolitik suyun varlığından kaynaklanan üç tip bant v. Bunlar; I: Yaklaşık 3440 cm^{-1} bölgesinde O iyonları için hidrojen bağlı OH için karakteristiktir. II: Yaklaşık 3619 cm^{-1} bölgesindeki izole OH gerilme titreşiminin keskin bir piktir ve tipik olarak zeolit mineralinin yapısındaki OH ile ilgilidir. III: 1640 cm^{-1} bölgesinde suyun bükülme titreşimini karakterize eden pik gözlenir.

3. 500-800 cm^{-1} bölgesinde yalancı kafes titreşimleri (pseudo-lattice vibrations) bulunur. Bu titreşimler Si/Al oranının yanı sıra kanal katyonların yapısına duyarlıdır.

Zeolitlerde 200-1200 cm^{-1} aralığında; tertaeder bağların hassas yapısal titreşimleri ve her bir tetraederin hassas olmayan yapısal titreşimleri Tablo 3.3'deki gibi sınıflandırılmıştır (Bekkum vd., 2001).

Tablo 3.3 Zeolitlerin hassas ve hassas olmayan yapısal kafes titreşimleri (Bekkum vd., 2001).

<i>Hassas olmayan yapısal titreşimler</i>	<i>Dalga boyu (cm^{-1})</i>
Asimetrik gerilme titreşimleri	1200-1000
Simetrik gerilme titreşimleri	850-700
Bükülme titreşimleri	600-400
<i>Hassas yapısal titreşimler</i>	
Asimetrik gerilme titreşimleri	1050-1150
Simetrik gerilme titreşimleri	750-820
Çift halka titreşimleri	500-650
Gözenek açıklık titreşimleri	300-420

Klinoptilolitlerin FTIR spektrumları, iki ana gruba ayrılmaktadır (Afzal vd., 2000; Concepcion-Rosabal vd., 2005; Castaldi vd., 2005; Akdeniz ve Ülkü, 2008; Yörükoğulları vd., 2010). Birinci grup titreşimler; tetraederin (TO_4) iç titreşimleri nedeniyle oluşan O-Si(Al)-O asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve çift halkalı T-O titreşimleri olarak adlandırılmakta olup, sırasıyla 1251-950 cm^{-1} , 750-650 cm^{-1} ve 500-420 cm^{-1} dalga boylarında gözlenir. İkinci grup titreşimler; tetraederler arasındaki bağlantılarla ilişkili çift halkalı T-O, gözenek açıklığı, simetrik gerilme ve asimetrik gerilme titreşimleri olup, sırasıyla 650-500 cm^{-1} , 420-300 cm^{-1} , 750-820 cm^{-1} ve 1150-1050 cm^{-1} dalga boyları ile temsil edilir. Ayrıca, H bağlı H_2O , H-O ve izole OH gerilmeleri sırasıyla 3400 cm^{-1} ve 3700 cm^{-1} dalga boylarında gözlenir.

İncelenen tuf örneklerinin FTIR spektrumları (Şekil 3.18), literatürdeki veriler (Pechar ve Rykl, 1983; Breger vd.,1970; Mozgowa vd.,1999; Mozgowa, 2001 Perraki ve Orfanoudaki, 2004; Akdeniz ve Ülkü, 2008; Olad ve Naseri, 2010; Mansouri vd., 2013) ile benzerlik (Tablo 3.4) göstermekte olup, aşağıdaki yapısal bilgiler elde edilmiştir;

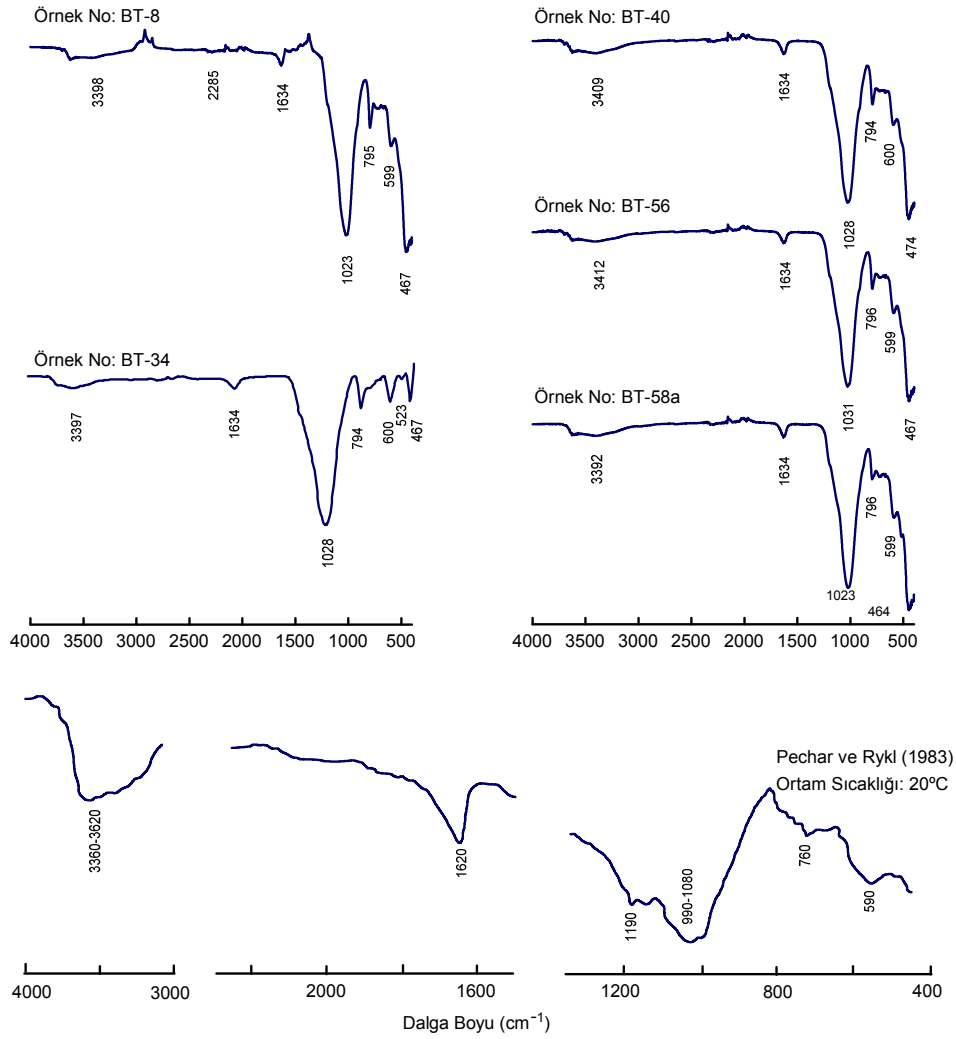
1. 1023-1031 cm^{-1} aralığındaki dalga boyunda tetraederin iç titreşimlerinden kaynaklanan en güçlü T-O asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir. Bu bant, yapıdaki Al içeriğini tahmin etmek için önemli olup, tam konumu Al/Si oranına bağlıdır ve her birim başına formüldeki Al atomları için belirleyici olduğu düşünülmektedir. Tetraeder kafes yapıdaki Al atom sayısının artması ile bu bant düşük dalga boyuna doğru kaymaktadır. Klinoptilolit 1059 cm^{-1} 'de (her birim formül başına 6 Al atomu için), höylandit ise 1022 cm^{-1} 'de (her birim formül başına 9 Al atomu için) bir pik verir. Si^{+4} için Al^{+3} 'ün substitüsyonu T-O-T açısını azaltır ve ortaya çıkan frekans zayıf karakterli olduğu için düşüktür ve Al-O bağlarının uzunluğunu artırır (Mozgowa vd.,1999; Perraki ve Orfanoudaki, 2004).

2. 464-474 cm^{-1} aralığındaki bir diğer güçlü bant T-O bükülme modeli titreşimleridir. Bu bandın şiddeti kristalinite derecesine bağlı olmayıp (Perraki ve Orfanoudaki, 2004) amorflaşma derecesini göstermektedir. Ayrıca katyonların, 400-800 cm^{-1} ve 900-1200 cm^{-1} aralığında spektrum karakterini çok fazla değiştirmedeği bilinmektedir (Polatoğlu, 2005).

3. 3392-3411 cm^{-1} ve 1634 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen titreşimler, zeolitik suyun varlığı ile ilişkilidir. 3392-3411 cm^{-1} aralığında yer alan titreşimler klinoptilolitin yapısındaki hidroksil grubuna ait H-O bağlarının güçlü gerilme titreşimi olup, bu durum katyonlar ile hidroksil suyun etkileşimine bağlanmaktadır (Perraki ve Orfanoudaki, 2004). 1634 cm^{-1} dalga boylu titreşimler suyun H-O-H güçlü bükülme titreşimi ile ilişkilidir. Bu titreşim, dehidrasyon sırasında geriye kalan suyun katyonların etkisi ile heterolitik (iyonik) bir şekilde ayrılarak açığa çıkan serbest protonların hidroksil yapı gruplarındaki Al-O-Si bağlarındaki oksijenlere hücum etmesi ile oluşmaktadır (Pechar ve Rykl., 1983). Ayrıca, 3444 cm^{-1} (OH) ve 1637 cm^{-1} dalga boylu bantların yapıdaki kanal ve kafeslerde bulunan Na ve Ca ile ilişkili su moleküllerine ait olduğu bilinmektedir (Wilson, 1994; Mansouri vd., 2013).

4. 598-600 cm^{-1} dalga boylu titreşimler, H_2O moleküllerinin burulma titreşimlerine karşılık gelen yalancı kafes titreşimleridir.

5. 793-796 cm^{-1} aralığında gözlenen titreşimler, sırasıyla T-O-T (Si-O-Si ve Si-Al-Si) bağlarının zayıf simetrik gerilme titreşimleridir.



Şekil 3.18. İncelenen klinoptilolite zengin tüf örneklerinin FTIR spektrumları. Karşılaştırma için höylendit grubu zeolitin FTIR spektrumu da (Peachar ve Rykl, 1983) verilmiştir

Tablo 3.4. İncelenen tüf örneklerinin FTIR spektroskopi analizleri. Karşılaştırma için höylendit grubu zeolitin analizleri de (Peachar ve Rykl 1983) verilmiştir

	$\Theta/^\circ\text{C}$	Titreşim - $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$						
		O-H gerilme	H ₂ O bükülme	T-O gerilme	T-O gerilme	T-O gerilme	H ₂ O burulma	T-O bükülme
Peachar ve Rykl (1983)	20	3620-3360çg	1620 çg	1190 z	990-1080 çg	760 z	590 o	440 o
Bu çalışma								
BT-8		3398 çg	1634 çg	-	1023 çg	795 z	599 o	467 o
BT-34		3397 çg	1634 çg	-	1028 çg	794 z	600 o	467 o
BT-40	20	3409 çg	1634 çg	-	1028 çg	794 z	600 o	474 o
BT-56		3411 çg	1634 çg	-	1031 çg	796 z	599 o	467 o
BT-58a		3392 çg	1634 v	-	1023 çg	796 z	598 v	464 o

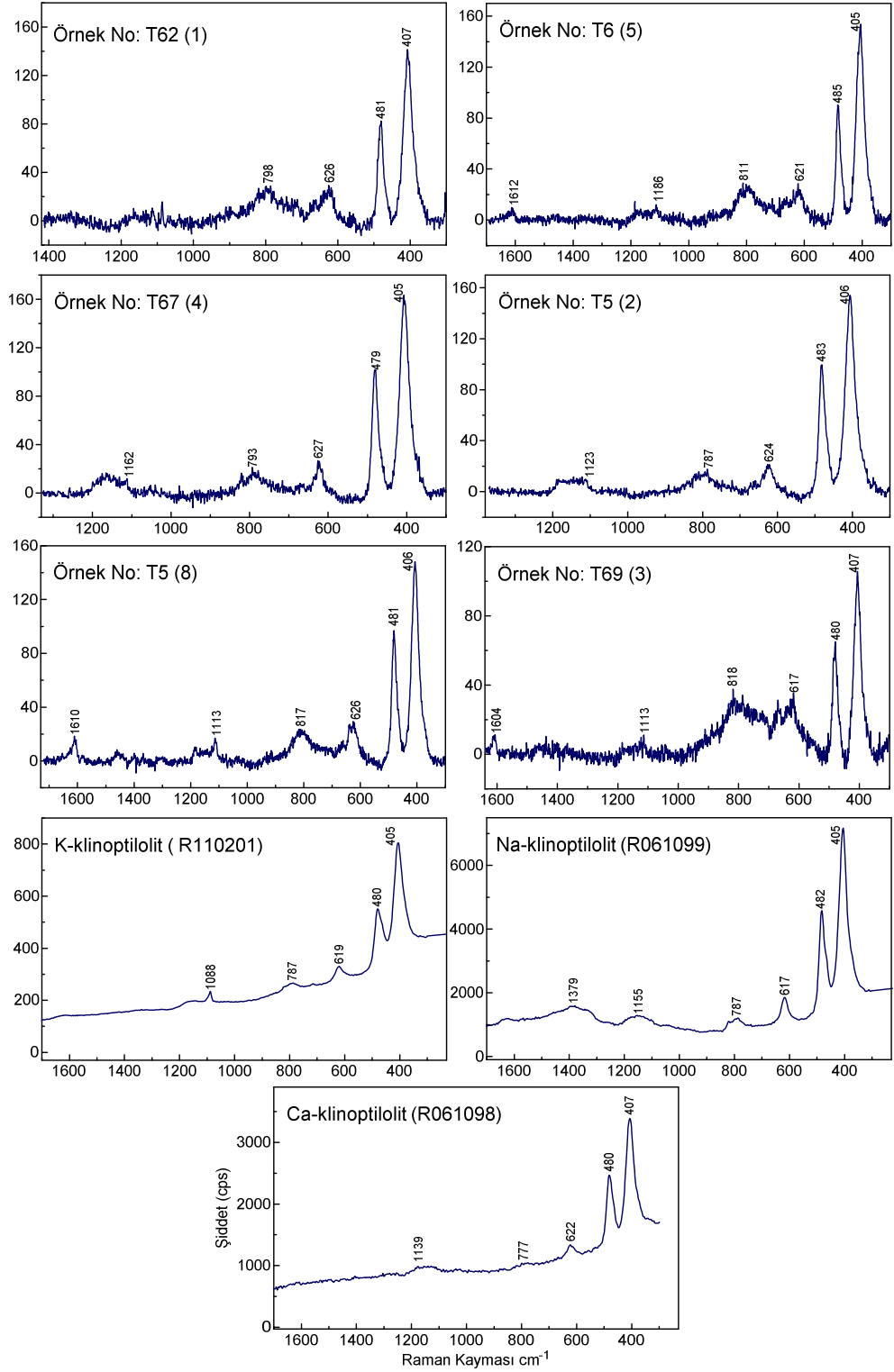
çg, çok güçlü; g, güçlü; o, orta; z, zayıf; T=Si, Al.

3.2.6. Konfokal Raman Spektrometresi Analizleri

Zeolitlerin titreşim frekansları T-O gerilme ve bükülme titreşimleri neticesinde 200-1500 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir (Flanigen vd., 1971). Zeolitler ve diğer silikatlar (alüminyum ve titanyum gibi) 1200 cm^{-1} spektral bölgesi altında güçlü absorpsiyon pikleri gösterirler. Ayrıca, Raman Spektroskopisinde 488-785 cm^{-1} arasında tipik bir dalga boyuna sahip lazerler ile uyarılmasından dolayı deneysel düzenek ve reaksiyon koşulları geniş bir aralıkta değiştirilebilir (Knözinger ve Mestl, 1999). Raman spektrumları, halka bantların düzeni izole SiO_4 (silicoxygen) bantlarından dolayı çok karmaşıktır ve bu bantlar bir (3-üyeliler halkalar) veya daha çok banta eşlik edebilir. Bu durumda bantların pozisyonları hafifçe ve sistematik olmayan bir şekilde halka üyelerin sayısındaki değişikliklere bağlı olarak değişmektedir (Handke vd., 1998). Zeolitlerin halka bantlarının şiddeti Raman spektrumlarında nispeten yüksek olup, bu durum simetrik halka “breathing” titreşimlerinden kaynaklanmakta ve bantların şiddetini önemli ölçüde artırmaktadır (Finger vd., 1989). Bu nedenle, bu tür bantlar kolayca tanımlanabilmekte ve halkaların farklı türlerinin titreşimleri ile tayin edilebilmektedir (Mozgowa, 2001).

4-4-1 kompleksi zeolitler, en karmaşık ikincil yapı birimi (SBU; secondary building units) yapısını gösterir (Breck, 1974). Bu kompleks, hem 4-üyeliler halkalardan hem de 5-üyeliler halkalardan oluşur, 8 ve 10-üyeliler halkaları da görülür. 4-4-1 kompleksi zeolitlerin Raman spektrumları iki grup bant göstermekte olup, birinci grubun 390-415 cm^{-1} aralığında 5-üyeliler halka dalga titreşimleriyle ve ikinci grubun ise 480-500 cm^{-1} aralığında 4-üyeliler halka titreşimleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Raman spektrumlarındaki bantlar, orta aralık düzeni ile ilişkili 470-390 cm^{-1} aralığında oluşmakta ve halka üyelerin sayısı bant pozisyonlarında sistematik değişikliklere neden olmamaktadır (Mozgawa, 2001).

İncelenen örneklerin Konfokal Raman spektrumları ve ölçülen Raman kaymaları Şekil 3.19’de verilmiştir. Klinoptilolitler, yaklaşık olarak 300 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} arasında güçlü Raman kaymaları göstermektedir. 405-407 cm^{-1} aralığındaki dalga titreşimlerinin 5-üyeliler halka titreşimleriyle, 479-484 cm^{-1} aralığındaki dalga titreşimlerinin 4-üyeliler halka titreşimleriyle ilişkili olduğu saptanmıştır. Ayrıca, 617-627 cm^{-1} , 786-818 cm^{-1} , 1113-1186 cm^{-1} titreşim aralıklarında da tipik Raman kaymalarına sahiptir. İncelenen örneklerin Raman spektrumları, literatürdeki K-, Na- ve Ca-klinoptilolitlerle karşılaştırıldığında benzer Raman kaymaları göstermektedirler (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. İncelenen klinoptilolit örneklerinin Konfokal Raman spektrumları. Karşılaştırma için K-, Na- ve Ca-klinoptilolit spektrumları da verilmiştir (K-klinoptilolit: Conejo Volcanics, Agoura, Santa Monica Mountains, Los Angeles County, California; Na-klinoptilolit: Richardson Ranch, Madras, Jefferson County, Oregon; Ca-klinoptilolit: Fish Creek Quarry, Clackamas River, Estacada, Clackamas County, Oregon, USA; URL-2).

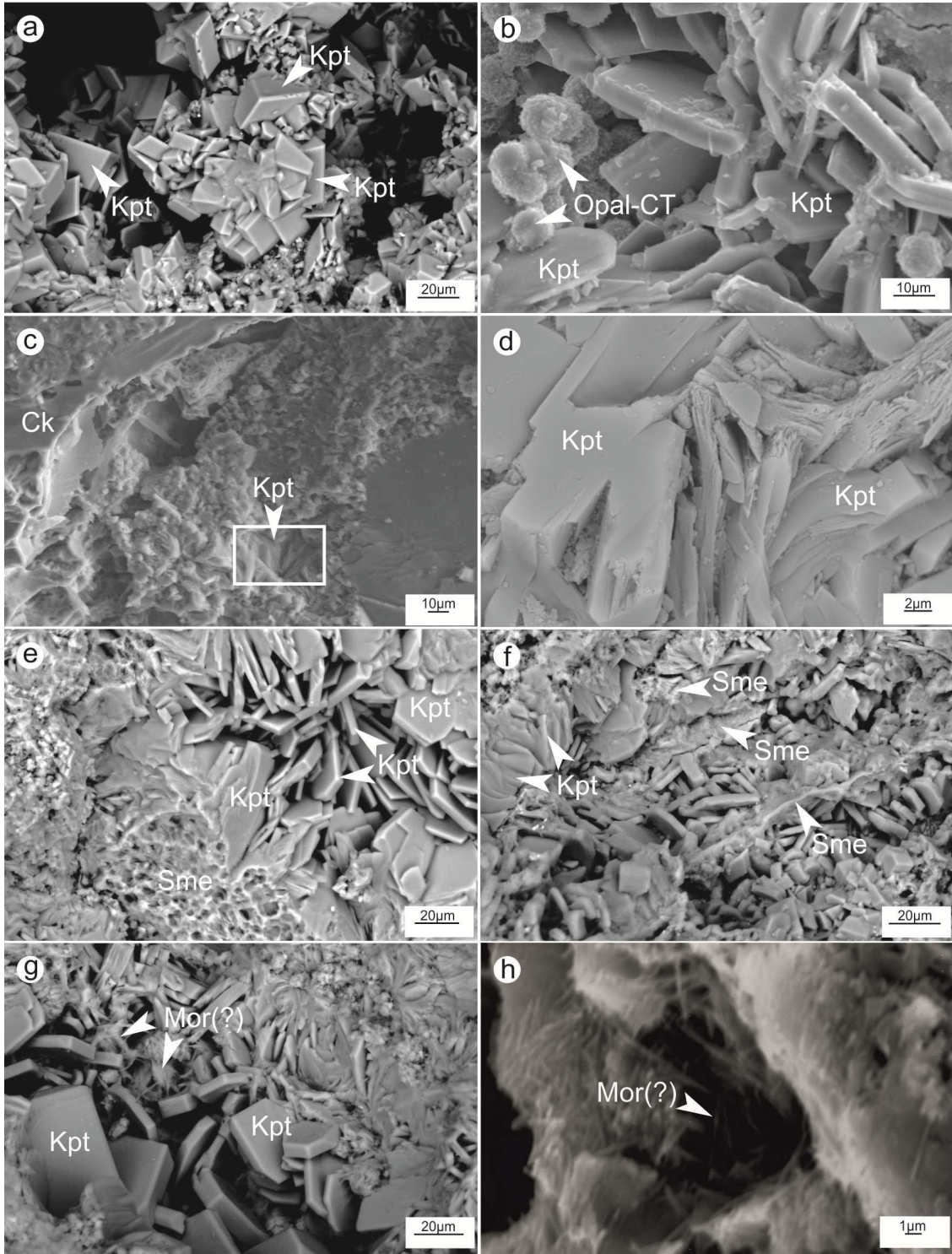
3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizleri

İncelenen tuf örneklerinin SEM incelemelerinde camsı bileşenlerin (cam kıymıkları ve pomza) alterasyonu neticesinde gelişen höylandit-klinoptilolit (ve mordenit ?) türü zeolit mineralleri, eşlikçi diğer mineraller (opal-CT ve simektit) ve cam kıymıkları tanımlanmıştır.

Höylandit-klinoptilolit (HEU): Höylandit, klinoptilolit ile benzer morfolojiye sahip olup, daha az K içermektedir. Bu nedenle klinoptilolit, tabular (coffin-shaped) morfolojisi, X-ışınları difraktogramı ve EDX analizleri ile ayırt edilebilir (Welton, 1984). Genellikle volkanik camın alterasyonu ve cam kıymıklarının simektit tarafından ince bir zonla kaplanmasını takiben höylandit-klinoptilolit gelişir. Bu zon ya zeolit minerallerine altere olur ya da altere olmadan kalır. Bu kenar zon genellikle tabular klinoptilolit büyümesi ile takip edilir (Marantos vd., 2007). Höylandit-klinoptilolit, genellikle levhamsı trapezoidal kristaller oluştururlar. Bu kristaller (010) dilinimine ve bir veya iki set üçgen yüzeye paralel {010} pinakoid yüzeyleri içerir. Kristaller, b ekseninde yassılaştı ve a ekseninde uzamışlardır ve (010) yüzeyinden dolayı tabut şekilli olarak tanımlanırlar. Silisçe zengin höylandit kristalleri a ve c eksenlerinin uzunluklarının neredeyse eşit olmasından dolayı genellikle plakamsı, bloğumsu ve tabular şekle sahiptirler (Tschernich, 1992). Klinoptilolit ise tipik monoklinik bir morfoloji ile tabular olarak oluşur (Kirov vd., 2011).

İncelenen tuf örneklerinde höylandit-klinoptilolit kristalleri, monoklinik sistemde kristallenmiş tipik olarak prizmatik şekilli olup yer yer ikiz kristaller şeklinde bulunurlar (Şekil 3.20a). Ayrıca iyi gelişmiş levhamsı-yassı tabular şekilleri de gözlenmiştir (Şekil 3.20b). Höylandit-klinoptilolitlerin kristal uzunlukları yaklaşık olarak 12-38 µm arasında değişmektedir (Şekil 3.20b, d). Ayrıca tabular şekilli höylandit-klinoptilolit kristallerinin simektitlerden itibaren geliştikleri de saptanmıştır (Şekil 3.20e).

Opal-CT: Opal-CT (silis polimorfları) volkanik camın alterasyon ürünlerinden (Marantos vd., 2007) olup, klinoptilolit oluşum sürecinde diyajenetik silis fazlalığı ile ortaça duraylı bir ortamda gelişebildiğini ileri sürülmüştür (Lander ve Hay, 1993). İncelenen bazı tuf örneklerinde opal-CT kürecikleri höylandit-klinoptilolit kristalleri ile birlikte gözlenmiştir (Şekil 3.20b). Bu durum opal-CT küreciklerinin höylandit-klinoptilolit mineralleri ile eş zamanlı veya diğer ikincil minerallerin oluşumundan sonra ortamda kalan silis fazlalığı sonucunda oluştuğuna işaret edebilir.



Şekil 3.20. İncelenen tüf örneklerinin SEM görünüşleri. (a) monoklinik şekilli klinoptilolit, (b) tabular şekilli klinoptilolit ve opal-CT kürecikleri, (c) cam kıymığı ve klinoptilolit, (d) klinoptilolit kristallerinin yakın görünümü, (e) bal peteği şekilli simenit ve tabut şekilli klinoptilolit, (f) kil bantları (simenit) arasında gelişmiş klinoptilolit kristalleri, (g) tabut şekilli klinoptilolit kristalleri üzerinde gelişmiş lifi mordenit (?), (h) lifi mordenit (?) kristallerinin yakın görünümü. Kpt: klinoptilolit, Ck: cam kıymığı, Sme: simenit, Mor: mordenit

Simektit: Kil minerallerinin volkanik ve volkanoklastik kayaçların ana alterasyon ürünü olarak veya altere kayaçlarda ikincil evrede zeolitleşme için oluştukları bilinmektedir (Marantos vd., 2007). Kil bantları, simektitler için tipik olan dalgalı morfoloji gösterirler. Bu tür morfolojilerde plakamsı simektit levhaları kenar-kenar ve kenar-yüz kontakları oluştururlar. Bal peteği olarak tanımlanan bu doku simektitler için karakteristik olarak kabul edilmektedir. Özellikle bu tür dokular montmorillonitlerde gözlenmekte olup, karakteristik olarak Na-montmorillonitlerin Ca-montmorillonitlere kıyasla daha açık bir yapı oluşturması ile tanımlanır. Montmorillonitin bu dokusu volkanik camlardan itibaren alterasyon sürecinde gelişir (Keller vd, 1986). İncelenen tuf örneklerinin SEM görüntülerinde simektitler iyi gelişmiş mısır patlağı veya bal peteği şeklindedirler (Şekil 3.20e). Ayrıca camsı bileşenlerden itibaren kil bantları şeklinde gelişen simektitlerden itibaren höylandit-klinoptilolit oluşumları gözlenmiştir (Şekil 3.20f).

Volkanik Cam: Mikroskopik gözlemlerde camsı bileşenlerin bolluğu vitrik malzemedan itibaren höylandit-klinoptilolit ve simektit oluşuma işaret etmektedir (Chipera ve Apps, 2001). Hem X-ışınları difraktogramlarında amorf malzeme yansımaları hem de mikroskopik incelemelerde gözlenen camsı bileşenlerin bolluğu (cam kıymıkları ve pomzalar) incelenen örneklerde volkanik camın bol olduğunu göstermektedir. Ayrıca incelenen örneklerin SEM incelemelerinde cam kıymıkları, hafif bükülmüş şekilli ve boyutları yaklaşık 90 µm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.20c).

Mordenit (?): Mordenit, genel olarak volkanoklastik kayaçlarda ve riyolitlerde camın alterasyon ürünü olarak camın doğrudan dönüşümüyle veya gözenekleri dolduran amorf alüminosilikat jellerinden itibaren kristallenmektedir. Höylandit-klinoptilolit türü zeolit mineralleri ile birlikte ve onların son evresinde muhtemelen klinoptilolit dönüşümüyle de oluşmaktadır (Marantos vd., 2007). Höylandit ve mordenit grubu zeolit mineralleri arasında sıcaklık değişimine bağlı olarak dönüşümlerin olduğu da bilinmektedir (Pe-Piper, 2000). Mordenit, genellikle höylandit mineralleri ile birlikte volkanoklastik istiflerin alterasyon ürünü olarak, höylandit kristallerinden ve üzerinden sarkan-dökülen (draped) şekilli oluştukları gözlenmiştir (Kitsopoulos, 1997). Ayrıca, iç içe geçmiş ince mordenit liflerinin bir boşluk boyunca kuş yuvasını (rat's nest) andıran bir yapı oluşturdıkları ifade edilmiştir (Mumpton ve Ormsby, 1976; Welton, 1984).

İncelenen tuf örneklerinin SEM incelemelerinde yer yer lifli zeolit mineralleri gözlenmiş ve morfolojisine dayanılarak mordenit (?) olabileceği düşünülmektedir. İncelenen örneklerin bazılarında mordenit (?) lifleri höylandit-klinoptilolit kristalleri

üzerinde iç içe geçmiş kuş yuvasına benzer bir yapı sunmaktadır (Şekil 3.20g). Höylandit-klinoptilolit kristalleri üzerinde sarkan mordenit (?) liflerinin gözlenmesi, mordenitin höylandit-klinoptilolitten sonra kristallendiğine işaret etmektedir (Şekil 3.20g). Mordenit (?) lifleri oldukça ince görümlü olup, yaklaşık 2-7 µm arasında değişen uzunluklara sahiptirler (Şekil 3.20h).

3.2.8. Mineral Kimyası Analizleri

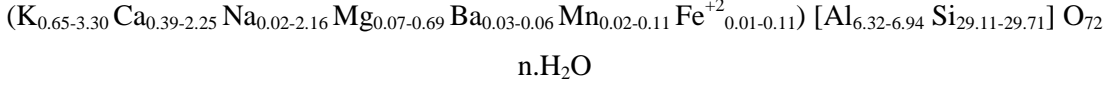
Höylandit-klinoptilolit (HEU) grubu zeolit minerallerinin mineral kimyası birçok araştırmacı tarafından irdelenmiştir (Mason ve Sand, 1960; Alietti, 1972; Boles, 1972; Hawkins, 1974; Gottardi ve Galli, 1985). Ayrıca, höylandit ve klinoptiloliti birbirinden ayıran en önemli kriterinin Si/Al oranları olduğu da ileri sürülmüştür (Boles, 1972).

Klinoptilolit değişken bir kimyasal içeriğe sahip olup, kimyasında Ca, Na ve K baskın katyonlar, Sr, Ba ve Mg bazı durumlarda bulunabilir, Fe⁺² ve Fe⁺³ olası katyonlardır. K'un çok az bir oranla en baskın tek değerli katyon olduğu belirtilmiştir (Pirsson, 1890). Bu nedenle K-klinoptilolit (Minato ve Takano, 1964) serinin bir türü olup, T_{Si}=0.80-0.84 ve Si/Al > 4'dür (Coombs vd., 1997). Höylandit ise klinoptilolit ile aynı kafes yapıya sahip olup, T_{Si}<0.80 (T_{Si}=0.71-0.80) ve Si/Al<4 olması ile klinoptilolitten ayrılır (Coombs vd., 1997). K-klinoptilolitin mineral formülü (K_{4.72} Na_{0.85} Ca_{0.04} Sr_{0.37} Mg_{0.19} Fe_{0.03} Mn_{0.01}) [Al_{6.52} Si_{29.38} O₇₂].nH₂O olarak ifade edilmiştir (Ogihara ve Iijima, 1990).

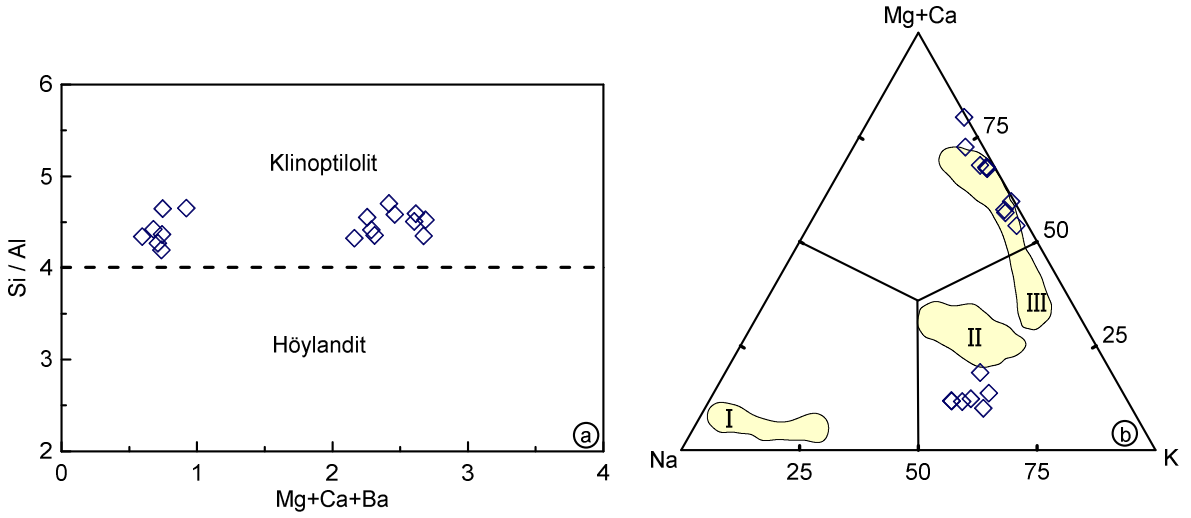
Höylandit grubu zeolit mineralleri (höylandit-klinoptilolit) için R_r [R_r =Si/(Si+Al)] (Coombs vd., 1997) değeri 0.73-0.85 arasında olup, kafes yapısındaki baskın katyonlar Ca, Na ve K'dur (Passaglia ve Sheppard, 2001). Ayrıca zeolit mineralleri için kimyasal yük dengesi (=balance error) E=[(Al-Al_{teorik})/Al_{teorik}] × 100, [Al_{teorik}=(Na+K) +2(Ca+Mg+ Ba)] değeri %10'dan küçük olmalıdır (Passaglia, 1970).

İncelenen tüf örneklerindeki klinoptilolit mineralinin elektron mikroprob analiz sonuçları Tablo 3.5'de verilmiştir. 94 nokta üzerinde yapılan elektron mikroprob analizlerinden uygun yük dengesine (%E= -1.78 ile 9.72 arasında) sahip analizlerden kimyasal formül hesaplanmıştır. Buna göre; klinoptilolit analizlerinde R_r=0.81-0.82 ve Si/Al=4.20-4.70 arasındadır. Tüm analizlerde K baskın katyon (0.39-3.30) olup, daha sonra Ca (0.39-2.25) ve Na (0.02-2.16) gözlenmektedir. Mg ve Ba ise analizlerde az miktarda

bulunmaktadır. Klinoptilolitlerin alkali/toprak alkali oranı 0.25-8.97 arasındadır. Bu verilere dayanılarak incelenen klinoptilolitlerin mineral formülü şu şekildedir;



Si/Al oranı ile değişebilir iki değerli katyonlar arasındaki diyagramda incelenen klinoptilolitlerin Si/Al oranı 4'ten büyük olup, klinoptilolit alanında (Coombs vd., 1997) yer almaktadırlar (Şekil 3.21a). Ancak incelenen klinoptilolitler, değişebilir iki değerli katyonlar (Mg+Ca+Ba) bakımından değişim göstererek iki grup oluşturmaktadır (Şekil 3.21a). Ayrıca incelenen klinoptilolitler, alkali değişimini gösteren Na-K-(Mg+Ca) üçgen diyagramında K-klinoptilolit ve Ca-klinoptilolit olmak üzere iki uç üye arasında dağılım sergilemektedirler (Şekil 3.21b). İncelenen Ca içeriği yüksek klinoptilolitler, Eosen yaşlı riyodasitik tüfler ve riyolit kompleksi (III-nolu alan; Djourova ve Ivchinova, 1987) ve K içeriği yüksek klinoptilolitler ise Orta Tersiyer piroklastik kompleksi (II-nolu alan; Yanev vd., 2007) klinoptilolitlerinin bileşimlerine benzerlik göstermektedir (Şekil 3.21b).



Şekil 3.21. İncelenen tüflerdeki klinoptilolitlerin; (a) değişebilir iki değerli katyonlara (Mg+Ca+Ba) karşı Si/Al değişim diyagramı (Marantos vd., 2007'den). Höyländit-klinoptilolit ayırım çizgisi Coombs vd. (1997)'ye göredir. (b) yapılarındaki katyon değişimini gösteren üçgen diyagram (Yanev vd., 2006'dan). Karşılaştırma için verilen I- ve II- nolu alanlar Güney Meksika Orta Tersiyer piroklastik kompleksi (Yanev vd., 2007) ve III- nolu alan ise Bulgaristan Beli Plast Bölgesi Eosen riyodasitik tüf riyolit kompleksi klinoptilolitlerinin (Djourova ve Ivchinova, 1987) bileşimlerini temsil etmektedir

Tablo 3.5. İncelenen tüflerdeki klinoptilolitlerin elektron mikroprob analiz sonuçları

Örnek / Nokta No	T6-4	T6-10	T11-2	T11-3	T11-5	T54-3	T67-3	T67-6	T67-7	T68-1c	T68-1f	T68-2-1	T68-3-4	T68-5-4	T69-1a	T69-2	T69-4	
SiO ₂	67.74	68.67	64.62	67.31	65.02	67.63	70.53	69.96	60.79	54.76	68.77	66.41	68.21	68.98	68.06	70.03	68.55	
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	
Al ₂ O ₃	12.70	12.71	12.60	13.21	12.01	12.73	12.86	12.77	10.97	11.07	13.19	13.20	13.26	13.48	13.26	13.05	13.17	
FeO	0.03	0.21	0.00	0.03	0.10	0.00	0.07	0.03	0.28	0.00	0.29	0.00	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	
MgO	0.67	0.74	0.90	0.46	1.01	0.63	0.18	0.24	0.32	0.24	0.11	0.21	0.25	0.28	0.62	0.76	0.74	
MnO	0.05	0.10	0.15	0.15	0.05	0.00	0.20	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.30	0.00	
CaO	4.83	4.30	4.25	3.99	3.94	4.69	1.78	1.31	4.17	0.87	1.19	1.08	1.18	0.85	4.13	3.94	3.94	
Na ₂ O	0.14	0.08	0.16	0.12	0.02	0.08	1.68	1.88	0.07	2.09	2.25	2.38	2.27	2.13	0.03	0.15	0.15	
K ₂ O	2.05	2.02	1.50	3.17	1.11	2.10	4.96	5.87	1.77	4.37	5.22	5.00	5.76	6.08	2.80	2.87	2.93	
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.35	0.37	0.20	0.18	0.00	0.00	0.00	
Toplam	88.22	88.83	84.17	88.44	83.29	87.86	92.30	92.07	78.37	73.79	91.38	88.64	91.24	92.06	88.91	91.18	89.49	
Katyon değerleri																		
<i>72 oksijene göre</i>																		
Si	29.45	29.58	29.33	29.33	29.65	29.49	29.69	29.65	29.71	29.11	29.44	29.29	29.31	29.35	29.39	29.52	29.43	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al	6.51	6.45	6.74	6.78	6.46	6.54	6.38	6.38	6.32	6.94	6.66	6.86	6.71	6.76	6.75	6.49	6.66	
Fe ⁺²	0.01	0.07	0.00	0.01	0.04	0.00	0.02	0.01	0.11	0.00	0.10	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	
Mg	0.44	0.48	0.61	0.30	0.69	0.41	0.12	0.15	0.23	0.19	0.07	0.14	0.16	0.18	0.40	0.48	0.47	
Mn	0.02	0.04	0.06	0.05	0.02	0.00	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.11	0.00	
Ca	2.25	1.98	2.07	1.86	1.93	2.19	0.80	0.60	2.18	0.50	0.55	0.51	0.55	0.39	1.91	1.78	1.81	
Na	0.11	0.07	0.14	0.10	0.02	0.07	1.37	1.55	0.06	2.16	1.87	2.04	1.89	1.76	0.03	0.12	0.13	
K	1.14	1.11	0.87	1.76	0.65	1.17	2.66	3.17	1.10	2.96	2.85	2.81	3.16	3.30	1.54	1.54	1.60	
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.06	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	
Toplam	39.92	39.78	39.81	40.20	39.45	39.86	41.13	41.52	39.72	41.98	41.59	41.71	41.84	41.80	40.02	40.06	40.11	
R _r = Si/(Si+Al)	0.82	0.82	0.81	0.81	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.82	0.81	0.81	0.81	0.81	0.82	0.82	
Yük dengesi (E)	-1.78	5.84	6.08	9.72	9.54	1.66	8.65	2.69	5.27	5.24	9.63	9.39	2.80	8.15	8.99	4.99	5.67	
(Si/Al)	4.53	4.58	4.35	4.32	4.59	4.51	4.65	4.65	4.70	4.20	4.42	4.27	4.37	4.34	4.36	4.55	4.42	
(Na+K)	1.25	1.18	1.01	1.86	0.66	1.23	4.03	4.72	1.17	5.12	4.72	4.85	5.05	5.06	1.57	1.66	1.73	
(Mg+Ca+Ba)	2.69	2.46	2.67	2.16	2.61	2.60	0.92	0.75	2.42	0.74	0.68	0.71	0.74	0.59	2.31	2.26	2.29	
(Na+K)/(Ca+Mg)	0.47	0.48	0.38	0.86	0.25	0.47	4.38	6.33	0.48	7.46	7.61	7.51	7.14	8.97	0.68	0.74	0.76	
(Na+K)/(Na+K+Mg+Ca)	0.32	0.32	0.27	0.46	0.20	0.32	0.81	0.86	0.33	0.88	0.88	0.88	0.88	0.90	0.40	0.42	0.43	
Yük dengesi (E)=[(Al-Al _{teorik})/Al _{teorik}] × 100; [Al _{teorik} =(Na+K)+2(Ca+Mg+Ba)] (Passaglia, 1970).																		

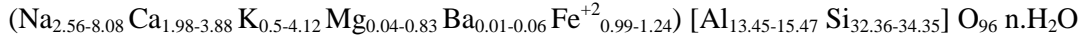
İki uç üye arasında izomorf bir seri olarak tanımlanan analsim grubu zeolit minerallerinde $Na/(Na+Ca) > 0.5$ ise analsim ve $Na/(Na+Ca) < 0.5$ ise wairakit olarak tanımlanır (Surdam, 1966; Seki ve Oki, 1969; Seki, 1971; Harada vd., 1972; Harada ve Sudo, 1976; Aoki ve Minato, 1980). Genel olarak analsim minerali silisce zengin olarak sınıflandırılır ve Si/Al oranı 2'dir. Sedimanter kayalardaki analsimin Si/Al oranı 2-3 arasında değişim gösterirken, silisik volkanik camların olduğu doğal ortamlarda bu oran 3'e yaklaşır (Gottardi ve Galli, 1985). Silisik kül-akma tüflerindeki analsimin R_r değeri ise 0.60-0.74 arasında (Broxton vd., 1987), sedimanter analsimler için bu değer 0.66-0.74 arasında geniş bir aralığa sahip olup, ortalama 0.71'dir. 0.66-0.68 arasındaki düşük değerler altere piroklastik kayalarda (Barnes vd., 1984; Noh ve Kim, 1986) 0.72-0.74 gibi yüksek değerler ise diyajenetik altere silisik tüflerdeki (başlıca riyolitlerde) analsimlerde tespit edilmiştir (Sheppard ve Gude, 1969, 1973; Walton, 1975; Djourova, 1976; Broxton vd., 1987; Gude ve Sheppard, 1988). İncelenen kırıntılı kireçtaşlarındaki (BT-27) analsimler üzerinde yapılan elektron mikroprob analiz sonuçları Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. İncelenen kırıntılı kireçtaşlarındaki analsimlerin elektron mikroprob analiz sonuçları

Örnek / Nokta No	BT-27					
	122-1	162-1	163-1	135-1	171-1	188-1
SiO ₂	61.27	61.91	51.56	61.63	59.77	60.86
Al ₂ O ₃	20.39	21.77	17.35	23.26	24.24	23.75
FeO	2.11	0.67	2.26	0.22	0.26	0.18
MgO	0.65	0.05	0.85	-	-	-
CaO	3.30	5.36	3.60	5.51	6.69	6.51
Na ₂ O	3.68	3.69	2.01	7.75	7.28	7.04
K ₂ O	4.25	3.20	4.90	0.92	0.72	0.77
BaO	0.27	0.07	0.08	0.07	0.07	0.00
Toplam	95.91	96.72	82.59	99.36	99.03	99.11
Kasyon değerleri	<i>96 oksijene göre</i>					
Si	34.35	34.09	33.93	33.13	32.36	32.80
Al	13.47	14.13	13.45	14.73	15.47	15.08
Fe ⁺²	0.99	0.31	1.24	0.10	0.12	0.08
Mg	0.54	0.04	0.83	-	-	-
Ca	1.98	3.16	2.54	3.17	3.88	3.76
Na	4.00	3.94	2.56	8.08	7.64	7.35
K	3.04	2.25	4.12	0.63	0.50	0.53
Ba	0.06	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00
Toplam	58.43	57.94	58.69	59.86	59.98	59.60
$R_r = Si / (Si+Al)$	0.72	0.71	0.72	0.69	0.68	0.68
Yük Dengesi (E)	10.36	11.86	0.03	-2.31	-2.88	-2.02
Si/Al	2.55	2.41	2.52	2.25	2.09	2.17
Na/K	1.32	1.75	0.62	12.83	15.28	13.87
Na/(Na+Ca)	0.67	0.55	0.50	0.72	0.66	0.66

Yük dengesi (E)=[(Al-Al_{teorik})/Al_{teorik}] × 100; [Al_{teorik}=(Na+K) +2(Ca+Mg+Ba)] (Passaglia, 1970).

Uygun yük dengesine (%E= -2.88 ile 11.86 arasında) sahip analizlerden kimyasal formül hesaplanmış olup, analsimlerin R_r değerleri 0.68-0.72, Si/Al oranı 2.09-2.55, Na/(Na+Ca) oranı ise 0.50-0.72 arasında değişim göstermektedir. Ayrıca Na içeriği 2.56-8.08 ve Na^+/K^+ aktivite oranı 0.62-15.31 (ortalama 7.62; n=6) arasındadır. Bu verilere dayanılarak incelenen analsimlerin mineral formülü şu şekildedir;



3.3. Jeokimya

İncelenen tüflerin tüm-kayaç ana, iz ve nadir toprak element analizleri ile oksijen ve hidrojen izotop analiz verileri, bu bölümde değerlendirilmiştir. Arazi, optik mikroskopik ve mineralojik bulgular neticesinde ortaya çıkan önemli zeolitleşme (ve eşlikçi mineral oluşumları), incelenen kayalarda ana ve iz elementlerin davranışlarının alterasyon açısından ilişkilendirilmesini önemli kılmaktadır. Bu nedenle elementler arası korelasyon, bazı alterasyon indeksleri ve alterasyon mineral değişimleri (MINSQ) hesaplanarak değerlendirilmiştir.

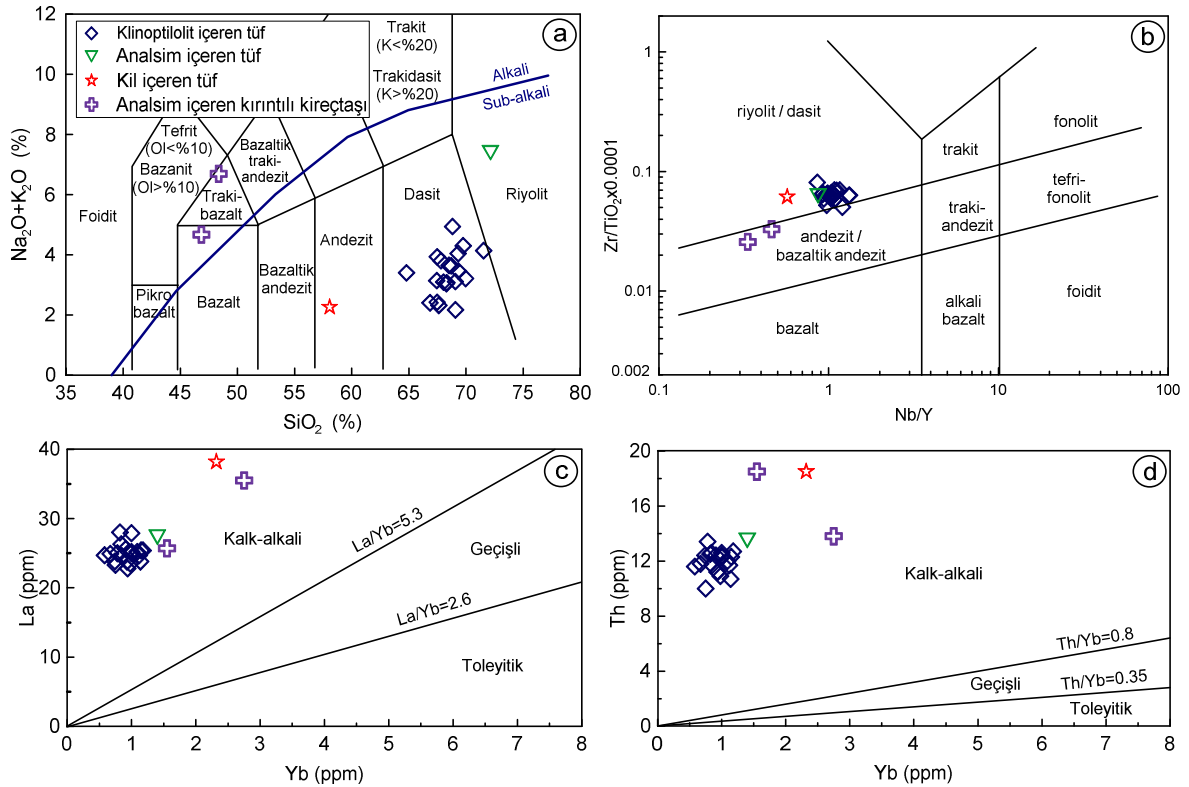
3.3.1. Kimyasal Sınıflandırma, Ana ve İz Element Değişimleri

İncelenen örneklerin tüm-kayaç ana oksit, iz ve nadir toprak element analizleri Tablo 3.7’de verilmiştir. Analizi yapılan örnekler, mineralojik ve petrografik bulgular neticesinde ikincil mineral içeriklerine göre klinoptilolit içeren tüf, analsim içeren tüf, kil içeren tüf ve analsim içeren kırıntılı kireçtaşı olmak üzere dört gruba ayrılmıştır. İncelenen örneklerin çoğu ana oksit ve iz element içerikleri; camsı bileşen, kristal bileşen ve zeolit (ve eşlikli mineral) mineral bolluk miktarına bağlı olarak farklılık sunmaktadır (Tablo 3.7).

Volkanik kayaların SiO_2 ’ye karşı Na_2O+K_2O (TAS) sınıflama diyagramına (Le Maitre vd., 1989) göre; klinoptilolit içeren tüf örneklerinin tamamı dasit, analsim içeren tüf örneği (BT-20) riyolit, kil içeren tüf örneği (BT-63) andezit ve analsim içeren kırıntılı kireçtaşı örneklerinden BT-26 bazalt alanına, BT-27 ise traki-bazalt/tefrit/bazanit sınırına yakın yer almaktadır (Şekil 3.22a).

Ayrıca tüf örneklerinin tamamı subalkali alana düşmektedir. İncelenen örneklerin TAS diyagramındaki dağılımlarının, zeolitlenme sırasında Na ve K'un yüksek hareketliliği ve toplam alkali ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) miktarındaki zenginleşmeden kaynaklandığı söylenebilir.

İncelenen tüf örneklerinin kimyasal adlandırması ve petrokimyasal özelliklerin ortaya konulmasında; volkanik kayaların alterasyonunda daha çok hareketsiz davrandığı kabul edilen elementlere (Ti, Zr, Nb, Y) dayalı diyagramlar da esas alınmıştır. Hareketsiz iz element oranlarına dayalı Nb/Y'a karşı $\text{Zr}/\text{TiO}_2 \cdot 0.0001$ (Winchester ve Floyd, 1977'den revize edilerek Pearce, 1996) sınıflama diyagramına göre; incelenen klinoptilolit içeren tüf örnekleri, analsim içeren tüf örneği ve kil içeren tüf örneği riyolit/dasit alanında, analsim içeren kırıntılı kireçtaşı örnekleri ise andezit/bazaltik andezit alanına düşmektedir (Şekil 3.22b).



Şekil 3.22. İncelenen kayaların tüm-kayaç analizlerine dayalı; (a) SiO_2 'ye karşı $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (TAS) adlandırma diyagramı (Le Maitre vd., 1989). Alkali-Subalkali ayırım eğrisi Irvine ve Baragar (1971)'e göre. (b) Nb/Y'a karşı $\text{Zr}/\text{TiO}_2 \cdot 0.0001$ adlandırma diyagramı (Winchester ve Floyd (1977)'den revize edilerek Pearce (1996)). (c) Yb'a karşı La ve (d) Yb'a karşı Th diyagramları. Kalk-alkali, geçişli ve toleyitik ayırım çizgileri Barrett ve MacLean (1994, 1999)'den alınmıştır

Ayrıca hareketsiz iz elementlerden Yb'a karşı La (Şekil 3.22c) ve Th (Şekil 3.22d) jeokimyasal karakter ayırım diyagramlarında (Barrett ve MacLean, 1994, 1999), incelenen klinoptilolit içeren tuf örneklerinin tamamı kalk-alkali alanda yer almaktadır.

İncelenen kayalarda Zr ve Ti'in hareketsiz davrandığı kabul edilerek Zr/TiO₂'ye karşı ana oksit ve iz element değişim diyagramları oluşturularak tüflerin gelişimindeki magmatik farklılaşma ve oluşum sonrası alterasyon olaylarının etkisi incelenmiştir. Zr/TiO₂'ye karşı ana oksit değişim diyagramlarında; K₂O pozitif yönde zayıf, TiO₂ ve Al₂O₃ ise negatif yönde zayıf bir ilişki sunmaktadır (Şekil 3.23). TiO₂'deki negatif ilişki, tüflerin gelişimde Fe-Ti oksit minerallerin ayrışmasına; K₂O'deki pozitif ilişki tüflerin alterasyonu sonucu oluşan ikincil minerallerin (özellikle klinoptilolit, killeşme, kloritleşme) oluşumuna ve Al₂O₃'de gözlenen negatif ilişki ise cam ve kristal bileşenlerin alterasyonu ile oluşan ikincil minerallere işaret etmektedir.

İncelenen örneklerin Zr/TiO₂'ye karşı iz element değişim diyagramlarında; Rb, Zr ve Hf pozitif yönde zayıf ve Sr ise negatif yönde zayıf bir ilişki göstermektedir (Şekil 3.24). İz element değişim diyagramlarında gözlenen Rb, Zr ve Hf pozitif korelasyonu; tüflerin gelişiminde magmatik farklılaşma olayları ile açıklanırken, Sr'da gözlenen negatif korelasyon ise plajiyoklasların ayrışmasına ve/veya zeolitleşmeye işaret etmektedir.

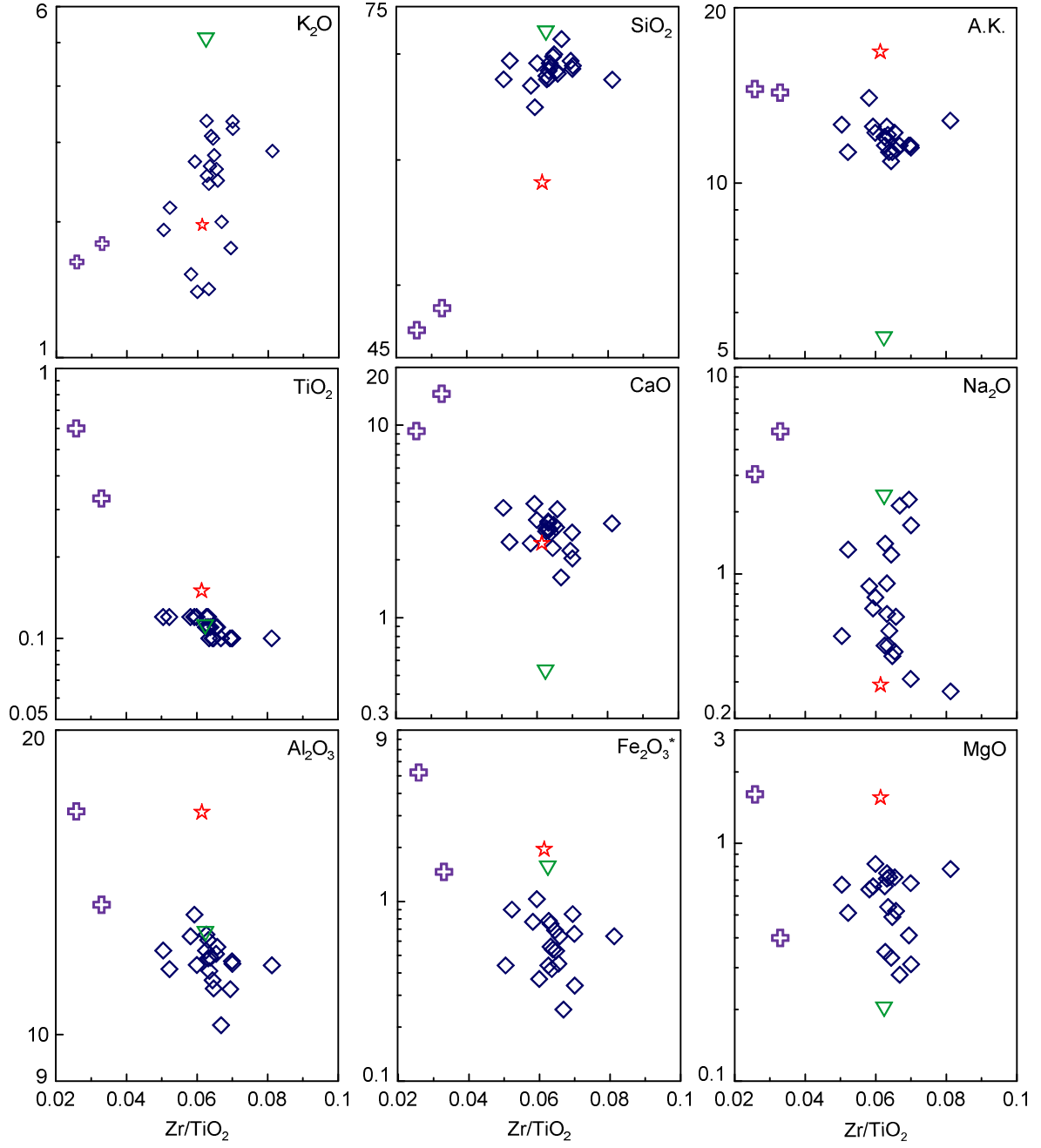
Tablo 3.7. İncelenen kayaçların ana (% ağırlık), iz ve nadir toprak element (ppm) analizleri

Örnek No	BT-8	BT-10	BT-13	BT-16	BT-22	BT-31	BT-34	BT-35	BT-38a	BT-40	BT-41b	BT-42
<i>Klinoptilolit içeren tüf</i>												
SiO ₂	69.75	71.54	67.48	69.31	68.32	67.44	68.72	68.51	68.82	69.07	69.33	66.85
TiO ₂	0.1	0.1	0.12	0.1	0.11	0.1	0.11	0.1	0.1	0.1	0.12	0.12
Al ₂ O ₃	11.32	10.22	12.56	11.09	11.9	11.71	11.92	11.82	11.75	11.56	11.61	12.51
Fe ₂ O ₃ *	0.69	0.25	0.78	0.85	0.56	0.64	0.54	0.66	0.34	0.42	0.9	0.77
MgO	0.33	0.28	0.35	0.41	0.75	0.78	0.72	0.68	0.31	0.54	0.51	0.64
MnO	0.06	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	0.01	-
CaO	2.3	1.62	2.9	2.23	3.11	3.09	2.76	2.77	2.03	2.88	2.47	2.43
Na ₂ O	1.24	2.14	1.4	2.29	0.64	0.27	0.53	0.31	1.72	0.45	1.31	0.87
K ₂ O	3.06	2	2.53	1.75	2.43	2.87	3.1	3.34	3.22	2.66	2.15	1.53
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02
A.K.	10.9	11.6	11.6	11.6	11.9	12.8	11.3	11.6	11.5	12.1	11.3	14
Toplam	99.76	99.77	99.74	99.74	99.74	99.72	99.72	99.8	99.81	99.79	99.74	99.74
Sc	2	1	2	1	1	2	2	2	1	1	1	2
Cu	1.6	1.4	1.2	1.6	1.5	0.5	0.5	0.7	1.4	0.5	1.6	1.3
Pb	15.1	12.4	6.6	29.2	21.5	8.6	6.9	4.2	13.3	2.9	5.8	10.5
Zn	6	3	10	9	4	7	5	13	6	4	11	7
Ni	1.2	0.4	0.5	1	1	0.5	0.4	1.1	-	0.4	0.6	0.4
As	4.9	3.3	9.5	3.6	1.9	9.1	9.1	7.1	0.7	2.4	3.1	0.9
Ba	1376	1445	1015	1063	1266	1116	1104	1089	1162	1148	1188	1074
Co	0.7	-	0.4	1	0.5	0.2	0.5	0.6	0.2	0.3	0.7	0.5
Cs	1.9	3.5	2.6	2.1	2.4	2.9	2.4	3.6	3.2	2.9	2.5	2.2
Ga	12.8	8.1	11.4	8.8	10.5	9.6	10.2	8.6	9.6	7.8	8.3	9.9
Hf	1.9	2.5	2.6	2.2	1.9	2.7	2.1	1.9	1.9	2.2	1.8	2.4
Nb	7.6	7.8	7.7	7.8	7.5	7.8	6.8	7.9	8	7.7	7.4	8.2
Rb	74.5	80.8	79.1	63.9	68.4	91.8	76.7	94.2	94.1	86.1	70.9	51.2
Sr	324.3	302.4	527	501.6	916.5	388.3	398.1	359.3	322.3	426.6	508.5	434.3
Ta	0.7	0.7	0.6	0.5	0.7	0.7	0.5	0.6	0.8	0.7	0.6	0.6
Th	12	10.9	11.7	11.2	11.7	12.7	11.6	13.4	12.3	12.4	10.7	12.5
U	3.1	2.6	1.9	3.3	3.5	2.1	2.2	2.2	3.9	2.5	2.8	6
V	17	11	17	14	15	8	12	8	9	9	12	12
Zr	64.4	66.8	75.2	69.4	69.5	81.2	70.2	69.9	70	63.5	62.6	69.8
Y	8.3	7.5	7.7	7	7.1	9.1	6.3	6.8	7.4	5.8	7.6	7.6
La	25.2	23.5	24.7	23.8	24.6	25.4	24.7	25	25.4	23.8	23.8	28
Ce	40.2	38.5	40.9	35.5	42.3	39.3	39.3	42.7	40.8	38.9	39.3	44.4
Pr	3.58	3.36	3.56	3.28	3.62	3.67	3.59	3.67	3.65	3.4	3.45	3.95
Nd	10.9	11.1	10.3	11	11.4	10.8	12.9	11.4	10.4	10.4	11.8	11.3
Sm	1.78	1.52	1.6	1.65	1.6	1.76	1.66	1.84	1.69	1.58	1.57	1.84
Eu	0.39	0.31	0.39	0.3	0.35	0.32	0.41	0.29	0.33	0.33	0.32	0.37
Gd	1.48	1.33	1.43	1.37	1.32	1.44	1.41	1.4	1.53	1.25	1.54	1.62
Tb	0.23	0.19	0.21	0.18	0.19	0.21	0.19	0.19	0.21	0.17	0.2	0.24
Dy	1.15	1.18	1.42	0.97	1.34	1.45	1.14	1.37	1.23	1.03	1.19	1.39
Ho	0.27	0.2	0.23	0.22	0.24	0.29	0.2	0.25	0.24	0.2	0.29	0.22
Er	0.88	0.68	0.72	0.79	0.7	0.74	0.65	0.65	0.66	0.58	0.78	0.74
Tm	0.14	0.11	0.14	0.14	0.11	0.14	0.09	0.11	0.13	0.09	0.14	0.13
Yb	1.09	0.98	1.12	0.93	0.85	1.18	0.58	0.78	1.15	0.74	1.14	0.82
Lu	0.19	0.16	0.17	0.15	0.15	0.18	0.09	0.14	0.14	0.1	0.16	0.15
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6.16	7.00	5.37	6.25	5.74	5.76	5.77	5.80	5.86	5.97	5.97	5.34
Na ₂ O+K ₂ O	4.30	4.14	3.93	4.04	3.07	3.14	3.63	3.65	4.94	3.11	3.46	2.40
MgO+CaO	2.63	1.90	3.25	2.64	3.86	3.87	3.48	3.45	2.34	3.42	2.98	3.07
(CaO+Na ₂ O)/K ₂ O	1.16	1.88	1.70	2.58	1.54	1.17	1.06	0.92	1.16	1.25	1.76	2.16
(Na ₂ O+K ₂ O)/(MgO+CaO)	1.63	2.18	1.21	1.53	0.80	0.81	1.04	1.06	2.11	0.92	1.16	0.78
Zr/TiO ₂ x0.0001	0.064	0.067	0.063	0.069	0.063	0.081	0.064	0.070	0.070	0.064	0.052	0.058
Nb/Y	0.92	1.04	1.00	1.11	1.06	0.86	1.08	1.16	1.08	1.33	0.97	1.08
Zr/Y	7.76	8.91	9.77	9.91	9.79	8.92	11.14	10.28	9.46	10.95	8.24	9.18
Zr/Nb	8.47	8.56	9.77	8.90	9.27	10.41	10.32	8.85	8.75	8.25	8.46	8.51
Nb/Ta	10.86	11.14	12.83	15.60	10.71	11.14	13.60	13.17	10.00	11.00	12.33	13.67
Zr/Hf	33.89	26.72	28.92	31.55	36.58	30.07	33.43	36.79	36.84	28.86	34.78	29.08
La _N /Lu _N	13.77	15.25	15.08	16.47	17.03	14.65	28.49	18.54	18.83	24.71	15.44	19.38
La _N /Yb _N	15.62	16.20	14.90	17.29	19.56	14.55	28.78	21.66	14.93	21.73	14.11	23.07
Eu _N /Eu*	0.71	0.65	0.77	0.59	0.72	0.60	0.80	0.53	0.62	0.69	0.62	0.64
Mg [#]	32.35	52.83	30.97	32.54	57.25	54.93	57.14	50.75	47.69	56.25	36.17	45.39

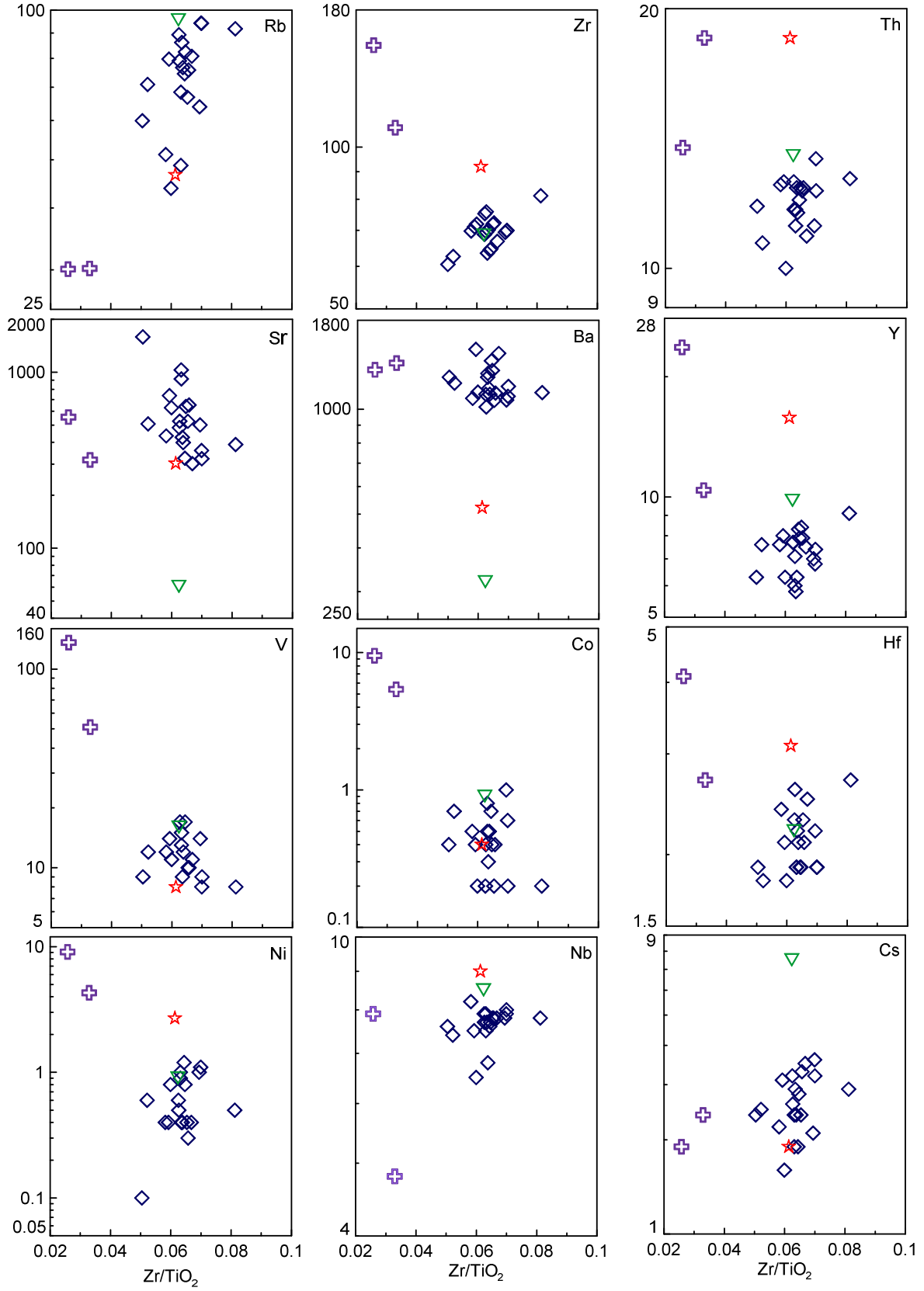
Fe₂O₃*, Fe₂O₃ cinsinden toplam demir; A.K., ateşte kayıp; Eu_N/Eu* = Eu_N / [(Sm_N+Gd_N)/2]; Mg[#] = 100xMgO/(MgO+ Fe₂O₃*)

Tablo 3.7.'nin devamı

	BT-45	BT-47a	BT-56	BT-57	BT-58a	BT-60a	BT-60b	BT-64b	BT-20	BT-26	BT-27	BT-63
	<i>Klinoptilolit içeren tüf</i>									<i>AnalSIM içeren tüf</i>	<i>AnalSIM içeren kırılmalı kireçtaşı</i>	<i>Kil içeren tüf</i>
SiO ₂	68.29	69.08	67.82	68.04	64.79	67.47	67.62	69.97	72.14	46.84	48.36	58.07
TiO ₂	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.1	0.11	0.6	0.33	0.15
Al ₂ O ₃	12.02	11.72	12.11	12.21	13.14	12.11	12.4	11.11	12.58	16.62	13.44	16.59
Fe ₂ O ₃ *	0.45	0.37	0.44	0.64	1.03	0.44	0.75	0.53	1.53	5.22	1.46	1.95
MgO	0.72	0.82	0.66	0.52	0.66	0.67	0.71	0.49	0.2	1.61	0.4	1.56
MnO	-	-	-	-	0.09	-	0.03	-	0.04	0.09	0.15	-
CaO	2.94	3.22	2.81	3.66	3.91	3.72	3.16	3.04	0.52	9.32	14.57	2.43
Na ₂ O	0.42	0.77	0.45	0.62	0.68	0.5	0.9	0.4	2.34	3.04	4.9	0.29
K ₂ O	2.62	1.4	3.35	2.47	2.72	1.92	1.42	2.81	5.05	1.63	1.79	1.97
P ₂ O ₅	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.17	0.06	0.01
A.K.	12.2	12.2	12	11.4	12.5	12.6	12.5	11.3	5.4	14.5	14.3	16.8
Toplam	99.77	99.72	99.77	99.69	99.66	99.58	99.62	99.77	99.94	99.64	99.76	99.82
Sc	2	1	1	1	2	2	1	1	2	12	6	2
Cu	1.6	1.4	0.5	1.7	1.7	1.3	1.7	1.8	2.9	34.9	11.9	9
Pb	2.8	3.3	1.3	3.1	5.6	1.7	2.6	2.8	13.2	27.3	25.9	37.7
Zn	5	5	7	8	10	5	11	10	9	82	22	13
Ni	0.4	0.8	0.6	0.3	0.4	0.1	0.9	0.8	0.9	9.1	4.3	2.7
As	1.8	0.5	3.1	3	4.9	1.6	1.7	-	2.3	1.5	23.2	1
Ba	1060	1119	1103	1112	1485	1235	1235	1291	320	1297	1356	522
Co	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.8	0.4	0.9	9.5	5.4	0.4
Cs	2.4	1.6	3.2	3.3	3.1	2.4	1.9	2.8	7.5	1.9	2.4	1.9
Ga	9.8	8.3	9.4	9.6	10.8	9.4	8.9	9	10.9	15.2	9.2	14.3
Hf	2.3	1.8	2.3	2.1	2.1	1.9	1.9	1.9	2.2	4.1	2.7	3.1
Nb	7.8	6.5	7.9	7.8	7.5	7.6	7.9	7.7	8.5	7.9	4.8	9
Rb	66.8	43.8	89.3	75.8	79.7	59.9	48.7	82.4	95.6	30.1	30.2	46.6
Sr	526.2	628.6	483.8	650.8	736.3	1588.4	1031	638.9	60.6	556	317.5	303.4
Ta	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.9
Th	12.3	10	12.6	12.4	12.6	11.8	11.2	12.4	13.5	13.8	18.5	18.5
U	3.4	3.5	1.6	3.9	2.5	3.1	5.2	2.7	3.5	6.4	7.6	24.3
V	10	11	-	10	14	9	13	-	16	136	51	8
Zr	71.9	71.9	68.8	72.3	71.1	60.5	75.8	64.7	68.6	154.7	108.7	92
Y	8.4	6.3	7.7	7.9	8	6.3	6	7.9	9.8	23.7	10.4	15.8
La	25.2	23.3	26.3	25	27.9	24.9	22.8	25.6	27.3	35.5	25.7	38.2
Ce	42.7	35.7	42.5	41.6	44.9	40	37.7	39.2	43.4	70.1	42.1	55.1
Pr	3.67	3.22	3.74	3.55	3.96	3.49	3.2	3.74	3.79	7.39	3.61	5.85
Nd	14	10.5	12.9	12.8	13.9	12.1	11.3	12.7	13.6	28.4	12.5	20.2
Sm	1.8	1.36	1.76	1.7	1.64	1.56	1.43	1.86	1.94	4.91	2.01	2.97
Eu	0.33	0.31	0.38	0.35	0.38	0.37	0.38	0.3	0.39	1.3	0.42	0.62
Gd	1.56	1.27	1.46	1.42	1.48	1.54	1.19	1.54	1.72	4.63	1.85	2.84
Tb	0.2	0.17	0.21	0.2	0.22	0.19	0.19	0.21	0.23	0.66	0.28	0.38
Dy	1.25	1.2	1.2	1.1	1.26	0.97	1.12	1.38	1.48	3.95	1.84	2.43
Ho	0.29	0.19	0.23	0.26	0.27	0.22	0.22	0.26	0.24	0.78	0.34	0.48
Er	0.77	0.53	0.7	0.77	0.81	0.57	0.59	0.73	1.01	2.43	1.07	1.6
Tm	0.12	0.1	0.12	0.13	0.16	0.11	0.11	0.13	0.16	0.38	0.2	0.28
Yb	1	0.75	0.84	1	1	0.67	0.94	0.91	1.4	2.75	1.55	2.32
Lu	0.16	0.12	0.15	0.17	0.16	0.12	0.14	0.16	0.2	0.41	0.24	0.4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.68	5.89	5.60	5.57	4.93	5.57	5.45	6.30	5.73	2.82	3.60	3.50
Na ₂ O+K ₂ O	3.04	2.17	3.80	3.09	3.40	2.42	2.32	3.21	7.39	4.67	6.69	2.26
MgO+CaO	3.66	4.04	3.47	4.18	4.57	4.39	3.87	3.53	0.72	10.93	14.97	3.99
(CaO+Na ₂ O)/K ₂ O	1.28	2.85	0.97	1.73	1.69	2.20	2.86	1.22	0.57	7.58	10.88	1.38
(Na ₂ O+K ₂ O)/(MgO+CaO)	0.83	0.54	1.10	0.74	0.74	0.55	0.60	0.91	10.26	0.43	0.45	0.57
Zr/TiO ₂ x0.0001	0.065	0.060	0.063	0.066	0.059	0.050	0.063	0.065	0.062	0.026	0.033	0.061
Nb/Y	0.93	1.03	1.03	0.99	0.94	1.21	1.32	0.97	0.87	0.33	0.46	0.57
Zr/Y	8.56	11.41	8.94	9.15	8.89	9.60	12.63	8.19	7.00	6.53	10.45	5.82
Zr/Nb	9.22	11.06	8.71	9.27	9.48	7.96	9.59	8.40	8.07	19.58	22.65	10.22
Nb/Ta	13.00	10.83	13.17	11.14	10.71	10.86	13.17	12.83	14.17	15.80	9.60	10.00
Zr/Hf	31.26	39.94	29.91	34.43	33.86	31.84	39.89	34.05	31.18	37.73	40.26	29.68
La _N /Lu _N	16.35	20.16	18.20	15.27	18.10	21.54	16.91	16.61	14.17	8.99	11.12	9.91
La _N /Yb _N	17.03	20.99	21.16	16.89	18.85	25.11	16.39	19.01	13.18	8.72	11.20	11.13
Eu _N /Eu*	0.59	0.71	0.71	0.67	0.73	0.72	0.87	0.53	0.64	0.82	0.65	0.64
Mg#	61.54	68.91	60.00	44.83	39.05	60.36	48.63	48.04	11.56	23.57	21.51	44.44

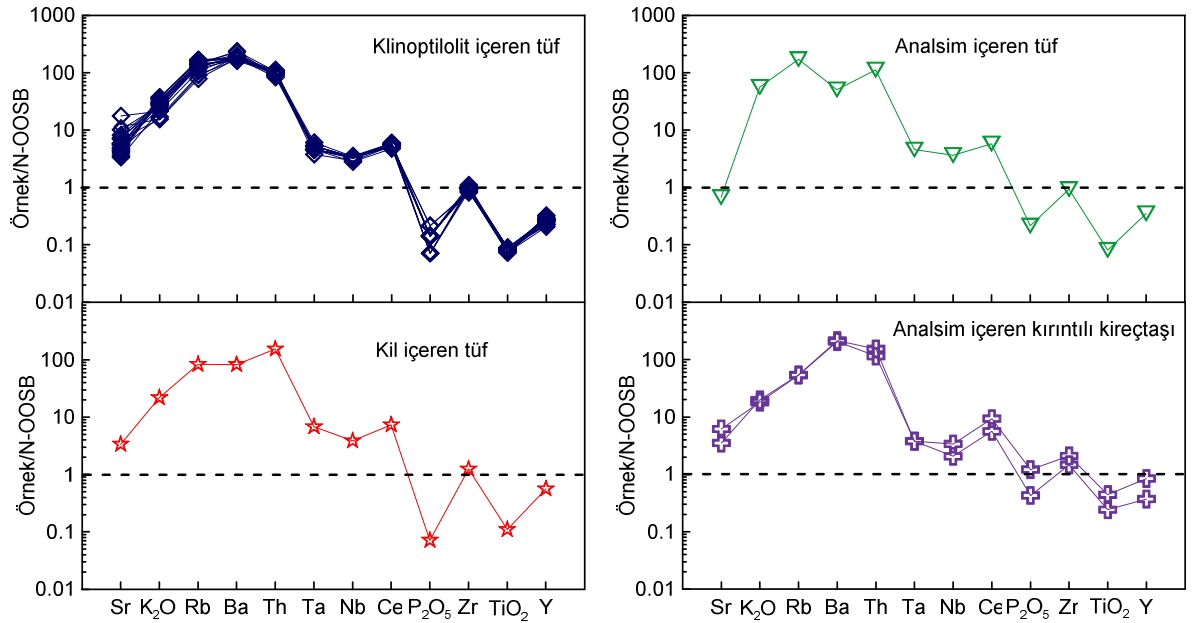


Şekil 3.23. İncelenen kayaların Zr/TiO₂'ye karşı ana oksit (%) değişim diyagramları (A.K., ateşte kayıp). Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır



Şekil 3.24. İncelenen kayaların Zr/TiO₂'ye karşı iz element (ppm) değişim diyagramları. Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır

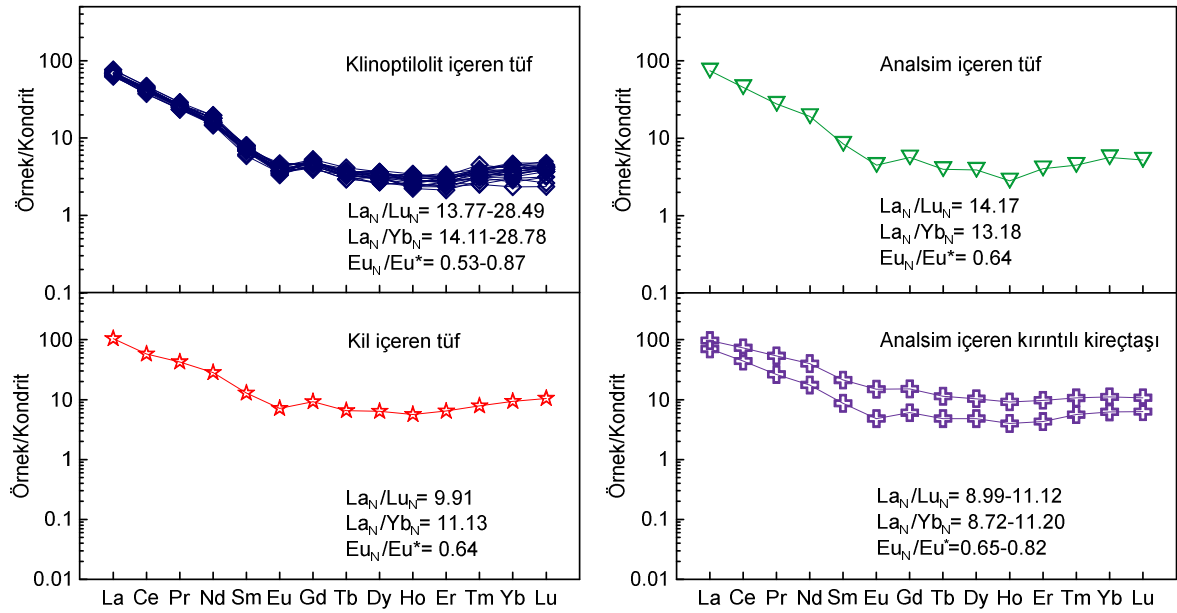
İncelenen kayaçların tüketilmiş okyanus ortası sırtı bazaltına (N-OOSB; Sun ve McDonough, 1989) oranlanmış iz element dağılım diyagramlarında; klinoptilolit içeren tuf, analsim içeren tuf, kil içeren tuf ve analsim içeren kırıntılı kireçtaşı örnekleri birbirine benzer desen sunarlar ve genel olarak zenginleşme gösterirler (Şekil 3.25). İncelenen tüm tuf örneklerinde çoğunlukla büyük iyon yarıçaplı litofil elementler (BİLE; Sr, K₂O, Rb, Ba), Th ve Ce içerikleri bakımından zenginleşme, yüksek çekimli alanlı elementler (YÇAE; Ta, Nb, P₂O₅, Zr, TiO₂, Y) bakımından fakirleşme söz konusudur. Özellikle K₂O, Rb, Ba ve Th'daki zenginleşme tüm örneklerde oldukça yüksektir. Ayrıca tüm örneklerde hafif negatif Nb ve Ta anomalisi gözlenmiştir. Tüflerdeki BİLE zenginleşmesi, YÇAE fakirleşmesi ve hafif negatif Nb ve Ta anomalisi yitim bileşeni ve/veya kıtasal kabuk katkısını (Pearce, 1983) gösteren çarpışma/çarpışma sonrası Doğu Pontidler güneyindeki Orta Eosen yaşlı kalk-alkali volkanitler (Arslan vd., 2013) ile benzerlik sunmaktadır. Analsim içeren tuf ve kil içeren tuf örneklerinde gözlenen hafif negatif Ba anomalisi klinoptilolitler ile tüm örneklerde gözlenen negatif P₂O₅ anomalisi apatit ve negatif TiO₂ anomalisi ise Fe-Ti oksitlerle ilişkilidir. Bu nedenle tüflerin gelişiminde apatit ve Fe-Ti oksit ayrışmasının (Villemant vd., 1981) petrojenetik olarak önemli rol oynadığı söylenebilir.



Şekil 3.25. İncelenen kayaçların N-OOSB'ye normalize edilmiş uyumsuz element değişim diyagramları. Normalize değerler Sun ve McDonough (1989)'dan alınmıştır. Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır

İncelenen kayaçların kondrite (Taylor ve McLennan, 1985) normalize edilmiş nadir toprak element (NTE) dağılımları birbirleri ile oldukça uyumludur (Şekil 3.26). Genel olarak hafif nadir toprak elementlerde (HNTE) orta derecede bir zenginleşme, orta ve ağır nadir toprak elementler (ANTE) hemen hemen yataya yakın bir dağılım sergilemektedir.

İncelenen kayaçların (La_N/Lu_N) oranları; klinoptilolit içeren tüflerde 13.77-28.49, analsim içeren tüfte 14.17, kil içeren tüfte 9.91 ve analsim içeren kırıntılı kireçtaşı örneklerinde 8.99-11.12'dir (Şekil 3.26). Genel olarak tuf örneklerinin NTE dağılımlarında gözlenen konkav desen kayaçların gelişiminde hornblend (\pm klinopiroksen) esaslı fraksiyonlaşmaya işaret etmektedir. Ayrıca, incelenen kayaçlarda Eu_N/Eu^* oranları; klinoptilolit içeren tüflerde 0.53-0.87 arasında, analsim içeren tüfte 0.64, kil içeren tüfte 0.64 ve analsim içeren kırıntılı kireçtaşı örneklerinde 0.65-0.82'dir. Tüflerde gözlenen negatif Eu anomali gelişimindeki plajiyoklas ayrımlaşması ve/veya alterasyonla ilişkilidir.



Şekil 3.26. İncelenen kayaçların kondrite normalize edilmiş NTE dağılım diyagramları. Normalize değerler Taylor ve McLennan (1985)'den alınmıştır. Simgeler Şekil 3.22a ile aynıdır

3.3.2. Elementler Arası Korelasyon ve Alterasyon İndeksleri

Volkanik kayaların alterasyonu sırasında bir kısım elementler hareketli diğer bir kısım elementler ise hareketsiz davranış sergiler (MacLean ve Kranidiotis, 1987). Ayrıca asidik tefra veya tüflerin zeolitilik ve arjilik alterasyon süreçlerinde bazı ana ve iz elementlerin (Si, Na, K, Sr, Rb, Pb) hareketli davrandığı bir çok çalışma da ortaya konulmuştur (Zielinski, 1982; Broxton vd., 1987; Summa ve Verosub, 1992; Donoghue vd., 2008; McHenry, 2005, 2009). Bu nedenle, incelenen tüflerin alterasyon sürecinde hangi ana oksit ve iz elementlerin hangi derecede hareketli olduğunu ortaya koymak için elementler arası korelasyonlar ve bazı alterasyon indeksleri hesaplanarak irdelenmiştir. İncelenen tüflerde pozitif ve negatif yönde göreceli olarak tanımlanan ana oksit ve iz element değişimlerinin anlamlılığının istatistiksel olarak doğruluğunun belirlenmesi için 20 örnek üzerinden (n=20) korelasyon hesaplamaları yapılmış olup, korelasyon katsayıları $p < 0.05$ düzeyinde anlamlıdır (Tablo 3.8).

İncelenen tüflerin alterasyon sürecinde camı bileşenlerin devitrifikasyon derecesine bağlı olarak SiO_2 'nin Al_2O_3 ($r^2 = -0.94$), Fe_2O_3^* ($r^2 = -0.53$), MgO ($r^2 = -0.49$) ve CaO ($r^2 = -0.68$) ile negatif yönde iyi korelasyon gösterdiği saptanmış olup, K_2O 'in ise ortamda hareketsiz olduğu tespit edilmiştir. SiO_2 ile toplam HNTE arasında negatif yönde korelasyon ($r^2 = -0.62$) mevcuttur. CaO ile Sr arasındaki pozitif yöndeki korelasyon ($r^2 = 0.66$) Sr'un Ca'un yerine geçtiğini göstermektedir. K_2O ile Rb arasında pozitif yönde çok iyi korelasyon ($r^2 = 0.87$) görülmesi alterasyon sürecinde K_2O ile Rb'un birlikte hareket ettiğini ve Rb'un K'un yerini aldığını göstermektedir. A.K. (ateşte kayıp) ile negatif yöndeki korelasyon ($r^2 = -0.45$) uçucu içeriğinin etkili olduğuna işaret etmektedir. Toplam HNTE ile Y ve Th arasındaki pozitif korelasyon ve toplam ANTE ile Y arasındaki pozitif korelasyon uyumlu davrandıklarına işaret eder.

İncelenen tüflerde hesaplanan kimyasal alterasyon indeksi ($[\text{CIA} = (\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})) \times 100]$; Nesbitt ve Young, 1982) zeolitleşme sürecindeki element hareketliliğinin genel bir ifadesi olarak ele alınabilir. CIA indeksinin MgO ($r^2 = 0.55$) ve TiO_2 ($r^2 = 0.62$) ile pozitif korelasyon göstermesi killeşmeyle, K_2O ($r^2 = -0.67$) ve Rb ($r^2 = -0.74$) ile negatif korelasyonu ise klinoptilolit oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Hesaplanan Ishikawa alterasyon indeksinin ($[\text{AI} = 100 \times (\text{K}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})]$; Ishikawa vd., 1976), K_2O ($r^2 = 0.90$) ve Rb ($r^2 = 0.72$) ile pozitif korelasyonu, Na_2O ($r^2 = -0.56$) ve TiO_2 ($r^2 = -0.48$) ile negatif korelasyonu, klinoptilolit oluşumu ve killeşmeye işaret

eder. Hesaplanan Lentz indeksinin ($= [(Fe_2O_3^*+MgO)/(Na_2O+K_2O)]$; Lentz, 1996, 1999) SiO_2 ile negatif yönde korelasyon ($r^2= -0.60$) göstermesi camı bileşenlerin alterasyonu sonucu gelişen killeşme ile bağlantılıdır.

İncelenen tüflerde hesaplanan alterasyon indeksleri arasında en iyi sonucu serisitleşme/illitleşme indeksi ($SI= [K_2O/(K_2O+Na_2O)]$; Myers ve MacLean, 1983) göstermektedir. SI indeksi kayalardaki serisitleşme/illitleşme etkinliğini belirlemek için tanımlanmış olsa da, incelenen klinoptilolit içeren tüflerde ileri derecede zeolitlenme geliştiğinden dolayı SI indeksi ile Na_2O arasında negatif yönde çok iyi korelasyon ($r^2= -0.91$) saptanmıştır. SI indeksi arttıkça incelenen örneklerde K_2O içeriği artmaktadır ($r^2= 0.66$). Ayrıca, SI indeksi ile CaO ($r^2= 0.54$), MgO ($r^2= 0.53$), Th ($r^2= 0.69$), V ($r^2= 0.50$) ve Rb ($r^2= 0.45$) arasında pozitif yönde korelasyon gözlenir.

Tablo 3.8. İncelenen tüflerde ana oksit (% ağırlık), iz ve nadir toprak elementler (ppm) arasındaki korelasyonlar (n=20, p<0.05)

	Ort.	Std.Sp	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	AK	Sc	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Ba	Co	
SiO ₂	68.41	1.38	1.00																		
Al ₂ O ₃	11.84	0.63	-0.94	1.00																	
Fe ₂ O ₃ *	0.60	0.20	-0.53	0.49	1.00																
MgO	0.58	0.17	-0.49	0.46	0.67	1.00															
CaO	2.85	0.57	-0.68	0.67	0.25	0.62	1.00														
Na ₂ O	0.90	0.60	0.43	-0.45	0.07	-0.75	-0.69	1.00													
K ₂ O	2.47	0.63	-0.01	0.01	-0.13	-0.13	-0.05	-0.31	1.00												
TiO ₂	0.11	0.01	-0.58	0.69	0.37	0.39	0.49	-0.15	-0.53	1.00											
P ₂ O ₅	0.02	0.01	-0.06	-0.01	0.12	-0.09	0.08	0.21	-0.21	0.32	1.00										
A.K.	11.95	0.71	-0.60	0.47	0.11	0.53	0.28	-0.30	-0.45	0.44	0.02	1.00									
Sc	1.45	0.51	-0.48	0.42	0.29	0.22	0.21	-0.32	0.24	0.17	-0.18	0.29	1.00								
Cu	1.28	0.46	0.06	-0.01	0.28	-0.29	0.07	0.38	-0.46	0.25	0.05	-0.13	-0.24	1.00							
Pb	8.01	7.27	0.25	-0.37	0.18	-0.36	-0.51	0.66	-0.13	-0.36	0.10	-0.16	-0.14	0.22	1.00						
Zn	7.30	2.81	-0.30	0.32	0.71	-0.02	0.09	-0.12	0.04	-0.20	-0.31	-0.28	-0.10	0.13	0.34	1.00					
Ni	0.59	0.33	0.25	-0.23	0.30	0.00	0.01	-0.06	0.43	-0.11	-0.01	-0.19	-0.14	0.08	0.41	0.08	1.00				
As	3.61	2.95	-0.19	0.14	0.32	0.00	0.01	-0.06	0.15	0.00	-0.07	0.11	-0.14	-0.08	0.41	0.08	-0.12	0.08	1.00		
Ba	1184.30	131.28	0.09	-0.20	0.04	-0.23	0.02	0.15	0.00	-0.07	0.11	-0.14	-0.08	0.41	0.08	0.16	0.22	-0.02	0.13	0.37	1.00
Co	0.43	0.24	-0.06	0.10	0.69	-0.05	-0.02	0.22	-0.24	0.10	0.01	-0.15	0.01	0.29	0.41	0.55	0.58	0.08	-0.19	0.08	-0.09
Cs	2.65	0.56	0.01	-0.09	-0.18	-0.25	-0.07	-0.08	0.58	-0.42	0.05	-0.18	-0.06	-0.31	-0.20	0.12	-0.35	0.21	0.13	-0.45	1.00
Ga	9.54	1.20	-0.35	0.38	0.34	-0.15	0.12	-0.02	0.33	0.11	-0.12	-0.11	0.57	0.16	0.22	-0.02	0.13	0.37	0.16	0.16	1.00
Hf	2.12	0.27	-0.15	0.01	-0.01	-0.11	-0.18	0.10	0.06	-0.13	-0.09	0.34	0.31	-0.39	0.06	-0.17	-0.30	0.48	-0.24	-0.38	1.00
Nb	7.65	0.39	-0.13	0.04	0.11	-0.35	-0.24	0.14	0.13	-0.28	-0.22	0.26	0.03	0.06	0.12	0.24	-0.12	-0.12	-0.05	0.05	1.00
Rb	73.91	14.80	0.10	-0.18	-0.14	-0.33	-0.19	-0.09	0.87	-0.64	-0.05	-0.41	0.06	-0.47	-0.05	0.10	-0.16	0.44	0.06	-0.33	1.00
Sr	584.66	304.93	-0.36	0.36	0.05	0.37	0.66	-0.27	-0.42	0.54	0.31	0.29	0.01	0.31	-0.22	0.00	-0.11	-0.32	0.18	0.16	1.00
Ta	0.64	0.08	-0.06	-0.01	-0.29	-0.25	0.07	0.00	0.22	-0.20	0.06	0.03	-0.08	0.11	-0.03	-0.33	-0.39	-0.21	0.46	-0.47	1.00
Th	11.92	0.81	-0.41	0.32	0.10	0.08	0.20	-0.51	0.67	-0.36	-0.32	0.17	0.42	-0.35	-0.20	0.23	-0.12	0.22	-0.10	-0.12	1.00
U	3.10	1.08	-0.14	0.20	0.11	0.08	-0.04	0.14	-0.63	0.31	-0.11	0.48	-0.13	0.50	0.15	-0.02	-0.03	-0.58	-0.05	0.28	1.00
V	10.55	4.49	-0.13	0.18	0.45	-0.18	-0.08	0.44	-0.35	0.30	-0.06	-0.02	0.28	0.31	0.48	-0.04	0.18	0.28	0.12	0.41	1.00
Zr	69.48	4.89	-0.40	0.36	0.19	0.33	0.18	-0.11	-0.01	0.08	-0.25	0.29	0.19	-0.15	0.01	0.19	0.03	0.43	-0.34	-0.11	1.00
Y	7.34	0.87	-0.12	0.00	0.22	-0.19	-0.07	0.00	0.35	-0.20	-0.04	-0.02	0.29	0.17	0.10	0.10	-0.04	0.22	0.11	-0.23	1.00
Zr/TiO ₂ x0.0001	0.06	0.01	0.17	-0.30	-0.15	-0.08	-0.26	0.04	0.40	-0.73	-0.39	-0.13	0.01	-0.31	0.29	0.00	0.16	0.39	-0.18	-0.16	1.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.80	0.43	0.95	-0.99	-0.49	-0.50	-0.69	0.48	0.48	-0.66	0.00	-0.50	-0.43	0.05	0.35	-0.32	0.22	-0.15	0.23	-0.11	1.00
SiO ₂ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.85	0.01	0.97	-0.99	-0.51	-0.47	-0.68	0.45	-0.01	-0.67	-0.01	-0.52	-0.44	0.02	0.34	-0.32	0.24	-0.15	0.16	-0.09	1.00
Na ₂ O+K ₂ O/MgO+CaO	1.06	0.47	0.58	-0.61	-0.24	-0.83	-0.85	0.77	0.28	-0.57	0.02	-0.51	-0.20	0.04	0.50	-0.16	-0.05	0.09	0.22	-0.09	1.00
Al indeksi	65.60	2.24	-0.31	0.37	0.11	0.55	0.17	-0.26	-0.67	0.62	-0.06	0.77	0.10	0.03	-0.24	-0.01	-0.01	-0.32	-0.28	0.10	1.00
Al indeksi	44.58	7.22	0.00	0.00	-0.24	0.18	-0.03	-0.56	0.90	-0.48	-0.32	0.22	0.29	-0.61	-0.26	-0.03	0.02	0.34	-0.14	-0.29	1.00
SI indeksi	0.74	0.14	-0.32	0.31	-0.14	0.53	0.54	-0.91	0.66	-0.15	-0.24	0.04	0.35	-0.48	-0.55	0.01	-0.08	0.22	-0.11	-0.30	1.00
Lentz indeksi	0.37	0.13	-0.60	0.60	0.42	0.77	0.61	-0.47	-0.56	0.68	0.03	0.68	0.19	0.13	-0.28	0.26	0.14	-0.14	-0.12	0.28	1.00
ΣHNTE	80.53	4.57	-0.62	0.58	0.26	0.20	0.32	-0.44	0.42	0.19	-0.07	0.31	0.48	0.00	-0.24	0.13	-0.27	0.05	0.12	-0.19	1.00
ΣANTE	1.90	0.27	-0.05	-0.02	0.45	-0.20	0.36	0.19	-0.15	-0.15	-0.03	-0.20	0.08	0.41	0.29	0.31	0.08	0.18	0.18	0.18	1.00

3.3.3. Alterasyon Mineralleri Değişimleri

Tüm-kayaç analizleri kullanılarak alterasyon sırasında ve alterasyondan sonra kayaçta oluşan alterasyon minerallerindeki mineralojik değişimlerin hesaplanması farklı yöntemlerin kullanılması ile mümkündür (Bohlke, 1989; Mountain ve Anthony, 1996; Herrmann ve Berry, 2002). Tüm-kayaç ana element analizlerini kullanarak en küçük kareler yöntemi ile mineral oranlarını hesaplayan MINSQ yöntemi en iyi bilinendir (Herrmann ve Berry 2002). MINSQ programı Microsoft ExcelTM içindeki çözümleyici ile bir kayacın mineralojik içeriğini aynı kayacın kimyasal analizleri ile nicel olarak hesaplamaktadır. Bunun için öncelikle kayacın mineralojik bileşimi saptanmalı ve o kayaç içindeki minerallerin kimyasal bileşimleri tespit edilmelidir (Bohlke, 1989).

MINSQ yönteminde kayaçta bolluğu tespit edilmek istenen minerallerin kimyasal bileşimleri (% ağırlık) ile analizi yapılacak kayaca ait aynı kimyasal bileşimler programa aktarılır ve veri çözümüleme işlemi birkaç kez tekrarlanır. Veri çözümüleme işlemi artık değer (r²) 1 veya 1'den küçük değerler elde edilmesine kadar tekrar edilir. Artık değer 0.5 veya daha küçük olması yapılan hesaplamaların doğruluğunu gösterir. Artık değer 1'den büyük olması kayaçta hesaplamaya dahil edilmeyen başka minerallerin olduğuna işaret etmektedir (Herrmann ve Berry, 2002).

İncelenen tüflerin mineralojik bileşimi zeolitlenme göz önünde bulundurularak XRD incelemeleri ve petrografik tanımlamalar ile birlikte belirlenmiştir. Hesaplamalarda minerallerin kimyasal bileşimleri için Herrmann ve Berry (2002) tarafından Excel sayfasında verilen bileşimlere ilave olarak incelenen tüflerdeki klinoptilolit mineral kimyası bileşimi kullanılmıştır. İncelenen tüf örneklerinin MINSQ yöntemi ile elde edilen mineral birlikteliklerine ait veriler Tablo 3.9'da verilmiş olup, zeolitlenme yaygın alterasyon türü olarak belirlenmiştir. Belirlenen mineral yüzde (%) sonuçlarına bakıldığında tüm örneklerde zeolitlenmeye killeşme ve silisleşmenin eşlik ettiği gözlenmiştir.

Tablo 3.9 İncelenen tüflerin tüm-kayaç analizlerinden MINSQ yöntemi (Herrmann ve Berry, 2002) ile hesaplanan % mineralojik bileşimler. Kpt, klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Kal, kalsit; Bi, biyotit; Anl, analsim; Sme, simektit; I/Sme; illit-simektit; Fe-Kl, Fe'ce zengin klorit (Rosebery); K-feld, K-feldispat; Kao, kaolin; r^2 , artık değer

	Kpt	Ku	Plj	Kal	Bi	Anl	Sme	I/Sme	Fe-Kl	K-feld	Kao	Toplam	r^2
<i>Klinoptilolit içeren tüf</i>													
BT-8	81.01	11.97	1.75	-	2.08	2.49	-	-	-	-	-	99.29	0.25
BT-10	52.88	25.81	2.79	0.05	-	12.92	-	1.74	-	-	-	96.19	0.03
BT-13	62.99	14.20	16.18	-	2.59	-	0.87	-	-	-	-	96.84	0.32
BT-16	32.34	29.63	14.45	0.54	2.35	9.99	-	4.96	-	-	-	94.27	0.19
BT-22	66.81	12.77	1.06	1.49	0.18	-	17.29	0.11	-	-	-	99.70	0.24
BT-31	77.07	9.18	-	0.84	1.75	-	10.05	-	-	-	-	98.88	0.71
BT-34	83.00	8.33	-	0.32	1.39	-	6.96	-	-	-	-	100.00	0.31
BT-35	87.29	7.26	-	0.31	2.47	-	2.68	-	-	-	-	100.00	0.61
BT-38a	82.57	8.84	-	-	0.69	7.11	-	-	-	-	-	99.21	0.17
BT-40	77.0	11.6	-	0.8	-	-	9.8	-	0.5	-	-	99.64	0.33
BT-41b	54.0	21.4	12.8	-	-	-	5.3	1.3	1.6	-	-	96.46	0.04
BT-42	38.8	20.5	12.8	-	-	-	22.1	-	1.0	-	-	95.19	0.48
BT-45	74.6	10.0	-	0.7	-	-	14.0	-	0.5	-	-	99.75	0.41
BT-47a	32.8	26.3	13.3	0.8	-	-	22.9	-	-	-	-	96.08	0.53
BT-56	91.0	4.5	-	0.3	0.6	-	2.8	-	0.5	-	-	99.83	0.36
BT-57	70.0	11.8	5.8	1.3	-	-	9.8	-	0.9	-	-	99.60	0.74
BT-58a	76.9	3.8	5.1	1.5	-	-	10.3	-	1.7	-	-	99.27	0.73
BT-60a	52.01	17.90	7.96	1.46	-	-	16.22	-	0.36	-	1.35	97.26	1.13
BT-60b	33.69	23.39	15.58	0.69	-	-	21.60	-	0.92	-	-	95.87	0.46
BT-64b	81.15	12.67	-	0.83	-	-	4.21	-	0.86	-	-	99.71	0.51
<i>Analsim içeren tüf</i>													
BT-20	-	28.85	-	-	-	20.83	-	-	2.80	43.16	2.90	98.54	0.01
<i>Analsim içeren kırıntılı kireçtaşı</i>													
BT-26	-	10.20	41.80	10.80	10.40	4.70	-	-	7.90	2.50	4.40	92.70	0.10
BT-27	-	9.75	18.65	23.01	2.57	33.60	-	-	1.56	9.99	-	99.13	0.12
<i>Kil içeren tüf</i>													
BT-63	42.30	3.77	-	0.45	-	-	32.73	-	3.25	1.92	11.03	95.45	0.17

3.3.4. Oksijen ve Hidrojen İzotopları

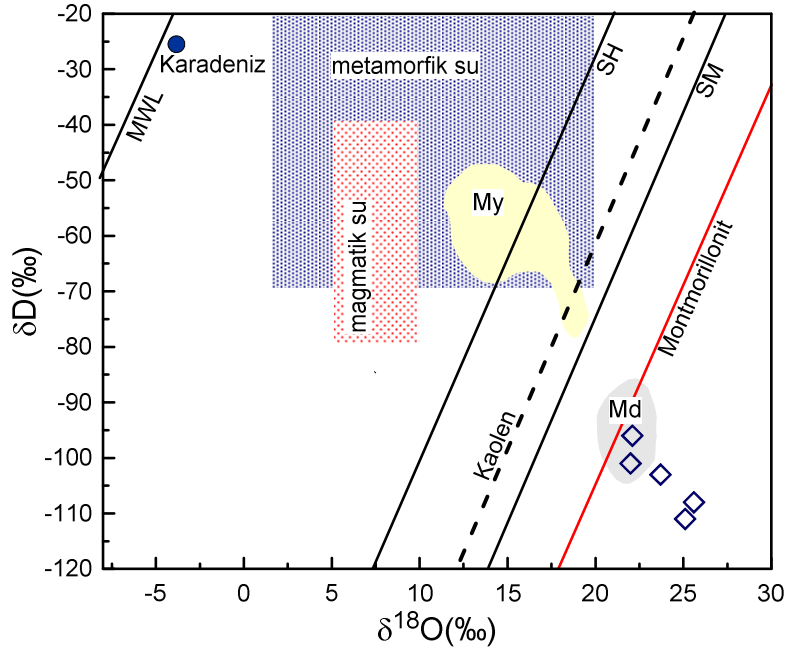
Zeolit mineralleri farklı sıcaklıklarda ve ortamlarda sıvı-kayaç etkileşimi sonucunda oluştuklarından O ve H izotop bileşimleri, oluşum ortamının fizikokimyasal şartlarının belirlenmesinde önemlidir (Sheppard vd., 1969; Karlsson ve Clayton, 1990; Karlsson 2001). İncelenen tüf örneklerinin zeolitleşmesine neden olan sıvının kökenini belirlemek için tüm-kayaç O ve H izotop bileşimlerinden yararlanılmıştır. İncelenen klinoptilolit içeren tüf örneklerinin $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (‰) ve $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ (‰) değerleri Tablo 3.10'da verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre; $\delta^{18}\text{O}$ ‰ 22 ile 25.6 ($n=5$) ve δD ‰ -96 ile -111 ($n=5$) arasında dar bir aralıkta değişim göstermektedir.

Alterasyon şartlarında oluşan zeolit minerallerinin, artan sıcaklığa bağlı olarak meteorik su çizgisine yakınlığı ileri sürülmektedir (Faure, 1986). $\delta^{18}\text{O}$ 'e karşı δD diyagramında incelenen klinoptilolit içeren tüf örnekleri, "montmorillonit" çizgisinin

(Savin ve Epstein, 1970) altında ve 30-55°C arasındaki düşük sıcaklıktaki deniz suyu ile etkileşim neticesinde oluşan montmorillonit alanına (Md; Andrews, 1980; Lawrence ve Drever, 1981) yakın dağılım göstermektedir (Şekil 3.27). Bu nedenle incelenen tüflerin zeolitleşmesi düşük sıcaklıklardaki sıvılarla etkileşim ile gerçekleşmiş olmalıdır.

Tablo 3.10. İncelenen tüf örneklerinin oksijen ve hidrojen duraylı izotop bileşimleri

	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} (\text{‰})$	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}} (\text{‰})$
<i>Klinoptilolit içeren tüf</i>		
BT-8	22.1	-96
BT-34	22	-101
BT-40	25.6	-108
BT-56	25.1	-111
BT-58a	23.7	-103



Şekil 3.27. İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} (\text{‰})$ 'e karşı $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}} (\text{‰})$ diyagramı. Meteorik su çizgisi (MWL) (Craig, 1961); kaolen ve montmorillonit çizgisi Savin ve Epstein (1970); Karadeniz suyu günümüz izotopik bileşimi Balderer (1999); SH, süperjen-hipojen çizgisi ve SM, 20°C’de meteorik su ile dengede olan simektitlerin izotopik bileşimi (Sheppard vd., 1969); My, 30- 90°C’de yerel meteorik su ile dengede olan ve altere volkanitlerde bulunan Milos montmorilloniti, Md, 30-55°C’de deniz suyu bazalt etkileşimi sonucunda oluşan Archidona montmorilloniti (Andrews, 1980; Lawrence ve Drever, 1981); magmatik ve metamorfik su alanları Sheppard (1986)’dan alınmıştır. Simgeler (Şekil 3.22a) ile aynıdır

4. İRDELEME VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Doğu Pontidler'in güneyinde Bayburt ili civarında, Eosen yaşlı Yazıyurdu Formasyonu içerisinde yüzeyleme veren dasitik-riyodasitik tüflerde gelişen zeolit ve ikincil minerallerin mineralojik, petrografik ve jeokimyasal özelliklerinden elde edilen bulgular bu bölümde irdelenerek, zeolitlenmenin oluşum ortamı ve koşulları belirlenmeye çalışılarak bir oluşum modeli önerilmiştir.

4.2. Zeolitlenmenin Mineralojik ve Petrografik Özellikleri

İncelenen Eosen yaşlı tüfler arazi incelemelerine göre; ince tabakalı ve kalın tabakalı olmak üzere iki gruba ayrılabilir. İnce tabakalı tüfler çoğunlukla iri taneli kristal bileşenlerce (kuvars, plajiyoklas, biyotit, sanidin) buna karşın kalın tabakalı tüfler ise çoğunlukla ince taneli camlı bileşenlerce (cam kıymıkları ve pomza) zengindirler.

Optik mikroskopik incelemelere göre incelenen tüfler vitrik ve vitrik-kristal tüf özelliğinde olup; cam kıymığı, pomza, pirojenik (plajiyoklas, kuvars, biyotit, sanidin) ve ikincil mineraller (zeolit, kil) içermektedirler. Ayrıca, analimsi içeren vitrik tüf ve vitrik kristal tüf örneklerinde yer yer fosil kavrıkları da gözlenmiştir. Cam kıymıklarının çoğunlukla kırık V veya Y şekilli, ucu sivri veya yarı ay şekilli olarak gözlenmiş olmaları (bkz. Şekil 3.7a, c) $>850^{\circ}\text{C}$ 'de düşük viskoziteli asidik magmalardan oluştuğuna işaret eder (Izett, 1981). Pomzalar uzamış (düzlemsel veya yarı paralel), lifli ve gözenekli bir görünüm sergilerler. Lifi pomzalar püskürme sırasında düşük buhar basıncı koşullarına sahip bir magmayı gösterir (Ewart, 1963). Pirojenik minerallerin (plajiyoklas, kuvars, biyotit, sanidin) çoğunlukla özşekilsiz yer yer yarı özşekilli ve genellikle kırılmış, parçalanmış kristaller halinde bulunması, biyotitlerin yer yer bükülmüş-kıvrılmış şekillerde gözlenmesi, özşekilli kırılmamış fenokristal gözlenmemiş olması basınçın ani düşmesi ile dışarı fırlatılan malzemenin patlamalı püskürmesinin bir sonucudur (Fisher ve Schmincke, 1984).

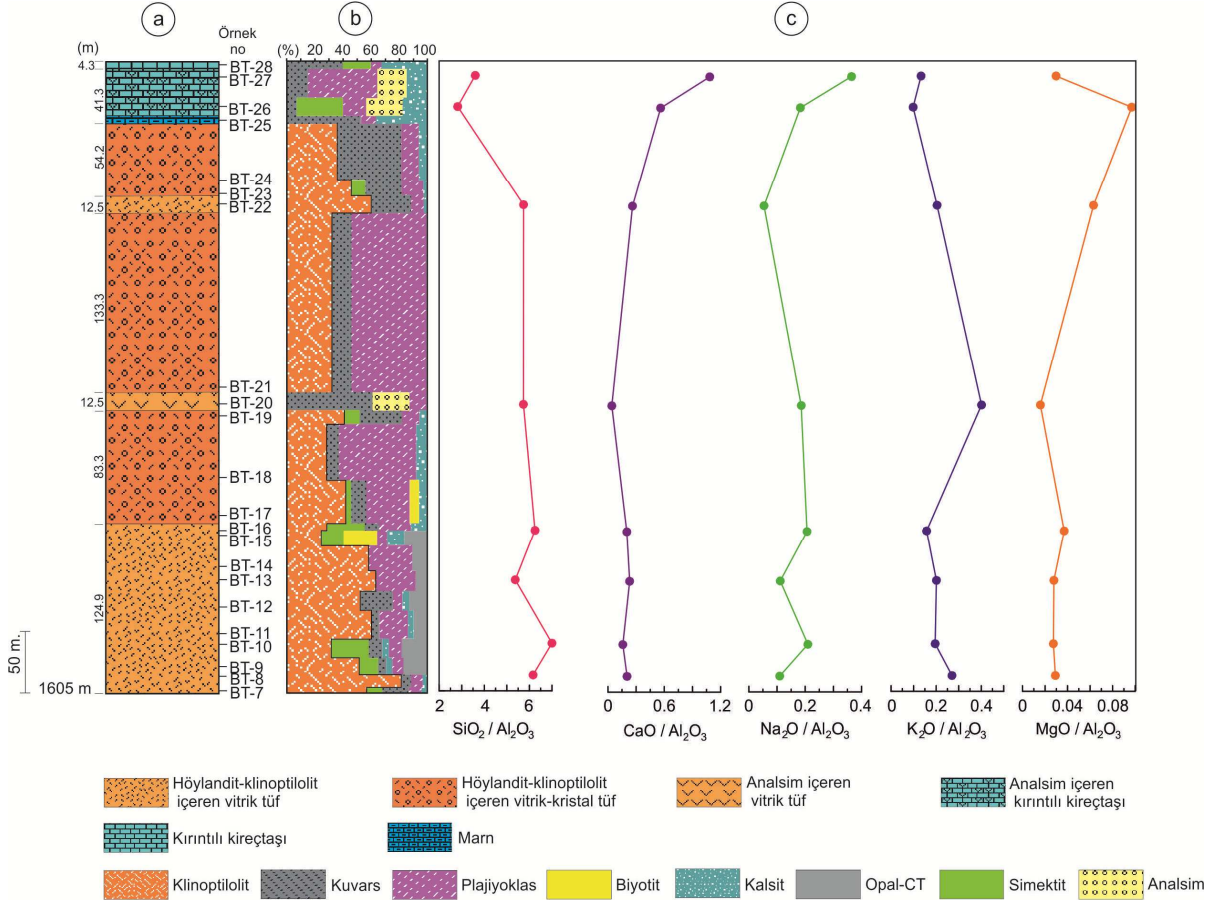
Optik mikroskopik incelemelerinde tüflerde camı bileşeni oluşturan cam kıymıkları ve pomzaların büyük bir kısmının zeolit minerallerine dönüştüğü gözlenmektedir. Öyle ki cam kıymıklarının kenar ve iç kısımlarında, pomzaların gözeneklerinden merkeze doğru tabuler şekilli olarak zeolit büyümeleri tanımlanmıştır (bkz. Şekil 3.9). Ayrıca, cam kıymıkları ve pomzaların morfolojik şekillerinin zeolitleşme sürecine rağmen kısmen korunmuş olduğu belirlenmiştir. Pomzaların gözeneklerinde kil çeperlerinden itibaren büyüyen zeolit kristallerinin varlığı zeolitleşmenin kil minerallerinden itibaren oluştuğuna işaret eder (bkz. Şekil 3.9g-h). Genellikle, cam kıymıklarının zeolitleşmesi esnasında cam kıymıklarının kenar kısımlarında ince bir zar halinde simektitlerin geliştiği ve bundan itibaren zeolitlerin oluştuğu bilinmektedir (Marantos vd., 2007). Özellikle asidik vitrik tüflerde cam kıymıklarından itibaren gelişen zeolit mineralleri yaygın olarak K-klinoptilolit ve Ca-klinoptilolittir (Altaner ve Grim, 1990).

İncelenme alanından hazırlanan tip kesitler (bkz. Şekil 3.12) yardımıyla zeolit ve eşlikçi ikincil minerallerin yanal ve düşey yönde dağılımları ortaya konulmuştur (Şekil 4.1, 4.2, 4.3). Alınan tip kesitlerde tüflerin tane boyunda iri taneliden ince taneliye doğru değişen normal derecelenme tespit edilmiştir. Ayrıca, tip kesitlerde yer yer kil-marn ara seviyeleri ile kırıntılı kireçtaşı ve dolomit seviyeleri gözlenmiştir (Şekil 4.1a, 4.2a, 4.3a). Killi ve karbonatlı ara seviyelerin gözlenmesi havzada piroklastik malzeme birikiminin dönemsel olarak durduğuna (veya azaldığına) ve kimyasal çökelimin geliştiğine işaret eder.

Zeolit ve eşlikçi ikincil minerallerinin polarizan mikroskopta tanımlanması çok zor olup, optik özellikleri birbirine oldukça benzerdir (Deer vd., 1996). Bu nedenle, incelenen kayalarda zeolit ve eşlikçi ikincil minerallerin varlığı optik mikroskopik incelemeler ile tespit edildikten sonra, mineralojik özellikleri, türleri ve bileşimleri diğer analiz yöntemleri (XRD, DTA-TG, SEM-EDX, FTIR, Raman Spektroskopisi, EPMA) ile belirlenmiştir.

Tüm-kayaç XRD incelemelerine göre tüflerin zeolitleşmesi sonucu oluşan en yaygın mineral klinoptilolittir. Kuvars, plajiyoklas, biyotit ve sanidin pirojenik mineral olarak klinoptilolite eşlik etmektedir. Simektit, analsim, opal-CT ve karbonat mineralleri eşlikçi mineraller olarak daha az oranda bulunmaktadır (Şekil 4.1b, 4.2b, 4.3b). Klinoptilolit, hem vitrik tuf hem de vitrik-kristal tuf seviyelerinde gözlenmiş olup, kırıntılı kireçtaşı seviyelerinde tespit edilmemiştir. Yatay ve düşey yöndeki değişimler incelendiğinde; klinoptilolite pirojenik kuvars ve plajiyoklas eşlik ettiği gözlenmektedir. Kil minerali olarak klinoptilolite az oranda simektitin eşlik ettiği belirlenmiştir. Analsim, vitrik tüflerde

ve kırıntılı kireçtaşlarında oldukça az miktarda olup, klinoptilolit oluştuğu seviyelerde gözlenmemektedir. Opal-CT, klinoptilolit ile birlikte bazı seviyelerde az miktarda bulunmaktadır (Şekil 4.1b, 4.2b, 4.3b).

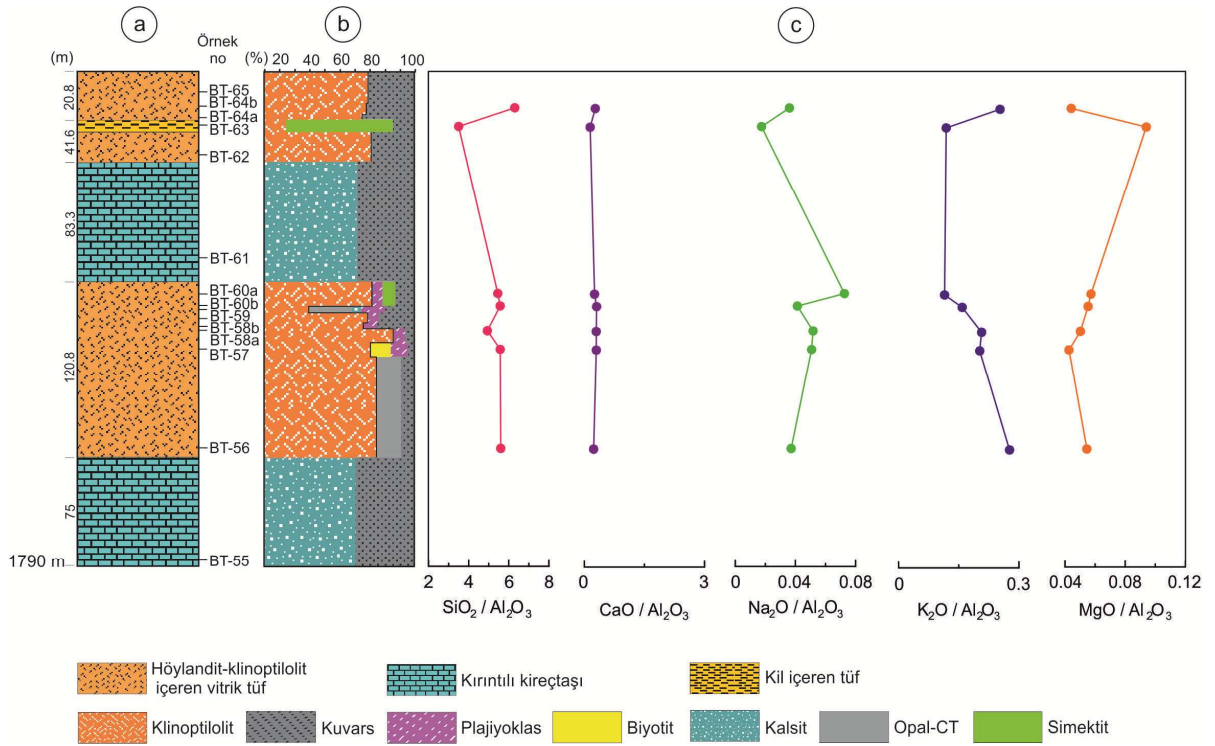


Şekil 4.1. İnceleme alanında alınan tip kesit-I’de (bknz. Şekil 3.12) düşey yönde; (a) kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimleri, (b) tüm-kayaç XRD incelemelerine göre klinoptilolit ve pirojenik minerallerin bolluk ilişkisi, (c) tüm-kayaç petrokimyasına göre klinoptilolit oluşumunda etkili $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının değişimi (ana oksit değerleri Tablo 3.7’den alınmıştır)

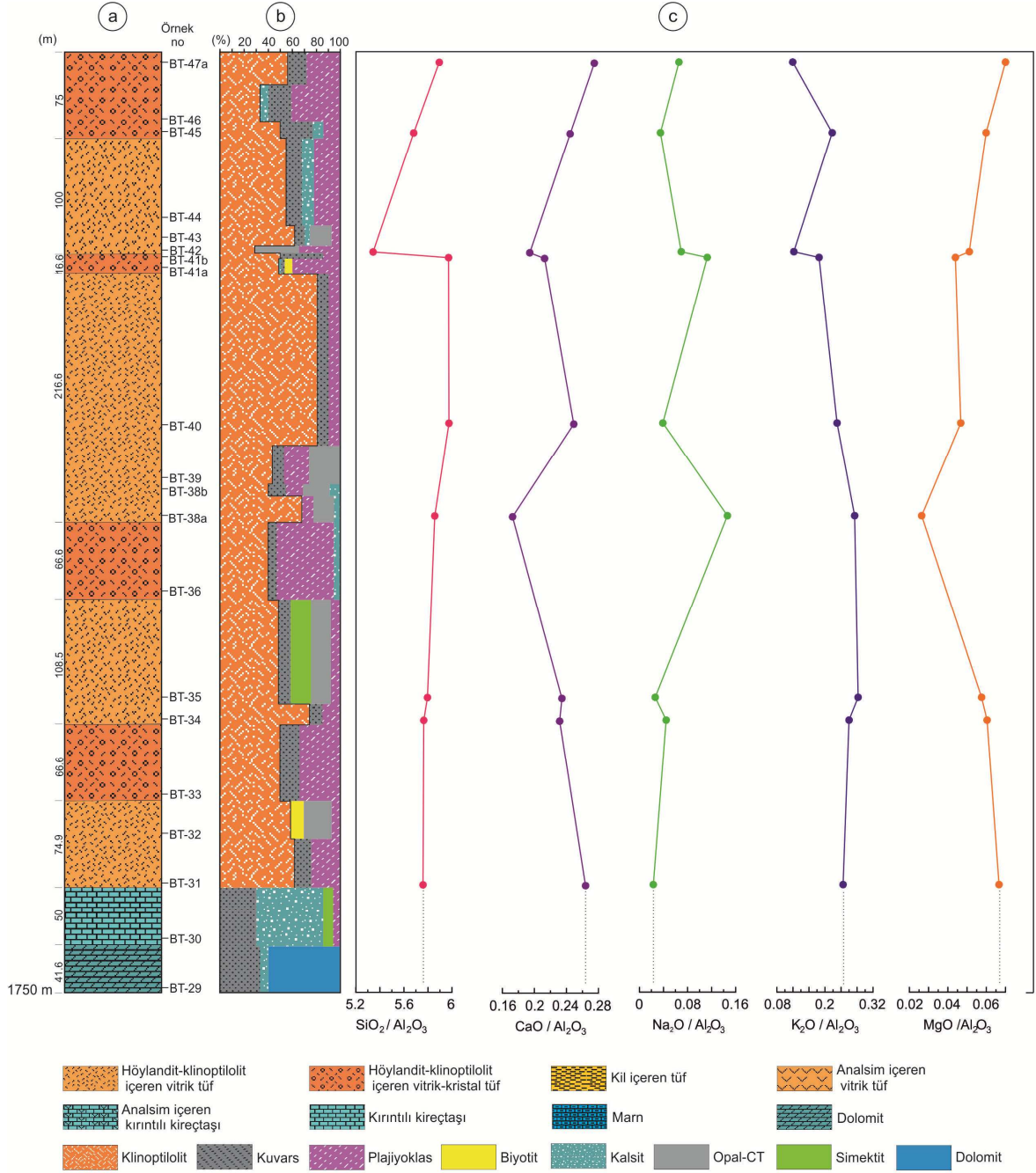
Tüm-kayaç XRD incelemelerinde vitrik tuf ve vitrik-kristal tuf örneklerinin tamamında klinoptilolit tespit edilmiş ve buna eşlik eden mineral parajenezinin genel olarak, kuvars+plajiyoklas+kalsit+biyotit+opal-CT+analsim+simektit ile temsil edildiği saptanmıştır. Tüm-kayaç XRD verilerine göre; klinoptilolit, vitrik tüflerde %24-86 ve vitrik-kristal tüflerde %28-56, simektit %4-27, opal-CT %8-37 arasında değişim göstermektedir. Analsim, vitrik tuf örneğinde %26, kırıntılı kireçtaşı örneklerinde %21-26 arasındadır. Simektitin en bol mineral olarak (%70) sadece tek bir tuf örneğinde (BT-63)

tespit edilmiş olması, buradaki bolluğu kayaç içerisindeki bileşenlerden itibaren alterasyon ürünü olarak gelişmesine ilave olarak, kırık-çatlak dolgusu bulunmasından kaynaklanmaktadır (bknz. Tablo 3.1).

Kil fraksiyonu XRD incelemelerine göre vitrik tüflerde ana kil minerali simektit olup, daha az miktarda kaolendir. Ayrıca X-ışınları difraktogramlarından hesaplanan Rietveld arıtım yöntemine göre; incelenen tüflerdeki klinoptilolit türü K-klinoptilolit olarak tespit edilmiş olup, diğer fazlar ise simektit, albit ve α -kuvarstır.



Şekil 4.2. İnceleme alanında alınan tip kesit-II'de (bknz. Şekil 3.12) düşey yönde; (a) kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimleri, (b) tüm-kayaç XRD incelemelerine göre klinoptilolit ve pirojenik minerallerin bolluk ilişkisi, (c) tüm-kayaç petrokimyasına göre klinoptilolit oluşumunda etkili SiO_2 / Al_2O_3 , CaO / Al_2O_3 , Na_2O / Al_2O_3 , K_2O / Al_2O_3 , MgO / Al_2O_3 oranlarının değişimi (ana oksit değerleri Tablo 3.7'den alınmıştır)



Şekil 4.3. İnceleme alanında alınan tip kesit-III'de (bknz. Şekil 3.12) düşey yönde; (a) kayaç türü ve ana zeolit mineral değişimleri, (b) tüm-kayaç XRD incelemelerine göre klinoptilolit ve pirojenik minerallerin bolluk ilişkisi, (c) tüm-kayaç petrokimyasına göre klinoptilolit oluşumunda etkili $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının değişimi (ana oksit değerleri Tablo 3.7'den alınmıştır)

İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin DTA eğrileri birbirleri benzer olup, $\sim 55^{\circ}\text{C}$ civarında gözlenen endotermik pik absorbe suyun kaybı ile $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen endotermik pik ise klinoptilolit yapısının çökmesi ile ortamdan uzaklaşan iyonların kaybı ile ilişkilidir. Endotermik reaksiyonlar yapı içindeki zeolitik suyun varlığına karşılık gelmektedir. K^+ , Ca^{+2} , Na^+ ve Mg^{+2} türündeki klinoptilolitlerdeki sıcaklık piklerindeki küçük farklılıklar yapı içindeki suyun çekim kuvvetine bağlı olabilmektedir. Ayrıca klinoptilolitlerin su kaybı değişebilir katyon ve katyon doluluğu ile de kontrol edilmektedir (Koyama ve Takeuchi, 1977; Bish, 1988; Armbruster ve Gunter, 1991; Armbruster, 1993). İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örnekleri $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır (Mumpton, 1960; Dell'Agli vd., 1999). İncelenen örneklerde kristal yapının bozulması (Perraki ve Orfanoudaki, 2004) ile alakalı olan endotermik pikin $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenmesi klinoptilolit varlığını desteklemektedir. $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ civarında gözlenen pikler ise (bkz. Şekil 3.17a) kristal yapının kaybı ile ilişkili olup, başka bir kristale veya amorf faza dönüşüm (Akdeniz ve Ülkü, 2008) ile alakalıdır. İki değerli katyonlarca zengin klinoptilolitlerin $\sim 230^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik bir pik gösterdikleri ve tek değerli katyonlarca (başlıca K^+) zengin klinoptilolitlerin DTA eğrilerinde bu endotermik reaksiyonu göstermemiş olmaları (Esenli ve Kumbasar, 1994) incelenen tüflerdeki zeolit mineralinin K-klinoptilolit olduğunun da bir kanıtıdır.

İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin TG eğrilerinin tümünde kafes yapıdaki değişebilir katyonların boyutuna bağlı olarak $\sim 35\text{-}800^{\circ}\text{C}$ aralığında $\sim 22\%$ lik su kaybının saptanmış olması, klinoptilolitlerin genel olarak $\sim 50\%$ civarında boşluk miktarına sahip olduklarının bilinmesi ve bunların yüksek K^+ içeriğine sahip olduğunu gösterir. Zeolitik su kaybının iki değerli değişebilir katyonlar (Mg^{+2} , Ca^{+2}) ile yükselmesi, Ca^{+2} gibi katyonların yüksek sıcaklıklarda K^+ 'dan daha yüksek miktarda H_2O tutması ile ilişkilidir (Bish, 1988).

İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin FTIR sonuçlarına göre; $3392\text{-}3411\text{ cm}^{-1}$ (OH grubu) ve 1634 cm^{-1} bölgesinde merkezlenen bantlar zeolitin yapısındaki kafes ve kanallardaki Na ve Ca ile ilişkili su moleküllerini belirtir (Wilson, 1994; Mansourı vd., 2013). $1023\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen bant tetraederin iç titreşimlerinden kaynaklanan en güçlü T-O asimetrik gerilme titreşimidir. $464\text{-}474\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bir diğer güçlü bant T-O bükülme modeli titreşimleridir. Bu bandın şiddeti, kristalinite derecesine bağlı olmayıp (Perraki ve Orfanoudaki, 2004) amorflaşma derecesini göstermektedir. Ayrıca katyonların, $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ve $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında spektrum

karakterini çok fazla değiştirmediği bilinmektedir (Polatoğlu, 2005). 793-796 cm^{-1} aralığında gözlenen bant T-O-T gruba ait germe titreşimidir. 598-600 cm^{-1} aralığında gözlenen bant ise H_2O moleküllerinin burulma titreşimine karşılık gelmektedir.

İncelenen klinoptilolitce zengin tuf örneklerinin Konfokal Raman Spektrometresi incelemeleri; 405-407 cm^{-1} aralığındaki dalga titreşimlerinin 5-üyeli halka titreşimleriyle, 479-484 cm^{-1} aralığındaki dalga titreşimlerinin 4-üyeli halka titreşimleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir. Raman spektrumlarında 470-390 cm^{-1} aralığında oluşan orta aralık düzeni ile ilişkili bantların ve halka üyelerin sayısının bant pozisyonlarında sistematik bir değişikliğe neden olmadiğı bilinmektedir (Mozgowa, 2001). Genel olarak zeolitlerin Raman spektrumlarında 500 cm^{-1} 'den düşük frekansta, yani 487 cm^{-1} ve 410 cm^{-1} frekanslarında gözlenen güçlü iki bant yüksek Si/Al oranı ile açıklanmakta olup, bu durum höylandit-klinoptilolit türü zeolitler için tipiktir (Ostrooumov vd., 2012). Hidroksil grubunun simetrik ve asimetrik titreşim bantları 2940-3540 cm^{-1} bölgesinde uzanmakta olup, bu pikler raman spektrumlarında düşük yoğunluktadırlar. OH gerilme bölgesi için H bağlı gerilme, raman spektrumlarında 2940, 3450 ve 3540 cm^{-1} bölgesinde oluşur. H_2O molekülünün H-O-H bant titreşim frekansı 1625-1640 cm^{-1} bölgesinde raman spektrumlarında düşük yoğunluktaki dalga boyunda gözlenir (Ostrooumov vd., 2012). İncelenen klinoptilolitce zengin tuf örneklerinin 1634 cm^{-1} bölgesindeki titreşim bantı infrared spektrumlarında Raman spektrumlarına göre daha yüksek yoğunluktadır. Ayrıca, Raman ve infrared çalışmalarında vitrik tüften zeolit kristallenmesi ve camın alterasyonu için H_2O 'nun ve volkanik camda hidrasyon işlemi için de diyajenetik bir sürecin gerekli olduğu belirtilmiştir (Ostrooumov vd., 2012).

İncelenen tuf örneklerinin SEM incelemelerine göre; yaygın olarak gözlenen klinoptilolite yer yer simektit, opal-CT ve mordenit(?) eşlik etmektedir. Klinoptilolitin riyolitik tüflerde volkanik camdan itibaren oluştuğu ve sistem içinde kalan fazla silisin opal-CT olarak kristallendiği bilinmektedir (Lander ve Hay, 1993; Ghiara vd., 1999; Snelling vd., 2008). İncelenen örneklerin SEM görüntülerinde klinoptilolit kristalleri üzerinde veya boşluk içerisinde iç içe geçmiş lifi mordenit (?) kristallerinin gözlenmesi (bknz. Şekil 3.20g) mordenit kristallerinin klinoptilolit kristallerinden sonra oluştuğuna işaret etmektedir. Mordenit oluşumunun gözenek çözeltilerinin $(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{+2})/\text{K}^+$ aktivite oranının yükselmesinden dolayı gerçekteşiği bilinmektedir (Marantos vd., 2007). İncelenen örneklerde mordenitin (?) çok az gözlenmesi, klinoptilolit oluşum sürecinde camın yapısından dışarıya Na transferi ile gerçekteşiği olabileceğini gösterir (Albayrak ve

Özgüner, 2013). Ayrıca, mordenit oluşumu artan sıcaklığa bağlı olarak klinoptilolit yavaşça altere olması ile gerçekleşmiş olabilir (Pe-Piper ve Tsolis-Ktagas, 1991). İncelenen örneklerde opal-CT küreciklerinin de klinoptilolit kristalleri üzerinde oluşması, opal-CT'nin camın zeolitlenmesi sürecinde ortamdaki fazla silis sonucu son faz olarak oluştuğuna (Kaçmaz ve Köktürk, 2006) işaret eder (bknz. Şekil 3.20b). Ayrıca, zeolitlerin ve opal-CT'nin varlığı yeterli miktarda silis ve alkalilerin bu minerallerin oluşumu için ortamda tutulduğunu ve sistemin kapalı olduğunu gösterir (Kaçmaz ve Köktürk, 2006). İncelenen örneklerde simektitler üzerinde gelişen tabuler şekilli klinoptilolit kristalleri, klinoptilolit oluşumunun simektit oluşumundan sonra olduğuna işaret eder (bknz. Şekil 3.20e, f). Simektit oluşumu için volkanoklastik malzemenin alterasyonu yüksek su/kayaç oranı (Christidis, 2001) ve düşük $(Na^+ + K^+) / H^+$ oranı ile ilişkili (Marantos vd., 2007) olup, ortaç asidik bir ortamda ilk alterasyon ürünü olarak geliştiği ileri sürülmüştür (Hemley, 1962; Leggo vd., 2001).

İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinin elektron mikroprob analiz sonuçları; klinoptilolit bileşiminin K-Ca uç üyeler arasında dağılım gösterdiğini ve K'ca zengin (0.39-3.30) olduklarını göstermiştir. K-Ca-klinoptilolit ideal mineral formülü "Bölüm 3.2.8. Mineral Kimyası Analizleri" başlığı altında verilmiş olup, hem K-klinoptilolit hem de Ca-klinoptilolit uç üyeleri için Si/Al oranı 4.20-4.70 arasında yakın değerlerde değişim göstermektedir. Her iki uç üye için çok benzer olan Si/Al oranları, aynı diyajenetik fasiyesten itibaren meydana geldiklerini gösterir. Aynı zamanda, hem mevcut iki uç üye hem mineral parajenezindeki farklılıklar sistem içinde değişebilir katyonların az miktarda değiştiğini gösterir. İncelenen örneklerde klinoptilolitlerin (Na+K) içeriği 0.66-5.12, (Mg+Ca+Ba) içeriği 0.59-2.69, (Na+K)/(Ca+Mg) oranı 0.25-8.97, (Na+K)/(Na+K+Ca+Mg) oranı ise 0.2-0.9 arasında değişmektedir. Si/Al oranı arttıkça ısıl kararlılığın artacağı bilinmektedir, zira Si-O bağlarını kırmak için gerekli enerji, Al-O bağlarını kırmak için gerekli olan enerjiden daha yüksektir. Bu nedenle zeolitler için $Si/Al \geq 3.80$ ise çok kararlı, $Si/Al \leq 1.28$ ise oldukça kararsız olarak tanımlanmaktadır (Cruciani, 2006). İncelenen klinoptilolitlerin $Si/Al \geq 4.20-4.70$ arasında dağılım göstermesi, yüksek silisyum içeriklerinden dolayı kararlı olduklarını gösterir.

İncelenen klinoptilolitce zengin tüf örneklerinde optik mikroskopik, XRD ve SEM incelemelerinde analsim kristalleri gözlenmemiştir. Ancak MINSQ hesaplamalarında bazı örneklerde analsimin bulunması, muhtemelen bu analiz teknikleri ile tespit edilemeyecek bollukta ve çok küçük kristaller halinde gelişmiş olmasından kaynaklanabilir. İncelenen

analsim içeren kırıntılı kireçtaşında Na^+/K^+ aktivite oranının ortalama 7.62 (n=6) gibi yüksek değerlerde olması analsimin varlığını işaret etmektedir. Zira, tuzlu sularda analsim ve K-feldispatın kararlılık alanlarının belirlenmesinde Na^+/K^+ oranı oldukça önemli bir belirteçdir (Goodwin, 1973).

4.3. Zeolitleşmenin Jeokimyasal Özellikleri

İncelenen vitrik ve vitrik-kristal tüfler, tüm-kayaç kimyasal sınıflamalarına göre dasitik-riyodasitik bileşimli ve kalk-alkali karakterlidirler. Zeolit oluşumunu tanımlamada $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı önemli bir parametredir (Boles ve Coombs, 1975; Cundy ve Cox, 2005; De Silva ve Sagoe-Crenstil, 2009). İncelen tüf örneklerinin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 4.93-7 arasında dar bir alanda değişmektedir. Mineralojik veriler göz önüne alındığında (bkz. Tablo 3.1, 3.9) örneklerdeki farklı derecelerde zeolitleşmenin bu oransal değişimde etkin olduğu düşünülmektedir. Klinoptilolit içeren tüflerde $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.16-0.31, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.02-0.21, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.11-0.28 ve $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.02-0.07 arasındadır (Şekil 4.1c, 4.2c, 4.3c). Analsim içeren vitrik tüf örneğinde $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı (0.40) yüksek ve $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı (0.04) oldukça düşüktür. Analsim içeren kırıntılı kireçtaşı örneklerinde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 2.82-3.6, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.056-1.08, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.18-0.36, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.10-0.13 ve $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.03-0.1 arasındadır (Şekil 4.1c, 4.2c, 4.3c). Kil içeren tüf örneğinde $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının (0.09) yüksek olması zeolitleşme sürecinde simektit oluşumundan kaynaklanan MgO zenginleşmesiyle ilişkilidir. Özellikle gölsel ortamların kenar kısımlarında simektit oluşumunun daha yaygın olduğu bilinmektedir (McHenry, 2009). Klinoptilolit içeren tüf örneklerinde $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{MgO}+\text{CaO})$ oranının (bkz. Tablo 3.7) genellikle yüksek olması, klinoptilolit oluşumu (Iijima ve Utada, 1966) ve alkali gölsel bir ortamda zeolitleşmeyle (Albayrak ve Özüner, 2013) ilişkilendirilebilir. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranı klinoptilolit içeren tüflerde 0.76-10.77 arasında değişiklik sunmakta olup, bu oranın zeolit oluşum sürecinde K-klinoptilolit, Na-klinoptilolit ve Ca-klinoptilolit oluşumu ve tüflerin içinde dolaşan suların tuzluluğu ile ilişkili olduğu ileri sürülebilir (Khoury vd., 2015).

İncelenen klinoptilolit içeren tüf örneklerinde ve analsim içeren tüf örneğinde SiO_2 içeriği %64.79-72.14 ve Al_2O_3 içeriği %10.22-13.14 arasında dar aralıklarda değişmektedir (bkz. Tablo 3.7). İncelenen örneklerin, farklı zeolitleşme derecelerine karşın benzer SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleri, alterasyon esnasında Si ve Al'un hareketsiz kalması (Broxton vd.,

1987; McHenry, 2005) ile açıklanmaktadır. Kil içeren tuf örneğinin SiO_2 içeriği %58.07 ve Al_2O_3 içeriği %16.59'dur.

İncelenen klinoptilolit içeren tuf örneklerinde ve analsim içeren tuf örneğinde MgO içeriği %0.2-0.82 arasında düşük değerlere sahiptir. Bu örneklerin bazılarında zeolit minerallerine eşlik eden az miktarda simektite de rastlanılmaktadır (bkz. Tablo 3.1). Düşük MgO içeren camsı tüflerde simektit oluşumu için gerekli olan MgO daha çok cam kıymıkları ile gösel akışkanların sirkülasyona girmesi esnasında, cam kıymıklarının kenar zonlarında MgO zenginleşmesi ile karşılanır (Albayrak ve Özgüner, 2013). İncelenen camsı tüflerde petrografik verilere göre; cam kıymıklarının kenarlarında simektit zarflarının bulunması böyle bir sürecin çalışılan örneklerde de etkin olduğunu vurgulamaktadır. Kilce zengin tuf örneğinde (BT-63) MgO'nun yüksek (%1.56) olması simektitin varlığı ile ilişkilidir. Klinoptilolit içeren tuf örneklerinde ve analsim içeren tuf örneğinde K_2O içeriği %1.4-5.05, CaO içeriği %0.52-3.91 arasında değişim göstermektedir. Kilce zengin tuf örneğinin K_2O içeriği %1.97 ve CaO içeriği %2.43'tür. Klinoptilolit oluşum sürecinde tuf örneklerinin K_2O ve CaO içeriklerinde zeolitlenmeden ötürü zenginleşme beklenen bir durumdur. Öyle ki; K_2O içeriği zeolitli örneklerde zenginleşirken, killi örnekte tüketilmiştir. Bu durum genel olarak; K^+ 'un taze ve killi bölgelerden yıkanarak havzanın merkezine taşınması ve daha fazla birikimi ile açıklanır (Hay, 1976; McHenry, 2009). Klinoptilolit içeren tuf örneklerinde ve analsim içeren tuf örneğinde Na_2O içeriği %0.27-2.34 aralığındadır. İncelenen tüm tuf örneklerinde ateşte kayıp içeriği %5.4-16.8 aralığında (bkz. Tablo 3.7) olup, yüksek değerler zeolit ve simektit mineralleri içindeki ve göl suyu çözeltisinden gelen absorbe H_2O ve yapısal OH molekülünden kaynaklanmaktadır (Albayrak ve Özgüner, 2013).

Kapalı havzalarda zeolitik alterasyon açık sistemlerden farklı olarak gelişir. Otojenik fazların oluşumu ve birincil magmatik minerallerin kararlılığı farklıdır. Bazı elementlerin artan pH şartlarında çözünürlükleri artar, fakat çözünebilir katyonlar sistemden kolayca taşınmazlar. Alkali katyonlar sistemde kalır ve zeolitlerin yapısına kolayca yerleşirken, Ti, Mg ve Fe bu yapıya kolayca giremezler (McHenry, 2009). Ayrıca, diyajenetik ortama bağlı olarak bazı iz elementler (Zr ve Ba) bazı durumlarda örnekler arasında önemli farklılıklar gösterirken, nadir toprak element içerikleri çökeltme ortamı veya otojenik mineral birliktelikleri ile farklılık göstermez (McHenry, 2009). Nadir toprak elementler, alterasyon koşulları altında nispeten hareketsiz olma eğiliminde iken, tuzlu-alkali şartlar altında erken diyajenez sürecinde hareketli olabilirler (Wood, 1990). Zr, Hf, Nb, Ta, Y ve

Ti ayrışma ürünleri içinde nispeten hareketsiz kalma eğilimindedirler (Hastie vd., 2007). Asidik tüflerin kapalı havzalarda zeolitlenmesinde genellikle Zr, Hf, Ta ve Th, zeolit içeriği yüksek örneklerin çoğunda tüketilmiş olmasına rağmen hareketsiz elementlerin çoğu Ti ile karşılaştırıldığında hareketsiz kalırlar (Summa ve Verosub, 1992). İncelenen klinoptilolit ve analsim içeren tüfler, kil içeren tuf örneği ile karşılaştırıldığında Zr içeriği bakımından az miktarda tüketilmiş durumdadır. Ancak, her iki örnek grubundaki Zr içeriklerinin birbirine yakın olması Zr'un zeolitlenme sürecinde hareketsiz kaldığını ifade eder. Nb ve Hf içeriği, klinoptilolit ve analsim içeren örnekler ile kil içeren tuf örneğinde çok sınırlı miktarda değişim göstermektedir. Rb içerikleri incelenen örneklerin tamamında birbirine yakın değerlerde değişim göstermektedir. Sr ve Cs, zeolit grubu için en seçici iz elementler (Arms, 1962; Krutilina vd., 1998) olup, içerikleri oldukça fazla değişim gösterir. Ba içeriği, klinoptilolit ve analsim içeren tuf örnekleri kil içeren tuf örneği ile karşılaştırıldığında klinoptilolit oluşumundan dolayı zenginleşme gösterir.

İncelenen tuf örneklerinde hesaplanan alterasyon indeksleri (AI indeksi, SI indeksi, Lentz indeksi ve CIA indeksi; bkz. Tablo 3.8) arasında element hareketliliğini tanımlayan CIA indeksi, klinoptilolit içeren ve analsim içeren tuf örneklerinde 61.40-72.15 (n=24, ortalama: 64.35) aralığındadır. Düşük CIA indeksi hareketli elementler olarak kabul edilen Ca^{+2} , Na^{+} ve K^{+} korunduğunu ifade ederken, yüksek CIA indeksi daha hareketsiz olan Al'a kıyasla bu elementlerin tüketilmesine işaret eder (Zielinski, 1982; Summa ve Verosub, 1992; Ma vd., 2007). Genel olarak Ti, Zr, Nb, Hf, Ta veya Th gibi diğer hareketsiz elementler de bu şekilde değerlendirilebilir. İncelenen tuf örneklerinin yüksek CIA indeksi sergilemesi zeolitlenme sürecinde Al'un Ca^{+2} , Na^{+} ve K^{+} karşı daha hareketsiz olduğuna işaret etmektedir.

Kil-su oksijen fraksiyonlaşmasının ($\delta^{18}O_{kil-su}$) düşük sıcaklıklarda (100°C'de) büyüklüğü çoğunlukla ‰12-14 arasında arttığı belirtilmiştir (Sheppard ve Gilg, 1996). Benzer şekilde, $\delta^{18}O_{zeolit-su}$ yaklaşık 250°C'de ‰9 gerçekleşir ve daha düşük sıcaklıklarda önemli ölçüde arttığı bilinmektedir (Chacko vd., 2001). Böylece, altere tüflerde nispeten yüksek $\delta^{18}O$ değerleri büyük olasılıkla hidrotermal alterasyon sürecinde düşük sıcaklıklarda ($\leq 250^{\circ}C$) kil ve zeolit oluşumu yansıtır ve meteorik su baskın sıvı kaynağıdır (Cousens vd., 1992). İncelenen klinoptilolit içeren tuf örneklerinin, $\delta^{18}O$ 'e karşı δD diyagramında (Bölüm 3.3.4. Oksijen ve Hidrojen İzotopları) montmorillonit çizgisinin (Savin ve Epstein, 1970) altında yer alması yüzeye yakın bölgelerde ve düşük

sıcaklıklardaki akışkanlar ile (30-55°C'de meteorik su) klinoptilolit ve simektitin oluştuğunu vurgulamaktadır.

4.4. Zeolitleşmenin Oluşum Ortamları ve Koşulları

Zeolitleşme, özellikle camsı piroklastik çökellerde volkanik camın uçucu ve akışkanlar etkisiyle devitrifikasyonu sonucu yaygın olarak oluşur (Smith, 1960a, b; Sheridan, 1970; Fisher ve Schminke, 1984; Cas ve Wright, 1988). Volkanik camın devitrifikasyonu ile zeolit ve kil minerallerinin, özellikle de dioktahedral simektitlerin bol miktarda içerildiği bentonitlerin oluştuğu bilinmektedir (Velde, 1992). Devitrifikasyon, volkanik camın su ve alkali çözeltilerle reaksiyonu neticesinde uçucu aktivitesi ile gerçekleşir. Volkanik camdaki kristal boyutunun küçülmesi ve sıcaklık devitrifikasyonu hızlandıran önemli faktörlerdir (Smith, 1960a,b; Sheridan, 1970; Fisher ve Schminke, 1984; Cas ve Wright, 1988). İncelenen tüflerde camın devitrifikasyonu neticesinde yaygın olarak skopülit (eğrelti otu) şekli meydana gelmiştir.

Zeolitleşme, piroklastik düşme ürünlerinde asidik volkanik camın çeşitli sıvılarla etkileşimi sonucunda meydana gelmektedir. Kayaç-sıvı etkileşimi sonucu oluşan ürünler; ana kayacın (birincil malzemedeği camsı bileşenlerin bolluğu-cam kıymıkları ve pomzalar) ve sıvıların kimyasal bileşimi, bu sıvıların camsı bileşenlerle etkileşim süresi, sıcaklık, basınç, pH, Eh, alkalinite, SiO₂ aktivitesi, Al(OH)₄⁻, H₂O, (Na⁺+K⁺)/H⁺ ve K⁺/(Na⁺+Ca⁺²+Mg⁺²) aktivite oranları gibi parametrelere bağlıdır (Hay, 1966; Mariner ve Surdam, 1970; Seki vd., 1972; Surdam ve Parker, 1972; Bargar ve Keith, 1995; Chipera ve Apps, 2001; Sheppard ve Hay, 2001). Genel olarak pH>8 olduğunda elementler daha hareketli hale gelir ve Al(OH)₄⁻ baskın iyondur (Ming ve Mumpton, 1989; Hay ve Sheppard, 2001). Zeolitleşme, bu parametrelerle birlikte uygun jeolojik ortamlarda oluşur (Hay, 1981; Bart-Wirshing ve Holler, 1989). Ayrıca ana kayacın yüksek porozite (gözeneklilik) ve yüksek permeabiliteye (geçirgenlik) sahip olması, sıvıların kayaç içerisinde dolaşımına olanak sağlayarak camsı bileşenlerin çözülmesini kolaylaştırır. Cam-sıvı reaksiyonunda önemli bir parametre olan hidrasyon, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak camsı bileşende kimyasal değişime neden olur. Hidrasyon sıcaklıkla birlikte artar ve aynı zamanda sıvının kimyasını kontrol ederek ortamın pH'ın yükselmesine (>9) neden olarak camın kolay çözünmesini sağlar (Hawkins ve Rustum, 1963; Khitarov vd., 1970). Hidrasyon sonucunda camın kafes yapısı alkalilerce zenginleşir ve sulu alüminosilikat

jelleri meydana gelir ki, zeolitler bu jellerden itibaren oluşur. Bu nedenle camlı piroklastik kayalar hem yüksek porozite ve permeabilitelerinden hem de içerdikleri volkanik camdan dolayı zeolitleşme için en ideal kayaç grubudur. Aynı zamanda vitrik tüfler (camlı), kristal ve litik tüflere göre zeolitleşme açısından daha elverişli kayaçlardır.

Tuzlu-alkali göl ortamlarında (kapalı havzalar) biriken tüflerde zeolit oluşumunun oldukça geniş bir yayılım gösterdiği ve bu tür ortamlarda pH'nın 9-10 arasında olduğu bilinmektedir (Hay ve Sheppard, 2001). Öyle ki tuzlu-alkali göllerde buharlaşma daima yüksek olduğundan dış zonlardan iç zonlara doğru tuzluluk ve pH artar (Hay, 1966; Sheppard and Gude, 1968; 1969; Surdam and Sheppard, 1978; Iijima, 1980; Hay, 1978; Hay ve Sheppard, 2001). Volkanik camın tuzlu-alkali çözeltilerle reaksiyonu neticesinde göl ortamlarında yaygın olarak klinoptilolit oluştuğu, gölün yanal zonlarında analsimin ve merkezi kesimlerinde ise gölün derinleşmesi ve tuzluluğun artması ile analsimden itibaren K-feldispatın geliştiği bilinmektedir (Hay, 1966; Sheppard and Gude, 1968; 1969; Surdam and Sheppard, 1978; Hay, 1978; Boles ve Surdam, 1979; Iijima, 1980; Hay ve Sheppard, 2001). Volkanik camın çözünme oranı hem tuzluluk hem de alkalinite ile artmaktadır (Hay, 1966; Mariner, 1971). Kurak veya kapalı sistemlerde hareketli elementler sistem içinde kalarak, zeolit ve diğer alterasyon ürünleri içinde zenginleşirler. Kapalı ortamdaki piroklastik malzeme altere olduğunda, su ve cam etkileşimi neticesinde tuzlu-alkali şartlar oluşur. Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} gibi çözünebilen katyonların camdan uzaklaşp ve H^+ ile değişmesi, suyun tuzluluk ve alkalinitesinin artmasına sebep olur. Cam, tuzlu-alkali akışkanlar ile etkileşime devam eder ve kapalı havzada pH=9-10'a ulaştığında zeolitler kristallenmeye başlar (Langella vd., 2001).

İncelenen Eosen yaşlı tüflerde zeolitleşme sürecinde volkanik camdan itibaren minerallerin oluşum sırası; simektit→klinoptilolit→mordenit (?)→analsim→opal-CT şeklinde ifade edilebilir. Erken evrede simektitin oluşumu ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{+2}$)/ H^+ aktivitesini ve sistemdeki çözeltilerin pH'nı yükselterek zeolit oluşumunu desteklemiştir (Hay ve Sheppard, 1977). Cam kıymıkları içinde zeolit ve simektitin ardarda gözlenmesi havza içine piroklastik malzemenin yerleşimine bağlı olarak sistem içine deniz ve/veya taze su girişi ile alakalıdır (Marantos vd., 2007). Ortamda simektit miktarının az olması sistemin kapalı olduğuna işaret eder (Christidis, 1998; Sheppard ve Hay, 2001; Chipera ve Apps, 2001).

Tuzlu-alkali göl ortamlarında analsimin varlığı veya yokluğu oluşum ortamındaki kimyasal değişime bağlı olarak yatay ve düşeyde farklılık arz eder ve oluşum ortamının

derin veya iç bölgelerini karakterize eder (Hay, 1981). Ayrıca, analsim oluşumunun ortamdaki sıcaklık, pH ve sodyum iyon konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak klinoptilolit→analsim→albit şeklinde geliştiği ileri sürülmüştür (Kusakabe vd., 1981). İnceleme alanında Tip kesit-I'in üst seviyelerinde analsim içeren örneklerin gözlenmiş olması, bu seviyelerin tuzlu-alkali göl ortamının (havzanın) ortasına karşılık geldiği şeklinde yorumlanabilir.

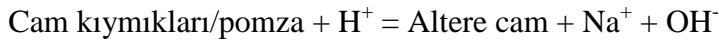
4.5. Önerilen Havza ve Zeolitleşme Modeli

İncelenen dasitik-riyodasitik tüfler, Doğu Pontidler'in güney kesiminde yarı izole havza dolguları şeklinde yaygın olarak gözlenen Eosen volkanik ve volkanoklastik birimlerin (Arslan vd., 2013) felsik temsilcileridir. Bölgede genel olarak Liyas döneminde gelişmiş rift havzalarında çökelmiş volkanotortul çökeller üzerine, yüksek enerjili sıcak ve sıg bir ortamda karbonat seviyeleri uyumsuz olarak yerleşmiştir. Karbonatlar üzerine uyumsuz olarak Eosen volkanik ve volkanoklastik birimleri gelmektedir.

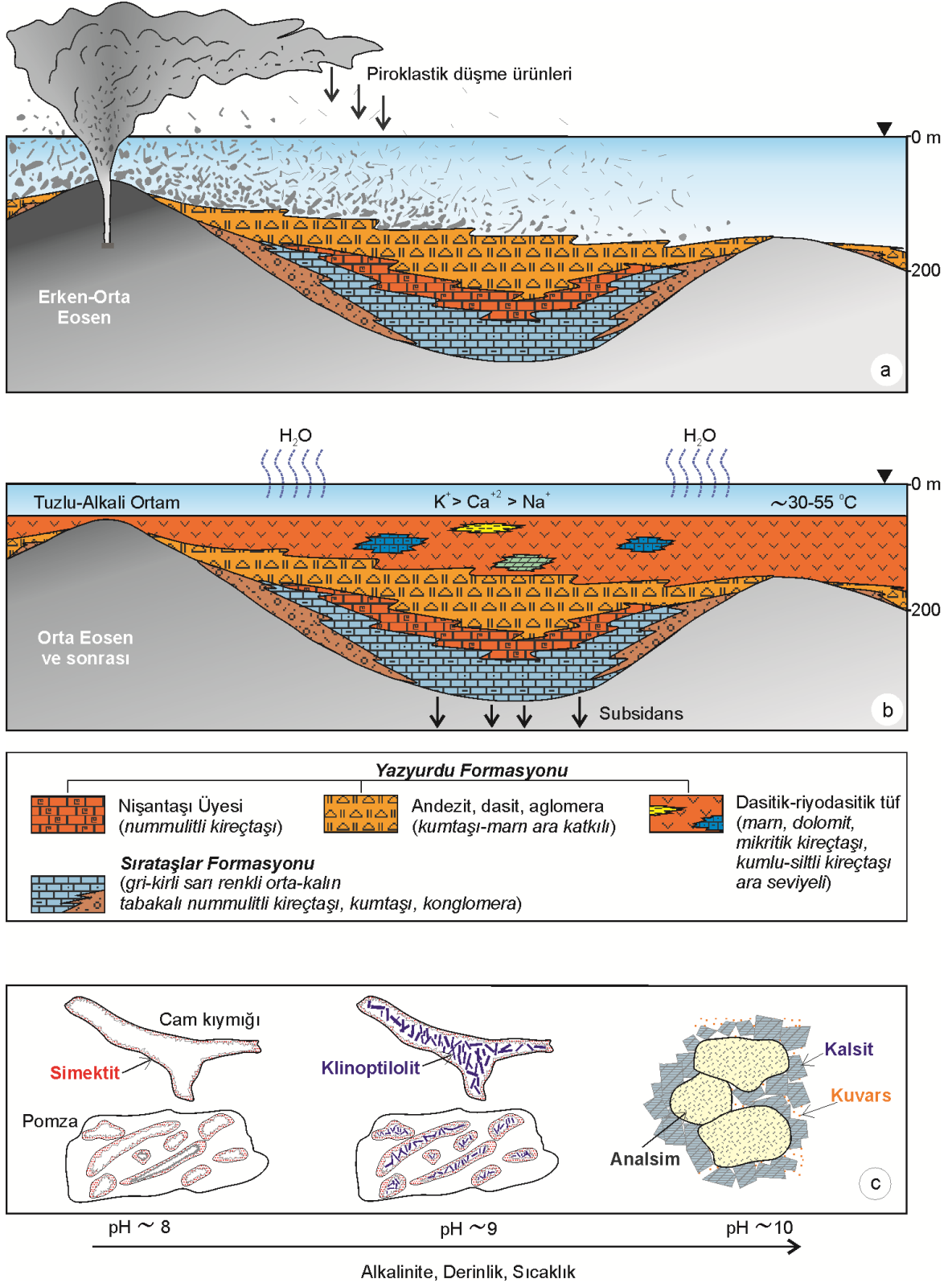
İnceleme alanında olduğu gibi bölgenin birçok yerinde Orta Eosen birimlerinin tabanında ince seviyeler halinde *Nummulit* içeren mikritik kireçtaşı düzeyleri gözlenmektedir (Arslan ve Aliyacıoğlu, 2001; Arslan vd., 2013). Bu nedenle incelenen kalk-alkali dasitik-riyodasitik bileşimli tüfler, Orta Eosen feratomagmatik volkanizmasının piroklastik düşme ürünlerinin sıg ortamda (<200 m) birikmesiyle oluşmuş olmalıdırlar (Şekil 4.4a). Arazi çalışmalarından derlenen tip kesitlerde (bkz. Şekil 4.1a, 4.2a, 4.3a) marnlı-killi ara seviyenin, kırıntılı kireçtaşı ve dolomit seviyesinin gözlenmiş olması da ortamın yüksek enerjili sıg bir ortam olduğuna işaret etmektedir. Öyle ki dolomit seviyesine ait örnek 100-200 m gibi sıg derinliklerde karbonatlı çamurtaşlarından itibaren oluşmuş dolomit dokusal özelliklerini yansıtmaktadır (sözlü görüşme, Prof. Dr. Ziya Kırmacı, 2015). Ayrıca, çalışma alanının dışında Çerçi Köyü (H44-b4 paftasının kuzey doğusunda) civarında tüflerinin üzerinde dar bir alanda yüzeyleme veren siyahımsı, koyu gri renkli gölsel kireçtaşı seviyesinin yer aldığı belirtilmiş ve derlenen örneklerde saptanan Ostracoda, Gastropoda, Lamellibrans kavkı kesit formlarına göre bu kireçtaşlarının gölsel veya tuzlu bir ortamı karakterize ettikleri ileri sürülmüştür (Önenç vd., 2005).

İncelenen tüflerde klinoptilolit oluşumu, sıg bir havzada biriken piroklastik malzemenin kapalı ortamda tuzlu-alkali sularla 30-55°C gibi düşük sıcaklıkta (25-100°C; Iijima, 1980), düşük basınç koşullarında, ortamın alkalinitesinin ve pH'nın yükselmesine

(pH= 9-10) bağılı olarak meydana gelmiş olmalıdır (Şekil 4.4b). İncelenen tüflerdeki cam kıymıklarının köşeli olması piroklastik malzemenin yakın bir kaynaktan çökeltme ortamına geldiğine işaret etmektedir. Ayrıca, kalın piroklastik çökeller içindeki ince tabakalı tüflerin, sığ göllerde veya gölcüklerdeki çökeltme ürünü olabileceği bilinmektedir (Bascunãn vd., 2007). Kapalı hidrolojik sistemlerin, evaporitleşme oranı ile çökeltme oranının fazla olduğu blok-faylı bölgeler gibi kapalı havzalarda oldukları da belirtilmektedir (Surdam, 1977). Bu nedenle Bayburt yöresinde Orta Eosen dönemindeki havzanın sığ seviyelerine yerleşen camsı bileşence zengin asidik kül malzemedede, başlangıçta akışkanlar (hem yeraltı suyu hem de yüzey suyu) içindeki Na^+ ve K^+ ile çözünme ve yıkanmaya yol açmıştır. Asidik küldeki camsı bileşenler düşük sıcaklıklarda akışkanlarla hızlıca reaksiyona girmiş ve akışkanların pH'ını yükselmesiyle zeolitlenme gerçekleşmiştir (Hay, 1963). Bu durumda incelenen tüflerde camsı bileşenlerin hidratasyonu şu şekilde gerçekleşmiştir:



Hidratasyon süreci tatlı sudan tuzlu-alkali sulara doğru bir geçişe yol açar ve akışkanlar sistem içinde kalmış, zeolit oluşumu için gerekli şartları gerçekleştirmiştir. Öyle ki pH=9-10 olduğunda klinoptilolit kristallenmeye başlar, pH ve K^+ aktivitesi otojenik K-feldispat oluşumu için daha da yükselir (Langella vd., 2001). Mg^{+2} ve Fe^{+2} 'in en yoğun olduğu göl kenarlarında simektit meydana gelir. Bu nedenle havzanın kenarından merkezine doğru tuzluluk ve alkalinite artarak klinoptilolit oluşumu gerçekleşmiş olmalıdır (Şekil 4.4c). Klinoptilolit oluşumu simektitten daha yüksek $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{+2})/\text{H}^+$ aktivite oranı ve silisik asit gerektirdiğinden kapalı sistem içinde katyon ve silis aktivitesinin yanı sıra pH'ı da yükseltmiştir (Şekil 4.4b). Havzanın ortasındaki akışkanların tuzluluk ve $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{+2})/\text{H}^+$ aktivite oranları evaporitleşme miktarının ve akışkan-kayaç etkileşiminin artmasından dolayı havza kenarına göre daha yüksek olacağından kapalı hidrolojik sistemlerde yanal yönde mineralojik farklılıklar gözlenebilmektedir (Altaner ve Grim, 1990). Bu nedenle muhtemelen havzanın merkezinde alkalitenin ve tuzluluğun daha yüksek olduğu kısımlarda analsim mineralinin oluştuğu söylenebilir (Şekil 4.4c).



Şekil 4.4. Önerilen havza ve zeolitlenme modelinin şematik gösterimi. (a) Feratomagmatik volkanizmanın asidik piroklastik düşme ürünlerinin sığ ortamda birikmesi, (b) incelenen vitrik, vitrik-kristal tüflerin oluşumu ve kapalı tuzlu-alkali ortamda zeolitlenmesi, (c) artan alkalinite ve pH şartlarında tüflerdeki cam kıymıkları ve pomzalardan itibaren simektit, klinoptilolit ve analsim oluşumu

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bayburt civarında yüzeyleyen Eosen yaşlı Yazıyurdu Formasyonuna ait asidik tüflerde meydana gelen zeolitlenme ve ilişkili alterasyon; optik mikroskopik, XRD, DTA-TGA, SEM-EDX, FTIR, Raman spektroskopisi, mineral kimyası, tüm-kayaç ve duraylı izotop jeokimyası çalışmaları ile ortaya konulmuştur:

1. İncelenen tüfler; andezit, dasit, aglomera ile volkano-tortullarla ardalanmalı kumtaşı, siltaşı, marn ve kumlu-fosilli kireçtaşıdan oluşan Eosen yaşlı Yazıyurdu Formasyonu içerisinde yer alır ve Orta-Geç Eosen yaşlı Sırataşlar Formasyonu üzerine uyumsuz olarak gelir. Yazıyurdu Formasyonu tabanda *Nummulit*'li kireçtaşları ile başlar. *Nummulit*'li kireçtaşları ve dolomit seviyeleri 100-200 m derinlikteki sığ denizel ortamı karakterize eder.

2. İncelenen tüfler arazi gözlemlerinde sarımsı, sarımsı krem ve yeşilimsi renkli taze yüzeyler gösterirler. İnce ve kalın tabakalar halinde yüzeyleme veren tüfler kil-marn ara seviyeleri içerirler. İnce tabakalı tüfler iri taneli bileşenlerce (kristal bileşen baskın) kalın tabakalı tüfler ise ince taneli bileşenlerce (camsı bileşen baskın) zengindir.

3. Optik mikroskopik incelemelere göre tüfler; vitrik tuf ve vitrik-kristal tuf olarak tanımlanmış olup, vitrik tüflerde cam kıymıkları ve pomzalar (camsı bileşen), vitrik-kristal tüflerde ise pirojenik mineraller (plajiyoklas, kuvars, biyotit ve sanidin) boldur. Cam kıymıkları, köşeli ve kenarları kırık V-Y veya kama şekilli, pomzalar gözenekli uzamış lifi şekillidir. Pirojenik mineraller ise çoğunlukla özşekilsiz kristaller halinde bulunurlar. Cam kıymıkları ve pomzaların devitrifikasyonu sonucu yaygın olarak zeolitlenme ve daha az killeşme, silisleşme, kloritlenme ve karbonatlaşma gözlenir.

4. Tüm-kayaç XRD incelemelerine göre yaygın zeolit minerali, klinoptilolit daha az olarak ansim ve mordenit (?), eşlikçi diğer ikincil mineraller ise kil, opal-CT, kalsit, ve dolomittir. Klinoptilolit, vitrik tüflerde % 24-93 arasında, vitrik-kristal tüflerde ise % 28-56 arasındadır. Detaylı kil fraksiyonunu incelemelerinde baskın kil minerali olarak Nansimektit daha az olarak ise kaolen saptanmıştır. Rietveld Arıtım yöntemine göre klinoptilolit mineralinin C2/m grubu monoklinik sistemde kristallendiği ve K-klinoptilolit + albit + simektit + α -kuvars mineral fazlarını içerdiği tespit edilmiştir.

5. DTA incelemelerinde gözlenen $\sim 55^{\circ}\text{C}$ civarında endotermik pik klinoptilolit yapısındaki absorbe suyun kaybına, $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen endotermik pik ise kristal yapının

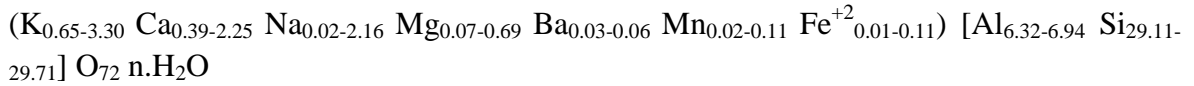
yıkılmasına karşılık gelir. Ayrıca, ~230°C’de pikin gözlenmemiş olması, klinoptilolitlerin tek değerli kanyonlarca zengin olduğunu gösterir. ~1000°C’deki endotermik pikler amorflaşma veya başka bir faza dönüşüm ile alakalıdır. TG eğrilerinde ~35-800°C arasında ~ %22’lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir.

6. FTIR spektroskopisi sonuçlarına göre; klinoptilolitlerin en güçlü T-O asimetrik gerilme titreşimi 1023-1031 cm⁻¹ aralığındadır ve bu durum, Al içeriğinin artmasına (Al⁺³ : 6.32-6.94) bağlı olarak beklenen dalga boyundan (1059 cm⁻¹) daha düşük dalga boyunda titreşim göstermişlerdir. 464-474 cm⁻¹ aralığındaki T-O bükülme titreşimi amorflaşmaya işaret eder. Zeolitik suyun varlığını gösteren titreşimler 3392-3411 cm⁻¹ ve 1634 cm⁻¹ dalga boylarındadır. Bu güçlü gerilme titreşimleri H-O bağlarının kanal ve kafeslerdeki Na ve Ca molekülleri ile etkileşimini gösterir.

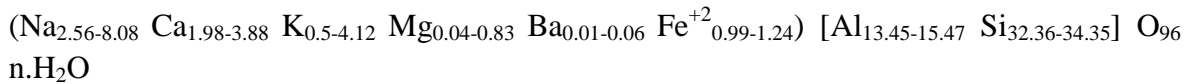
7. Konfokal Raman spektrumları sonuçlarına göre; klinoptilolit 405-407 cm⁻¹ aralığındaki dalga titreşimleri 5-üyelî halka, 479-484 cm⁻¹ aralığındaki dalga titreşimleri 4-üyelî halka titreşimlerini yansıtır.

8. SEM incelemelerinde tabular morfolojide klinoptilolit kristalleri simektitten itibaren gelişmiştir. Klinoptilolit kristalleri üzerinde yer yer opal-CT kürecikleri ve yer yer de nadiren mordenit (?) lifleri gelişmiş olup, bu durum klinoptilolit opal-CT ve mordenitten önce oluştuğuna işaret etmektedir.

9. Elektron mikroprob analiz sonuçlarına göre; klinoptilolitlerin Si/Al=4.20-4.70, R_r=0.81-0.82 ve alkali/toprak alkali oranı 0.25-8.97 arasındadır. Yüksek K⁺ ve Ca⁺² içerikleri, K-klinoptilolit ve Ca klinoptilolit uç üyelerinin varlığını gösterir. Baskın kanyonlar sırası ile K (0.39-3.30), Ca (0.39-2.25) ve Na (0.02-2.16) olup, klinoptilolit hesaplanan mineral formülü şu şekildedir:



10. Elektron mikroprob analiz sonuçlarına göre; analsim içeren kırıntılı kireçtaşıdaki analsimlerin R_r = 0.68-0.72, Si/Al = 2.09-2.55 ve Na/(Na+Ca) = 0.50-0.72 arasındadır. Na içeriği 2.56-8.08 olup, analsim oluşumu için önemli olan Na⁺/K⁺ aktivite oranı 0.62-15.31 arasındadır. Analsimlerin hesaplanan mineral formülü şu şekildedir:



11. Tüm-kayaç petrokimyasına göre; klinoptilolit-, analsim- ve kil- içeren tüf örnekleri dasit-riyodasit bileşimli ve kalk-alkali karakterlidir. Tüflerdeki zeolitlenme önemli derecede $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı (4.93-7) ile kontrol edilmektedir. $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{MgO}+\text{CaO})$ oranı, ortamın alkali olması ve değişebilir katyonlar kapalı tuzlu-alkali bir ortamda klinoptilolit oluşumunu sağlamıştır. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranının 0.76-10.77 aralığında dağılım göstermesi K-klinoptilolit oluşumu ile ilişkilidir. K_2O (% 1.4-5.05) ve CaO (% 0.52-3.91) sistemde en hareketli ana oksitlerdir. Zeolitlenme sürecinde SiO_2 ve Al_2O_3 sistem içinde kararlı davranırken; TiO_2 , Zr, Hf, Ta ve Th hareketsizdirler. K_2O ve CaO klinoptilolit oluşumu ile MgO ve Fe_2O_3 ise simektit oluşumuyla ilişkilidir.

12. Tüm-kayaç petrokimyasından CIA (Kimyasal alterasyon indeksi), AI (Ishikawa alterasyon indeksi), SI (serisitleşme/illitleşme indeksi) ve Lentz indeksi hesaplanmıştır. Yüksek CIA indeksi incelenen tüflerde Al'un hareketsiz olduğunu, artan SI indeksi ile K_2O içeriğinin artması, K-klinoptilolit oluşumunu gösterir. Ayrıca, AI ve Lentz indeksleri de klinoptilolit ve killeşme ile ilişkilidir.

13. Tüm-kayaç petrokimyasından MINSQ yöntemine göre hesaplanan mineral bolluk ve birliktelikleri; klinoptilolit + kuvars + plajiyoklas + kalsit + biyotit + analsim + simektit + illit/simektit + Fe-klorit + K-feldispat + kaolen'dir.

14. Tüm-kayaç oksijen ve hidrojen izotop bileşimine göre; klinoptilolit oluşumuna neden olan sıvı, 30-55°C arasında düşük sıcaklıktaki deniz suyunu karakterize eder. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda ($>150^\circ\text{C}$) oluşan zeolit minerallerinin (şabazit, filipsit, lömontit, vs.) bulunmaması, klinoptilolit gibi düşük sıcaklıklarda oluşan zeolit minerallerinin tespit edilmiş olması zeolitlenmenin düşük sıcaklıklarda oluştuğunu göstermektedir.

15. İncelenen tüfler içinde zeolit mineral türü açısından belirgin bir farklılığın bulunmaması, o dönemki deniz suyu ve/veya sıvı bileşiminin kapalı bir sistem içinde kontrollü olarak çok az değiştiğinin bir göstergesidir. Zeolitlenme miktarı tüf içerisindeki camsı malzemenin (cam kıymıkları ve pomzalar) bolluğu ile orantılıdır. Yani; camsı malzeme miktarı arttıkça zeolitlenme artmakta, camsı malzeme miktarı azaldıkça zeolitlenme azalmaktadır.

16. İncelenen tüflerde zeolitlenme, asidik volkanik camın devitrifikasyonu sonucunda oluşan alümina silikat jellerinden; ana kayacın (birincil malzemedeki camsı bileşenlerin bolluğu-cam kıymıkları ve pomzalar) ve sıvıların kimyasal bileşimi, bu sıvıların camsı bileşenlerle etkileşim süresi, sıcaklık, basınç, pH, Eh, alkalinite, SiO_2 aktivitesi, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,

H_2O , $(Na^+ + K^+)/H^+$ ve $K^+/(Na^+ + Ca^{+2} + Mg^{+2})$ aktivite oranları gibi parametrelere bağılı olarak gerçekleşmiştir.

17. Elde edilen tüm veriler klinoptilolit oluşumu için bir kapalı hidrolojik bir sisteme işaret eder. Zeolitleşme, düşük sıkışma hızına bağılı olarak diyajenetik koşullarda, yüksek alkalinite ve yüksek pH (9-10) şartlarında düşük sıcaklıklarda (30-55°C) kapalı sistemde tuzlu-alkali bir ortamda gerçekleşmiştir. Erken evrede simektitin oluşumu $(Na^+ + K^+ + Ca^{+2})/H^+$ aktivitesini ve dokular arası çözeltilerin pH'nı yükselterek zeolit oluşumuna olanak sağlamıştır. Volkanik camdan itibaren simektit → klinoptilolit → mordenit (?) → analsim → opal-CT şeklinde gelişen bir mineral parajenezi mevcuttur. Zeolitleşme sürecinde sıvının kimyası çok fazla değişmemiştir. Analsim oluşumu çevresel faktörlere bağılı olarak zaman içinde kapalı tuzlu-alkali ortamda alkali zenginleşmesi ile gerçekleşmiştir.

18. İncelenen tüfler yörede “*Bayburt Taş*” olarak; sertliğinin az olması, kolay işlenmesi ve açık renkli olmaları nedeniyle yaygın olarak cami, bina ve tarihi eserlerin restorasyonunda kaplama ve yapı taşı olarak kullanılmaktadır. Bayburt taşının tahmini 600 bin ton rezerve sahip olduğu bilinmektedir ve yörede ekonomik olarak işletilmekte olan birçok taş ocağı bulunmaktadır. Bu çalışma ile tüflerde klinoptilolit miktarının %93'e varan oranlarda olduğu tespit edilmiştir. İncelenen klinoptilolitce zengin tüflerin, günümüz teknolojisi ile yapılacak çalışmalarla tarım, hayvancılık, çimento hammaddesi ve çevre kirliliği gibi alanlarda kullanılabilirliğinin artırılması ile bölge ve ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdioğlu, E., 2012. Mineralogy and Chemistry of Zeolites and Associated Minerals in Tertiary Alkaline Volcanics from the Eastern Pontides, NE Turkey, Neues Jahrbuch Für Mineralogie-Abhandlungen, 189, 35-47.
- Afzal, M., Yasmeen, G., Saleem, M., Butt, P.K., Khattak, A.K. ve Afzalı, J., 2000. TG and DTA Study of the Thermal Dehydration of Metal-Exchanged Zeolite - 4A samples, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 62, 721-727.
- Ağar, Ü., 1977. Demirözü (Bayburt) Köse (Kelkit) Bölgesinin Jeolojisi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Fak., İstanbul, 59s.
- Ağralı, B., Akyol, E. ve Konyalı, Y., 1966. Paleontological Study of Three Coal Seams in the Kelkit-Bayburt Jurassic, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 10, 149-155.
- Akdeniz, N., 1988. Demirözü Karboniferi ve Bölgesel Yapı İçindeki Yeri, Türkiye Jeoloji Bülteni, 31,1, 70-80.
- Akdeniz, Y ve Ülkü, S., 2008. Thermal Stability of Ag-Exchanged Clinoptilolite Rich Mineral., J Therm Anal Calorim., 94, 703-10.
- Akın, H., 1978. Geologie, Magmatismus und Lager-staettenbidung im Ostpontischen Gebirge-Turkei aus der Sicht der Plattentektonik, Geologische Rundschau, 68, 253-283.
- Akkaya, E., 2009. Bayburt Petekli-Yakupabdal Yöresi (KD Türkiye) Gabroyik Kayaçların Petrolojik Özellikleri ve Jeotektonik Önemi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 84s.
- Albayrak, M., Çubukçu, A. ve Acar, A., 2007. Keşan-Enez Arasındaki Zeolit İçeren Birimlerin Mineralojik Özellikleri, S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg., 22, 3, 15-28.
- Albayrak, M. ve Özgüner, A.M., 2013. Geology and Diagenesis of a Zeolitic Foça Tuff Unit Deposited in a Miocene Phreatomagmatic Lacustrine Environment (Western Anatolia), Turkish Journal of Earth Sciences; 22, 611-631.
- Alberti, A., 1972. On the Crystal Structure of the Zeolite Heulandite, Tschemaks Mineral. Petrogr. Mitt., 18, 29-146.
- Alberti, A., 1975. The Crystal Structure of Two Clinoptilolites, Tschemaks Mineral. Petrogr. Mitt., 22, 25-37.
- Alietti, A., 1972. Polymorphism and Crystal-Chemistry of Heulandites and Clinoptilolites, American Mineralogist, 57, 1448-1462.

- Alietti, A., Brigatti, M.F. ve Poppi, L., 1975. The Differential Thermal and Thermogravimetric Behavior of Minerals of the Heulandite Group, Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 31, 613-630.
- Alietti, A., Brigatti, M.F. ve Poppi, L., 1977. Natural Ca-rich Clinoptilolites (Heulandites of Group 3) New Data and Review, Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, 11, 493-501.
- Altaner, S., P. ve Grim, R.E., 1990. Mineralogy, Chemistry and Diagenesis of Tuffs in the Sucker Creek Formation (Miocene) Eastern Oregon, Clays & Clay Miner., 38, 561-572.
- Andrews, A.J., 1980. Saponite and Celadonite in Layer 2 Basalts, DSDP Leg 37, Contribution Mineralogy to Petrology, 73, 323-340.
- Aoki, M. ve Minato, H., 1980. Lattice Constants of Wairakite as a Function of Chemical Composition, Am. Mineral., 65, 1212-1216.
- Araya, A. ve Dyer, A., 1981. Studies on Natural Clinoptilolites: II. Cation Mobilities in Near Homoinic Clinoptilolites, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 3, 595-598.
- Armbruster, T. ve Gunter, M.E., 1991. Stepwise Dehydration of Heulandite-Clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single Crystal X-ray Study at 100 K., Am. Mineral., 76, 1872-1883.
- Armbruster, T., 1993. Dehydration Mechanism of Clinoptilolite and Heulandite: Single-Crystal X-ray Study of Na-Poor, Ca-, K-, Mg-Rich Clinoptilolite at 100 K., Am. Mineral., 78, 260-264.
- Armbruster, T. ve Gunter, M.E., 2001. Crystal Structures of Natural Zeolites, Natural Zeolites, Min. Soc. of Am., 1-68.
- Arms, L.L., 1962. Characterization of a Strontium-Selective Zeolite, The American Mineralogist, 47.
- Arslan, M., Tüysüz, N., Korkmaz, S. ve Kurt, H., 1997. Geochemistry and Petrogenesis of the Eastern Pontide Volcanic Rocks, Northeast Turkey, Chemie der Erde, 57, 157-187.
- Arslan, M., Aslan, Z., Şen, C. ve Hoskin, P.W.O., 2000. Constraints on Petrology and Petrogenesis of Tertiary Volcanism in the Eastern Pontide Paleo-arc System, NE Turkey, 10th V.M. Goldschmidt Conference, Oxford, UK, Journal of Conference Abstracts, 5, 2, 157-158.
- Arslan, M. ve Aliyazıcıoğlu, İ., 2001. Geochemical and Petrochemical Characteristics of the Kale (Gümüşhane) Volcanic Rocks: Implications for the Eocene Evolution of Eastern Pontide Arc Volcanism, Northeast Turkey, International Geology Review, 43, 7, 595-610.

- Arslan, M., Temizel, İ. ve Abdioğlu, E., 2002. Subduction Input Versus Source Enrichment and Role of Crustal Thickening in the Generation of Tertiary Magmatism in the Pontid Paleo-Arc Setting, NE Turkey, In: B. De Vivo, B., R.J. Bodgar, R.J. (Eds.) Workshop-Short Course on Volcanic Systems, Geochemical and Geophysical Monitoring, Melt inclusions: Methods, Applications and Problems, Napoli, Italy, 13-16.
- Arslan, M., Arslan, Z. ve Dokuz, A., 2005a. Bayburt Tüflerinin Petrografik, Petrokimyasal ve Petrolojik Özellikleri: Doğu Pontid Güney Zonu'nda Eosen Kalkalkalen Felsik Volkanizması, S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg., 20, 1, 49-67.
- Arslan, M., Kolaylı, H., Temizel, İ., Çiftçi, E., Alp, İ., Yılmaz, O.A. ve Er, M., 2005b. Petrography, Geochemistry and Formation Conditions of Gümüşhane and Bayburt Areas Travertine and Onyx Marble Deposits, NE Turkey, Proceedings of 1st International Symposium on Travertine, Eylül, Denizli, 171-176.
- Arslan, M. ve Aslan, Z., 2006. Mineralogy, Petrography and Whole Rock Geochemistry of the Tertiary Granitic Intrusions in the Eastern Pontides, Turkey, Journal of Asian Earth Sciences, 27, 177-193.
- Arslan, M., Boztuğ, D., Şen, C., Kolaylı, H., Temizel, İ. ve Abdioğlu, E., 2007. Doğu Pontidler Güney Zonu Eosen Volkanizmasının Petrojenezi ve Jeodinamik Konununun İncelenmesi. TÜBİTAK ÇAYDAG Projesi (No: 103Y012) sonuç raporu, 124s.
- Arslan, M., Temizel, İ., Abdioğlu, E. ve Yücel, C., 2010. Doğu Pontid Tersiyer Volkanik Provensinin Petrokimyasal ve Petrolojik Özelliklerine Bir Bakış: Çarpışma ve Çarpışma Sonrası Jeodinamik Gelişime Ait Yaklaşımlar, 35. Yıl Jeoloji Sempozyumu, Ekim, Konya, Türkiye, Bildiri Özleri Kitabı, 51-53.
- Arslan, M., Temizel, İ., Abdioğlu, E., Kolaylı, H., Yücel, C., Boztuğ, D. ve Şen, C., 2013. ⁴⁰Ar-³⁹Ar Dating, Whole-Rock and Sr-Nd-Pb Isotope Geochemistry of Post-Collisional Eocene Volcanic Rocks in the Southern Part of the Eastern Pontides (NE Turkey): Implications for Magma Evolution in Extension-Induced Origin. Contribution to Mineralogy and Petrology, 166, 113-142.
- Aslan, Z., 2010. U-Pb Zircon SHRIMP Age, Geochemical and Petrographical Characteristics of Tuffs within Calc-Alkaline Eocene Volcanics around Gümüşhane (NE Turkey), Eastern Pontides, Neues Jahr Mineral, 187, 3, 329-346.
- Aslan, Z., Arslan, M., Temizel, İ. ve Kaygusuz, A., 2014. K-Ar Dating, Whole-Rock and Sr-Nd Isotope Geochemistry of Calc-Alkaline Volcanic Rocks around the Gümüşhane Area: Implications for Post-Collisional Volcanism in the Eastern Pontides, Northeast Turkey, Mineralogy and Petrology, 108, 2, 245-267.
- Ataman, G., 1977. Batı Anadolu Zeolit Oluşumları, Yerbilimleri, 3, 85-94.

- Aydın, F., Karşlı, O. ve Chen, B., 2008. Petrogenesis of the Neogene Alkaline Volcanics with Implications for Post-Collisional Lithospheric Thinning of the Eastern Pontides, NE Turkey, Lithos, 104, 249-266.
- Aydınçakır, E. ve Şen, C., 2013. Petrogenesis of the Post-Collisional Volcanic Rocks from the Borçka (Artvin) Area: Implications for the Evolution of the Eocene Magmatism in the Eastern Pontides (NE Turkey), Lithos, 172-173, 98-117.
- Baerlocher, Ch., Meier, W.M. ve Olson, D.H., 2001. Atlas of Zeolite Framework Types, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association 5th edition, Elsevier, 308s.
- Baldar, N.A. ve Whittig, L.D., 1968. Occurrences and Synthesis of Soil Zeolites, Proc. Soil. Sci. Amer., 32, 235-238.
- Balderer, W., 1999. Application of Isotope Techniques in Hydrogeology, Faculty of Mines Press, Istanbul Technical University, Istanbul, 356s.
- Bargar, K.E. ve Keith, T.E.C., 1995. Calcium Zeolites in Rhyolitic Drill Cores from Yellowstone National Park, Wyoming. In: D.W. Minga, and F.A. Mumpton (eds), Natural Zeolites, International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, 69-86.
- Barnes, D.A., Boles, J.R. ve Hickey, J., 1984. Zeolite Occurrences in Triassic-Jurassic Sedimentary Rocks, Baja California Sur, Mexico. Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference, July, Reno, Nevada, Butterworths, Guilford, U.K., 584-594.
- Barrett, T.J. ve MacLean, W.H., 1994. Mass Changes in Hydrothermal Alteration Zones Associated with VMS Deposits in the Noranda Area, Exploration and Mining Geology, 3, 131-160.
- Barrett, T.J. ve MacLean, W.H., 1999. Volcanic Sequences, Lithochemistry, and Hydrothermal Alteration in Some Bimodal Volcanic-Associated Massive Sulfide Systems, Volcanic-Associated Massive Sulfide Systems: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings, C.T. Barrie, M.D. Hannington, Eds., Reviews in Economic Geology, 8, 101-131.
- Barth-Wirsching, U. ve Holler, H., 1989. Experimental Studies on Zeolite Formation Conditions, European Journal of Mineralogy, 1, 489-506.
- Bascuñan, S., Kelm, U., Sanhueza V. ve Alfaro, G., 2007. Zeolitization of Tuffs at Quenamávida, Central Southern Chile, Clays and Clay Minerals, 55, 5, 524-533.
- Baykal, F., 1952. Kelkit-Şiran Bölgesinde Jeolojik Araştırmalar, MTA Raporu, No: 2205, Ankara.

- Bekkum, H.V., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A. ve Jansen J.C., 2001. Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd Completely Revised and Expanded Edition, Elsevier Amsterdam, 1062s.
- Bektaş, O., 1984. Doğu Pontidlerde Üst Kretase Yaşlı Şoşonitik Volkanizma ve Jeotektonik Önemi, KTÜ Yerbilimleri Jeoloji Der., 3, 1-2, 53-63.
- Bektaş, O., Yılmaz, C., Taşlı, K., Akdağ, K. ve Özgür, S., 1995. Cretaceous Rifting of the Eastern Pontide Carbonate Platform, NE Turkey: The Formation of Carbonate Breccias and Turbidites as Evidence of a Drowned Platform, Geologia, 57, 233-244.
- Bergougnan, H., 1987. Etudes Geologiques Dans l'Est-Anatolien, Doktora Tezi, Pierre et Marie Üniversitesi, Paris, 606s.
- Bilici, T., 2013. Tekkeköy (Samsun) Yöresi Tersiyer Volkanitlerinin Petrografisi, Petrokimyası ve Petrolojisi, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 136s.
- Bish, D.L., 1988. Effects of Composition on the Dehydration Behavior of Clinoptilolite and Heulandite. In Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. D. Kallo HS. Sherry (eds) Akademiai Kiado, Budapest, 565-576.
- Bohlke, J.K., 1989. Comparison of Metasomatic Reactions Between a Common CO₂-Rich Vein Fluid and Diverse Wall Rocks: Intensive Variables, Mass Transfers, and Au Mineralization at Alleghany, California, Economic Geology, 84, 291-327.
- 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., 1977. Zeolites in Low-Grade Metamorphic Rocks, In F.A. Mumpton (ed) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Rev. Mineral., 4, 103-132.
- Boles, J.R. ve Coombs, D.S., 1975. Mineral Reactions in Zeolitic Triassic Tuff, Hokonui Hills, New Zealand, Geological Society of America Bulletin, 86, 163-173.
- Boles, J.R. ve Surdam, R.C., 1979. Diagenesis of Volcanogenic Sediments in a Tertiary Saline Lake; Wagon Bed Formation, Wyoming, American Journal of Science, 279, 832-853.
- Boles, J.R. ve Wise, W.S., 1978. Nature and Origin of Deep-Sea Clinoptilolite. Natural Zeolites: Occurrence. Properties. Use. Pergamon Press, New York, 235-243.
- Boynukalın, S., 1990. Dereli (Giresun) Baraj Yeri ve Göl Alanının Mühendislik Jeolojisi ve Çevre Kayaçlarının Jeomekanik Özellikleri, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 255s.
- Breck, D.W., 1974. Zeolite Molecular Sieve Structure, Chemistry and Use, Wiley Interscience, New York, 771s.

- Breger, I.A., Chandler, J.C. ve Zubovic, P., 1970. An Infrared Study of Water in Heulandite and Clinoptilolite, American Mineralogist, 55, 825-840.
- Brown, G., Catt, J.A. ve Weir, A.H., 1969. Zeolites of the Clinoptilolite Heulandite Type in Sediments of South-East England, Mineral. Mag., 37, 480-488.
- Broxton, D.E., Bish, D.L. ve Warren, R.G., 1987. Distribution and Chemistry of Diagenetic Minerals at Yucca Mountain, Nye County, Nevada, Clays and Clay Minerals, 25, 2, 89-110.
- Brunner, G.O. ve Meier, W.M., 1989. Framework Density Distribution of Zeolite-Type Tetrahedral Nets., Nature, 337, 146.
- Burşuk, A., 1975. Bayburt Yöresinin Mikropaleontolojik ve Stratigrafik İrdelenmesi, Doktora Tezi, İ.Ü.F.F, KTÜ Matbaası, Trabzon, 196s.
- Capaldi, G., Civetta, L. ve Gasparini, P., 1971. Fraction of the U²³⁸ Decay Series in the Zeolitization of Volcanic Ashes. Gechim Cosmochim Acta, 35, 1067-1072.
- Cas, R.A.F. ve Wright, J.V., 1988. Volcanic Successions, Modern and Ancient, London: Unwin Hyman, 93-126, 269-291.
- Chacko, T., Cole, D.R. ve Horita, J., 2001. Equilibrium Oxygen, Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation Factors Applicable to Geologic Systems. In: Valley, J.W., Cole, D.R. (Eds.), Stable Isotope Geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 43, 1-82.
- Chipera, S.J. ve Apps, J.A., 2001. Geochemical Stability of Natural Zeolites. In: D.L. Bish and D.W. Ming (editors), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America and the Geochemical Society, 45, 117-161.
- Christidis, G.E., 1998. Comparative Study of the Mobility of Major and Trace Elements During Alteration of an Andesite and a Rhyolite to Bentonite in the Island of Milos and Kimolos, Greece, Clays and Clay Minerals, 46, 379-399.
- Christidis, G.E., 2001. Formation and Growth of Smectites in Bentonites: A Case Study from Kimolos Island, Aegean, Greece, Clays and Clay Minerals, 49, 3, 204-215.
- Clayton, R.N. ve Mayeda, T., 1963. The Use of Bromine Pentafluoride in the Extraction of Oxygen from Oxides and Silicates for Isotopic Analysis, Geochimica et Cosmochimica Acta, 27, 47-52.
- Concepcion-Rosabal, B., Rodrigues-Fuentes, G., Bogdanchikova, N., Bosch, P., Avalos M. ve Lara, V.H., 2005. Micropor. Mesopor. Mater., 86, 249.

- Coombs, D.C., 1954. The Nature and Alteration of Some Triassic Sediments from Southland, New Zealand, Transactions of the Royal Society of New Zealand, 82, 65-109.
- 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., Tillmanns, E. ve Vezzalini, G., 1998. Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, Am Mineral Special Feature, 28s.
- Coombs, D.S., 1971. Present Status of the Zeolite Facies. Molecular Sieve Zeolites-I. Worcester, Massachusetts, September, American Chemical Society Advances in Chemistry, 317-327.
- 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., Tillmanns, E. ve 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.
- Coombs, D.S., Ellis, A.J., Fyfe, W.S. ve Taylor A.M. , 1959. The Zeolite Facies with Comments on the Interpretation of Hydrothermal Synthesis, Geochimica et Cosmochimica Acta, 17, 53-107.
- Castaldi, P., Santona, L., Coza, C., Giuliano, V., Abbruzzese, C., Nastro, V. ve Melis, P., 2005. Thermal and Spectroscopic Studies of Zeolites Exchanged with Metal Cations, J. Mol. Struct., 734, 99-105.
- Cousens, B.L., Spera, F.J. ve Dobson, P.F., 1992. Post-Eruptive Alteration of Silicic Ignimbrites and Lavas, Gran Canaria, Canary Islands: Strontium, Neodymium, Lead and Oxygen Isotopic Evidence, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 631-640.
- Craig, H., 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters, Science, 133, 1702-1703.
- Cronstedt, A.F., 1756. Observation and Description of an Unknown Kind of Rock to be Named Zeolites (in Swedish), Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockh., 17, 120-123.
- Cruciani, G., 2006. Zeolites Upon Heating: Factors Governing their Thermal Stability and Structural Changes, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67, 1973-1994.
- Cundy, C.S. ve Cox, P.A., 2005. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism, Microporous Mesoporous Mater., 82, 1-78.

- Çelik, E., Ayok, F. ve Demir, N., 1999. Phosphate Mineralization in Ayvacik-Kuçukkuyu (Canakkale Province). -General Directorate of Mineral Research and Exploration Open File Report No: 10228.
- Dana, E.S., 1898, The System of Mineralogy, 6 th edition, New York: John Wiley and Sons, 380s.
- Danacı, F., 2009. Bayburt Yöresi Eosen Nannoplankton Biyostratigrafisi (Doğu Pontitler), Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 226s.
- De Silva, P. ve Sagoe-Crenstil, K., 2009. The role of Al_2O_3 , SiO_2 and Na_2O on the Amorphous? Crystalline Phase Transformation in Geopolymer Systems, J. Aust. Ceram. Soc., 45, 63-71.
- Deer, A., Howie, R., Wise, W.S. ve Zussman, J., 2004. Rock Forming Minerals, vol. 4B. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites, the Geological Society, London, 982s.
- Deer, W.A., Howie, R.A. ve Zussman, J., 1996. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, Prentice Hall, New York, 712s.
- Dell'Agli, G., Ferone, C., Mascolo, G. ve Pansini, M., 1999. Dilatometry of Na-, K-, Ca-, and NH_4 -Clinoptilolite, Thermochimica Acta, 336, 105-110.
- Djourova, E. ve Ivchinova, L., 1987. Distribution of K, Na, Rb and Ca in the Clinoptilolitic Rocks of Some Zeolitic Deposits in the North-Eastern Rhodopes. Ann. Univ. Sofia "St. Kl. Ohridski", Fac. Géol. et Géogr., 81, 1 - Géol., 75-89 (in Bulgarian with English abstract).
- Djourova, E.G., 1976. Analcime Zeolites from Northeastern Rhodopes, Proceedings of the Bulgarian Academy of Science, 29, 7, 1023-1026.
- Dokuz, A., 2011. A Slab Detachment and Delamination Model for the Generation of Carboniferous High-Potassium I-type Magmatism in the Eastern Pontides, NE Turkey: The Köse composite Pluton, Gondwana Research, 19, 926-944.
- Donoghue, E., Troll, V.R., Harris, C., O'Halloran, A., Walter, T.R. ve Torrado, F.J.P., 2008. Low-Temperature Hydrothermal Alteration of Intra-Caldera Tuffs, Miocene Tejada Caldera, Gran Canaria, Canary Islands; Journal of Volcanology and Geothermal Research, 176, 551-564.
- Dyer, A., 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Willey, Chichester, 164s.
- Ercan, T. ve Gedik, A., 1983. Pontidlerdeki volkanizma: Jeoloji Mühendisliği, 18, 3-30.
- Eren, M., 1983. Gümüşhane-Kale Arasının Jeolojisi ve Mikrofasiyes İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 197s.

- Esenli, F., 1992. Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 210 s.
- Esenli, F. ve Kumbasar, I., 1994. Thermal Behaviors of Heulandites and Clinoptilolites of Western Anatolia, Studies in Surface Science and Catalysis, 84, 645-651.
- Esenli, F. ve Kumbasar, I., 1998. X-ray Diffraction Intensity Ratios I(111)/I(311) of Natural Heulandites and Clinoptilolites, Clays and Clay Minerals, 46, 679-686.
- Esenli, F., 1993. Gördes Neojen Havzasının Asitik Tüflerinde Zeolitleşme (Höylandit-Klinoptilolit Tip) ile Meydana Gelen Kimyasal Değişimler, Türkiye Jeoloji Bülteni, 36, 37-44.
- Esenli, F., 2002. Türkiye’de Doğal Zeolit Rezervleri, Madenciliği, Üretim ve Pazarlama Durumu, Zeolit Sempozyumu, TÜBİTAK-MAM, Haziran, Gebze, Kocaeli, Bildiriler Kitabı, 1-10.
- Esenli, F., Uz, B. ve Kumbasar, I., 1997. Şile Bölgesi (İstanbul) Üst Kretase Volkaniklerinde Mordenit Türü Zeolit Oluşumu, Türkiye Jeoloji Bülteni, 40, 1, 49-56.
- Esenli, F., Uz, B., Suner, F., Esenli, V., Ece, Ö. I. ve Kumbasar, I., 2005. Zeolitization of Tuffaceous Rocks in the Keşan Region, Thrace, Turkey. Geologia Croatica, 58, 2, 151-161.
- Ewart, A., 1963. Petrology and Petrogenesis of the Quaternary Pumice Ash in the Taupo Area, New Zealand, J. Petrol., 4, 392-431.
- Eyüboğlu, Y., 2010. Late Cretaceous High-K Volcanism in the Eastern Pontide Orogenic Belt, and Its Implications for the Geodynamic Evolution of NE Turkey, International Geology Review, 52, 142-186.
- Eyüboğlu, Y., Bektaş, O., Seren, A., Maden, N., Jacoby, W.R. ve Özer, R., 2006. Three Axial Extensional Deformation and Formation of The Liassic Rift Basins in the Eastern Pontides (NE Turkey), Geologica, Carpathica, 57, 337-346.
- Eyüboğlu, Y., Bektaş, O. ve Pul, D., 2007. Mid-Cretaceous Olistostromal Ophiolitic melange Developed in the Back-Arc Basin of the Eastern Pontide Magmatic Arc (NE Turkey), International Geology Review, 49, 12, 1103-1126.
- Eyüboğlu, Y., Santosh M., Dudas F.O., Akaryalı E., Chung S.L., Akdağ A. ve Bektaş O. 2013. The Nature of Transition from Adakitic to non-Adakitic Magmatism in a Slab Window Setting: A Synthesis from the Eastern Pontides, NE Turkey, Geoscience Frontiers, 4, 4, 353-375.
- Eyüboğlu, Y., Santosh, M. ve Chung, S.L., 2011. Petrochemistry and U–Pb Ages of Adakitic Intrusions from the Pular Massif (Eastern Pontides, NE Turkey): Implications for Slab Roll-Back and Ridge Subduction Associated with

- Cenozoic Convergent Tectonics in Eastern Mediterranean, J. Geol., 119, 394-417.
- Eyüboğlu, Y., Santosh, M., Keewook, Yi, Tüysüz, N., Korkmaz, S. ve Akaryalı, E., 2014. The Eastern Black Sea-type Volcanogenic Massive Sulfide Deposits: Geochemistry, Zircon U-Pb Geochronology and an Overview of the Geodynamics of Ore Genesis, Ore Geol. Rev., 59, 29-54.
- Faure, G., 1986. Principles of Isotope Geology, Second Edition, John Wiley, New York, 608s.
- Finger, L.W., Hazen, R.M. ve Hemley, R.J, 1989. BaCuSi₂O₆: A new Cyclosilicate with Four-Membered Tetrahedral Rings, Am. Mineral., 74, 952-955.
- Fisher, R.V. ve Schmincke, R.V., 1984. Pyroclastic Rocks, Springer-Verlag, 472s.
- Flanigen, E.M., Khatami, H. ve Szymanski, H.A., 1971. Infrared Structural Studies on Zeolite Frameworks, Adv. Chem. Ser., 101, 201-228.
- Flanigen, E.M. ve Mumpton, F.A., 1977. Commercial Properties of Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Mineralogical Society of America, 4, 165-169.
- Gedik, İ., Kırmacı, M.Z., Çapkinoğlu, S., Özer, E. ve Eren, M., 1996. Doğu Pontidlerin Jeolojik Gelişimi, KTÜ Jeoloji Müh. Böl., 30. Yıl Semp. Bil., 2, 654-677.
- Gedikoğlu, A., 1978. Harşit Granit Karmaşığı ve Çevre Kayaçları, Doçentlik Tezi, KTÜ, Yer Bilimleri Fakültesi, Trabzon, 161s.
- Gedikoğlu, A., Pelin, S. ve Özsayar, T., 1979. The Main Lines of Geotectonic Development in the East Pontids in the Mesozoic Era, Geosome-I, 555-580.
- Ghiara, M.R., Petti, C., Franco, E., Lonis, R., Luxoro, S. ve Gnazzo, L. 1999. Occurrence of Clinoptilolite and Mordenite in Tertiary Calc-Alkaline Pyroclastites from Sardinia (Italy), Clays and Clay Minerals, 47, 319-328.
- Goodwin, J.H., 1973. Analcime and K-feldspar in Tufts of the Green River Formation, Wyoming, Amer. Mineral, 58, 93-105.
- Gottardi, G. ve Galli, E., 1985. Natural Zeolites, Springer-Verlag., 409s.
- Gottardi, G., 1978. Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites: In: Sand, L. B., and Mumpton, F. A. (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Elmsford, New York, 31-44.
- Görür, N., Şengör, A.M.C., Akkök, R. ve Yılmaz, Y., 1983. Pontidlerde Neotetisin Kuzey Kolunun Açılmasına İlişkin Sedimentolojik Veriler, Türkiye Jeoloji Bülteni, 26, 11-19.

- Gude, A.J. ve Sheppard, R.A., 1988. A Zeolitic Tuff in a Lacustrine Facies of the Gila Conglomerate Near Buckhorn, Grant County, New Mexico, US Geol Surv Bull, 1763,1-22.
- Gündoğdu, M.N., Yalçın, H., Temel, A. ve Clauer, N., 1996. Geological, Mineralogical and Geochemical Characteristics of Zeolite Deposits Associated with Borates in the Bigadiç, Emet and Kirka Neogene Lacustrine Basins, Western Turkey, Mineralium Deposita, 31, 492-513.
- Gürler, G., 1995. Demirözü (Bayburt) Güneydoğusunun Jeolojisi, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 78s.
- Gürsoy, H., Öztürk, A. ve İnan, S., 1993. Kelkit (Gümüşhane) ve Yakın Dolayının Tektonostratigrafik Gelişimi, A. Suat Erk Sempozyumu Bildirileri, Ankara, 53-64.
- Güven, İ.H., 1993. Doğu Karadeniz Bölgesi'nin 1/250000 Ölçekli Jeolojik ve Metalojenik Haritası., MTA, Ankara.
- Güven, İ.H., Nalbantoğlu, A.K. ve Takaoğlu, S., 1993. 1/100 000 Ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeolojisi Haritaları Serisi, MTA, Ankara
- Habiboğlu, Y.E., 1989. Doğu Pontid Güney Zonu'ndaki (Bayburt Demirözü) Metamorfite-Ofiyolit Birliğinin (Pulur Masifi) Jeotektonik Anlamı, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 104s.
- Handke, M., Sitarz, M. ve Mozgawa, W., 1998. Model of Silicoxygen Ring Vibrations, J. Mol. Struct., 450, 229-238.
- Harada, K. ve Sudo, T., 1976. A Consideration on the Wairakite-Analcime Series. Is Valid a New Mineral Name for Sodium Analogue of Monoclinic Wairakite?. Mineral J., 8, 247-251.
- Harada, K., Tanaka, K. ve Nagashima, K., 1972. New Data on the Analcime-Wairakite Series, American Mineralogist, 57, 924-931.
- Hastie, A.R., Kerr, A.C., Pearce, J.A. ve Mitchell, S.F., 2007. Classification of Altered Volcanic Island Arc Rocks Using Immobile Trace Elements: Development of the Th-Co Discrimination Diagram, J. Petrol, 48, 2341-2357.
- Hawkins, D.B.,1974. Statistical Analyses of the Zeolites Clinoptilolite and Heulandite, Contributions to Mineralogy and Petrology, 45, 1, 27-36.
- Hawkins, D.B. ve Rustum, R., 1963. Experimental Hydrothermal Studies on Rock Alteration and Clay Mineral Formation, Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1047-1054.
- Hawkins, D.B., 1981. Kinetics of Glass Dissolution and Zeolite Formation Under Hydrothermal Conditions, Clays and Clay Minerals, 29, 311-340.

- Hay R.L., 1981. Geology of Zeolites in Sedimentary Rocks. In: F.A. Mumpton (editor) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America, 53-64.
- Hay, R.L., 1978. Geologic Occurrence of Zeolites: In: Sand, L.B. and Mumpton, F.A., (editor) Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Elmsford, New York, 135-143.
- Hay, R.L. ve Guldman, S.G., 1987. Diagenetic Alteration of Silicic Ash in Searles Lake, California, Clays and Clay Minerals, 35, 6, 449-457.
- Hay, R.L. ve Sheppard, R.A., 1977. Zeolites in Open Hydrologic Systems. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, In: Mumpton, F.A. (editor) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Miner. Soc. Am., Short Course Notes, 4, 93-102.
- Hay, R.L. ve Sheppard, R.A., 2001. Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overviev. In: Bish, D.L. and Ming, D.W. (editor.) Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineral. Soc. of America, 45, 217-234.
- Hay, R.L., 1963. Stratigraphy and Zeolite Diagenesis in the John Day Formation of Oregon, University California Publication, Geological Science, 42, 199-262.
- Hay, R.L., 1966. Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks, Geological Society of America, Special Paper (Geg. Stud), 85,130.
- Hay, R.L., 1976. Geology of the Olduvai Gorge: A Study of Sedimentation in a Semiarid Basin, University of California Press, Berkeley, 203s.
- Hay, R.L., 1980. Zeolitic Weathering of Tuffs in Olduvai Gorge, Tanzania. 5th International Conference on Zeolites. June, Naples, Italy, Heyden, London, England, 155-163.
- Hemley, J., 1962. Alteration Studies in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (abs), Geological Society of America Special Paper, 68, 196-322.
- Hermann, W. ve Berry, R.F., 2002. MINSQ-a Least Squares Spreadsheet Method for Calculating Mineral Proportions from Whole Rock Major Element Analyses, Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2, 361-368.
- Hey M.H. ve Bannister F.A., 1934. Studies on the Zeolites. Part VII. "Clinoptilolite," a New Silica-Rich Variety of Heulandite, Mineral. Mag., 23,556-559.
- Hey, M.H., 1930. Studies on Zeolites: Part I. General Review, Mineral. Mag., 22, 422-437.
- Hoffman, J. ve Hower, J., 1979. Clay Mineral Assemblages as Low Grade Metamorphic Geothermometers: Application to the Thrust Faulted Disturbed Belt of Montana, USA, In: P.A. Scholle and P.R. Schluger (editor), Aspects of Diagenesis, Society of Economic Paleontologists Mineralogists, 26, 55-79.

- Iijima, A. ve Harada, K., 1969. Authigenic Zeolites in Zeolitic Palagonite Tuffs on Oahu, Hawaii, American Mineralogist, 54, 182-197.
- Iijima, A. ve Utada, M., 1966. Zeolites in Sedimentary Rocks, with Reference to the Depositional Environments and Zonal Distribution, Sedimentology, 7, 327-357.
- Iijima, A., 1974. Clay and Zeolitic Alteration Zones Surrounding Kuroko Deposits in the Hokuroko District, Northern Akita, as Submarine Hydrothermal-Diagenetic Alteration Product, Society of Mining Geologists of Japan, 6, 267-290.
- Iijima, A., 1978. Geological Occurrences of Zeolite in Marine Environments, Tucson, Arizona, June 1976. Natural Zeolites: Occurrence. Properties. Use. Elmsford, New York, Pergamon Press., 175-198.
- Iijima, A., 1988. Diagenetic Transformations of Minerals as Exemplified by Zeolites and Silica Minerals-a Japanese view. In: Chilngarian, G.V., Wolf, K.H. (Eds.), Diagenesis, II, Development in Sedimentology, Elsevier, 43, 147-209.
- Iijima, A., 1980. Geology of Natural Zeolites and Zeolitic Rocks, In: Rees, L.V.C. (editor). Proceedings, 5th International Conference on Zeolites, Pure and Applied Chemistry, 52, 2115-2130.
- Irvine, T.N. ve Baragar, W.R.A., 1971. A Guide to the Chemical Classification of Common Volcanic Rocks, Canadian Journal of Earth Sciences, 8, 523-548.
- Ishikawa, Y., Sawaguchi, T., Iwaya, S. ve Horiuchi, M., 1976. Delineation of Prospecting Targets for Kuroko Deposits Based on Models of Volcanism of Underlying Dacite and Alteration Haloes, Mining Geology, 26, 105-117.
- Izett, G.A., 1981. Volcanic Ash Beds: Records of Upper Cenozoic Silicic Pyroclastic Volcanism in Western United States, J. Geophys., 86, 10200-10222.
- İlker, S., 1965. Bayburt (Gümüşhane) Bölgesinde Trabzon H 44-b4 Paftasının Detay Petrol Etüdü, MTA, Ankara, Derleme No: 4453.
- JCPDS, 1990. Powder Diffraction File, Alphabetical Indexes Inorganic Phases, Swartmore, U.S.A., 871s.
- Jakobsson, S. ve Moore, J.G., 1986. Hydrothermal Minerals and Alteration Rates at Surtsey Volcano, Iceland, Geol. Soc. Amer. Bull., 97, 648-659.
- Johannsen, A., 1914. Petrographic Analysis of the Bridger, Washakie, and Other Eocene Formations of the Rocky Mountains, American Museum of Natural History Bulletin, 33, 209-222.
- Joshi, M., Joshi, V., Choudhari, A. ve Kasture, M., 1997. Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy, Materials Chemistry and Physics, 48, 160-168.

- Kaçmaz, H. ve Köktürk, U., 2004. Geochemistry and Mineralogy of Zeolitic Tuffs from the Alaçatı (Çeşme) Area, Turkey, Clays and Clay Minerals, 52, 6, 705-713.
- Kaçmaz, H. ve Köktürk, U., 2006. Zeolites and Coexisting Authigenic Minerals in Miocene Tuffs of the Alaçatı (Çeşme) Area, Turkey, Clays and Clay Minerals, 54, 5, 587-597.
- Karakaş, Z. ve Kadir, S., 2006. Occurrence and Origin of Analcime in a Neogene Volcanosedimentary Lacustrine Environment, Beypazarı-Çayırhan basin, Ankara, Turkey, N. Jb. Miner. Abh., 182, 3, 253-264.
- Karakaya, N., Karakaya Çelik, Z. ve Temel, A., 2013. Mineralogical and Chemical Properties and the Origin of two Types of Analcime in SW Ankara, Turkey, Clays and Clay Minerals, 61, 3, 231-257.
- Karlsson, H.R., 2001. Isotope Geochemistry of Zeolites, Natural Zeolites, Min. Soc. of Am., 45, 4, 163-205.
- Karlsson, H.R. ve Clayton, R.N., 1990. Oxygen and Hydrogen Isotope Geochemistry of Zeolites, Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 1369-1386.
- Karlı, O., Chen, B., Aydın, F. ve Şen, C., 2007. Geochemical and Sr-Nd-Pb Isotopic Compositions of the Eocene Dölek and Sariçiçek Plutons, Eastern Turkey: Implications for Magma Interaction in the Genesis of High-K Calc-Alkaline Granitoids in a Post-Collision Extensional Setting, Lithos, 98, 67-96.
- Karlı, O., Dokuz, A., Uysal, İ., Ketenci, M., Chen, B. ve Kandemir, R. 2012. Deciphering the Shoshonitic Monzonites with I-type Characteristic, the Sıdağı Pluton, NE Turkey: Magmatic Response to Continental Lithospheric Thinning, Journal of Asian Earth Sciences, 51, 45-62.
- Kastner, M. ve Stonecipher, S.A., 1978. Zeolites in Pelagic Sediments of the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans. International Conference on Occurrence. Properties. Utilization of Natural Zeolites, Tucson, Arizona, Pergamon Press, New York, 199-220.
- Kastner, M., 1979. Silica Polymorphs and Zeolites in Deep-Sea Sediments. In: Burns, R.G., (editor) Marine Minerals, Mineralogical Society of America Abstract, 99-122.
- Kaygusuz, A., Sipahi, F., İlbeyli, N., Arslan, M., Chen, B. ve Aydınçakır, E., 2013. Petrogenesis of the Late Cretaceous Turnagöl Intrusion in the Eastern Pontides: Implications for magma Genesis in the Arc Setting, Geoscience Frontiers, 4, 423-438.
- Kaygusuz, A., Arslan, M., Siebel, W. ve Şen, C., 2011. Geochemical and Sr-Nd Isotopic Characteristics of Post-Collisional Calc-Alkaline Volcanics in the Eastern Pontides (NE Turkey), Turkish Journal of Earth Sciences, 20, 137-159.

- Kaygusuz, A., Arslan, M., Siebel, W., Sipahi, F. ve İlbeyli, N., 2012. Geochronological Evidence and Tectonic Significance of Carboniferous Magmatism in the Southwest Trabzon area, Eastern Pontides, Turkey, International Geology Review, 54, 15, 1776-1800.
- Kaygusuz, A., Arslan, M., Siebel, W., Sipahi, F., İlbeyli, N. ve Temizel, İ., 2014. LA-ICP MS Zircon Dating, Whole-Rock and Sr-Nd-Pb-O Isotope Geochemistry of the Camiboğazı Pluton, Eastern Pontides, NE Turkey: Implications for Lithospheric Mantle and Lower Crustal Sources in Arc-Related I-type Magmatism, Lithos, 192-195, 271-290.
- Keller, W.D., Reynolds, R.C. ve Inoue, A., 1986. Morphology of Clay Minerals in the Smectite to Illite Conversion Series by Scanning Electron Microscope, Clays Clay Miner., 34, 187-197.
- Keskin, İ., Korkmaz, S., Gedik, İ., Ateş, M., Gök, L., Küçümen, Ö. ve Erkal, T., 1990. Bayburt Dolayının Jeolojisi, MTA Derleme No: 8995.
- Keskin, İ., Özbek, T., Dönmez, M. ve Küçümen, Ö., 1991. Köse-Gökçedere (Gümüşhane), Demirözü (Bayburt) Dolayının Jeolojisi, MTA Derleme No: 9450.
- Ketenci, F., 2007. İstanbul Kuzeydoğusu (Şile-Ağva Arası) Volkaniklerinde Zeolit Oluşumu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği, Uygulamalı Jeoloji, İstanbul, 79s.
- Ketin, İ. ve Canitez, N., 1972. Yapısal Jeoloji, İTÜ Kütüphanesi, İstanbul, 520s.
- Ketin, İ., 1951. Bayburt Bölgesinin Jeolojisi, İÜ Fen Fak. Mecmuası-B, 16, 2, 113-127.
- Ketin, İ., 1966. Anadolu'nun Tektonik Birlikleri, MTA Dergisi, 66, 20-34.
- Khitarov, N.J., Khundaze, A.G., Senderov, E.E. ve Shibayeva, N.P., 1970. The Effect of Volcanic Rocks on the Compositions of Hydrothermal Solutions, Geochem. Int. 6, 469-482.
- Khoury, H.N., Ibrahim, K.M., Dwairi R.A.Al ve Torrente, D.G., 2015. Wide Spread Zeolitization of the Neogene-Quaternary Volcanic Tuff in Jordan, Journal of African Earth Sciences, 101, 420-429.
- Kırmacı, M.Z., 1992. Alucra-Gümüşhane-Bayburt Yörelerindeki (Doğu Pontid Güney Zonu) Üst Jura- Alt Kretase Yaşlı Berdiga Kireçtaşının Sedimantolojik İncelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ, Trabzon, 256s.
- Kırmacı, M.Z., 1998. Uluçayır (Bayburt) Yöresinde Üst Jura-Alt Kretase Yaşlı Berdiga Kireçtaşlarındaki Kondanse Sekansın Gelişimi ve Sedimantolojik Önemi, FÜ Jeoloji Müh. Eğt. 20. Yılı Semp. Bil. Özleri, 74-75.

- Kirov, G., Samajova, E., Nedálkov, R. ve Stanimirova, T.S., 2011. Alteration Processes and Products of Acid Pyroclastic Rocks in Bulgaria and Slovakia, Clay Minerals, 46, 279-294.
- Kitsopoulos, 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.
- Kitsopoulos, K.P., Scott, P.W., Jeffrey, C.A. ve Marsh, N.G., 2001. The Mineralogy and Geochemistry of Zeolite-Bearing Volcanics from Akrotiri (Santorini Island) and Polyegos (Milos Group of Islands), Greece. Implications for Geochemical Classification Diagrams, Bulletin of the Geological Society of Greece, 34, 3, 859-865.
- Knözinger, H. ve Mestl, G., 1999. Laser Raman Spectroscopy-a Powerful Tool for in Situ Studies of Catalytic Materials, Topics in Catalysis, 8, 1-2, 45-55.
- Koizumi, M., 1953. The Differential Thermal Analysis Curves and the Dehydration Curves of Zeolites, Mineralogical Journal, 1, 1, 36-47.
- Korkmaz, S. ve Baki, Z., 1984. Demirözü (Bayburt) Güneyinin Stratigrafisi, Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 5, 107-115.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Ziemba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M. ve Ryczkowski, J., 2006. Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite, Microporous Mesoporous Mater., 87, 243-254.
- Koyama, K. ve Takeuchi, Y., 1977. Clinoptilolite: The Distribution of Potassium Atoms and its Role in Thermal Stability, Zeitschrift fuer Kristallographie, 145, 3-4, 216-239.
- Kristmannsdottir, H. ve Tómasson, J., 1978. Zeolite Zones in Geothermal Areas in Iceland. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Oxford., 277-284.
- Krutilina, V.S., Goncharova, N.A. ve Letchamo, 1998. Kinetics and Statics of Strontium Adsorption by Zeolites from Phosphogypsum. Commun. Soil Science Plant Analysis Journal, 29, 17-18, 2739-2748.
- Kusakabe, H., Minato, H., Utada M. ve Yamanaka, T., 1981. Phase Relations of Clinoptilolite, Mordenite, Analcime and Albite with Increasing pH, Sodium Ion Concentrations and Temperature, Sci. Pap. Coll. Gen. Educ., Unit, 31, 1, 39-59.
- Lander, R.H. ve Hay, R.L., 1993. Hydrogeologic Control on Zeolitic Diagenesis of the White River Sequence, Geological Society of American Bulletin, 105, 361-376.

- Langella A, Pansini M., Cerri G., Cappelletti P. ve De'Gennaro M., 2003. Thermal Behavior of Natural and Cation-Exchanged Clinoptilolite from Sardinia (Italy), Clays and Clays Minerals, 51, 6, 625-633.
- Langella, A., Cappelletti, P. ve De'Gennaro, M., 2001. Zeolites in Closed Hydrologic Systems. In Bish, D.L. and Ming, D.W. (eds) *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineral. and Geochem.*, Miner. Soc. Am., 45, 235-260.
- Lawrence, J.R. ve Drever, J.I., 1981. Evidence for Cold Water Circulation at DSDP Site 395: Isotopes and Chemistry of Alteration Products, Journal of Geophysical Research, 86, 5125-5133.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Woolley, A.R. ve Zanettin, B., 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms*, Blackwell, Oxford, 193s.
- Leggo, P.J., Cocheme, J.J., Demant, A. ve Lee, W.T., 2001. The Role of Argillitic Alteration in the Zeolitization of the Volcanic Glass, Mineralogical Magazine, 65, 653-663.
- Lentz, D.R., 1996. Recent Advances in Lithochemical Exploration for Massive-Sulphide Deposits in Volcanosedimentary Environments: Petrogenetic, Chemostratigraphic, and Alteration Aspects with Examples from the Bathurst Camp, New Brunswick. New Brunswick Department of Natural Resources and Energy, Minerals and Energy Division Mineral Resource, 96, 1, 73-119.
- Lentz, D.R., 1999. Deformation-Induced Mass-Transfer in Felsic Volcanic Rocks Hosting The Burnswick No.6 Massive Sulfide Deposit, New Brunswick: Geochemical Effects And Petrogenetic Implications, The Canadian Mineralogist, 37, 489-512.
- Ma, J-L., Wei, G-J., Xu, Y-Y., Long, W-G. ve Sun, W.-D., 2007. Mobilization and Redistribution of Major and Trace Elements During Extreme Weathering of Basalt in Hainan Island, South China, Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 3223-3237.
- MacLean, W.H. ve Kranidiotis, P., 1987. Immobile Elements as Monitors of Mass Transport in Hydrothermal Alteration: Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Economic Geology, 82, 951-962.
- Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H.A., Atabi, F. ve Shahraki, B.K., 2013. Porosity, Characterization and Structural Properties of Natural Zeolite-Clinoptilolite-as a Sorbent, Environment Protection Engineering, 39, 1, 139-152.
- Marantos, I., Markopoulos, Th. ve Christidis, G.E., 2007. Zeolitic Alteration in the Feres Tertiary Volcanosedimentary Basin, Thrace, NE Greece, Mineralogical Magazine, 71, 327-355.

- Marantos, I., Markopoulos, Th., Christidis, G.E. ve Perdikatsis, V., 2008. Geochemical Characteristics of the Alteration of Volcanic and Volcaniclastic Rocks in the Feres Basin, Thrace, NE Greece, Clay Minerals, 43, 575-595.
- Mariner, R.H. ve Surdam, R.C., 1970. Alkalinity and Formation of Zeolites in Saline Alkaline Lakes, Science, 170, 977-980.
- Mariner, R.H., 1971. Experimental Evaluation of Authigenic Mineral Reactions in the Pliocene Moonstone Formation. PhD Dissertation, Univ. Wyoming, Laramie, WY, 133s.
- Mason, B. ve Sand, L.B., 1960. Clinoptilolite from Patagonia; the Relationship Between Clinoptilolite and Heulandite, American Mineralogist, 45, 341-350.
- McHenry, L.J., 2005. Phenocryst Composition as a Tool for Correlating Fresh and Altered Tephra, Bed I, Olduvai Gorge, Tanzania, Stratigraphy, 2, 2, 101-115.
- McHenry, L.J., 2009. Element Mobility During Zeolitic and Argillic Alteration of Volcanic Ash in a Closed-Basin Lacustrine Environment: Case study Olduvai Gorge, Tanzania; Chemical Geology, 265, 540-552.
- McMillan, P.F., 1989. Raman Spectroscopy in Mineralogy and Geochemistry, Ann. Rev. Planet. Earth Sci., 17, 255-283.
- Merkle, A.B. ve Slaughter, M., 1968. Determination and Refinement of the Structure of Heulandite, Am. Mineral., 53, 1120-1138.
- Milligan, W.O. ve Weiser, H.B., 1937. The Mechanism of the Dehydration of Heulandite, Jow, Phy. Chem., 41, 1029-1040.
- Minato, H. ve Takano, Y., 1964. An Occurrence of Potassium Clinoptilolite from Itaya, Yamagata Prefecture, Japan, J. Clay Soc. Japon, 4, 12-22 (in Japanese).
- Ming, D.W. ve Mumpton, F.A., 1989. Zeolites in Soils. in Minerals in Soil Environments, In: J.B. Dixon and S.B. Weed, (editor), 2nd ed., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 873-911.
- Moore, D.M. ve Reynolds, Jr. R.C, 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, New York, 378s.
- Mountain, B.W. ve Anthony, E.W.J., 1996. Mass Transfer and Path of Metasomatic Reactions in Mesothermal Gold Deposits: An Example from Flambeau Lake, Ontario, Economic Geology, 91, 302-321.
- Mozgawa, W., 2001. The relation Between Structure and Vibrational Spectra of Natural Zeolites, Journal of Molecular Structure, 596, 129-137.
- Mozgawa, W., Sitarz, M. ve Rokita, M., 1999. Spectroscopic Studies of Different Aluminosilicates Structures, Journal of Molecular Structure, 512, 251-257.

- Mumpton, F.A. ve Ormsby, W.C., 1976. Morphology of Zeolites in Sedimentary Rocks by Scanning Electron Microscopy, Clays and Clay Minerals, 24, 1-24.
- Mumpton, F.A., 1960. Clinoptilolite redefined, American Mineralogist, 45, 351-369.
- Mumpton, F.A., 1978. Natural zeolites: A new Industrial Mineral Commodity: In Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. In: Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (editor), Pergamon Press, Elmsford, New York, 3-27.
- Musaoğlu, A., 1987. Bayburt-Maden-Kop (Gümüşhane) Yöresi Jeoloji ve Maden Prospeksiyonu Raporu, MTA, Ankara, Derleme No: 8642.
- Müller, G., 1967. Beziehungen Zwischen Wasserkörper, Bodensediment und Organismen im Bodensee, Naturwissenschaften, 54, 454-466.
- Myers, R.E. ve MacLean, W.H., 1983. The Geology of the New Inco Copper Deposit, Noranda District, Quebec, Canadian Jour. Earth. Sci., 20, 1291-1304.
- Nesbitt, H.W. ve Young, G.M., 1982. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites. Nature, 299, 715-717.
- Noh, J.H. ve Kim, S.J., 1986. Zeolites from Tertiary Tuffaceous Rocks in Yeongil Area, Korea. In: Murakami Y, Iijima A, Vard JW (eds), New Developments in Zeolite Science and Technology. Kodansha- Elsevier, Tokyo, 59-66.
- Noh, J.H., ve Boles, J.R., 1989. Diagenetic Alteration of Perlite in the Guryongpo Area, Republic of Korea, Clays and Clay Minerals, 37, 47-58.
- Norman, T., 1976. Bayburt Güneyindeki Alt Tersiyer Havzasında Paleo-Akıntı Yönleri, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 19, 23-30.
- Ogihara, S. ve Iijima, A., 1990. Exceptionally K-rich Clinoptilolite Heulandite Group Zeolites from Three Offshore Boreholes off Northern Japan, Eur J Mineral, 2, 819-826.
- Okay, A.İ. ve Şahintürk, Ö., 1997. Geology of the Eastern Pontides. In: Robinson, A.G. (ed.), Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region, American Association of Petroleum Geologists Memoir, 68, 291-311.
- Okay, A.İ., Şahintürk, Ö. ve Yakar, H., 1997. Pulur Bölgesinin Stratigrafisi ve Tektoniği (Bayburt, Doğu Pontitler), MTA Dergisi, 119, 1-22.
- Okay, A.İ. ve Tüysüz, O., 1999. Tethyan Sutures of Northern Turkey, Geological Society of London, Special Publications, 156, 475-515.
- Olad A. ve Naseri B., 2010. Preparation, Characterization and Anticorrosive Properties of a Novel Polyaniline/Clinoptilolite Nanocomposite, Prog. Org. Coatings, 67, 233.

- Ostrooumov, M., Cappelletti, P. ve de'Gennaro, R., 2012. Mineralogical Study of Zeolite from New Mexican Deposits (Cuitzeo Area, Michoacan, Mexico), Applied Clay Science, 55, 27-35.
- Önenç, D.İ., Altınbaş, A.F., Erkanol, D. ve Tulukçu, A., 2005. Bayburt Valiliği Bayburt Taşı ve Doğal Taş Potansiyeli Maden Jeolojisi Raporu Ücretli Etüd, MTA, Ankara, Rapor No: 10841.
- Özen, S., 2008. Mineralogical, Petrographical and Geochemical Properties of Zeolite Bearing Tuffs in NW Anatolia (Turkey), Yüksek Lisan Tezi, Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara, 188s.
- Özer, E., 1984. Bayburt (Gümüşhane) Yöresinin Jeolojisi, Karadeniz Üniversitesi Dergisi, 3, 77-89.
- Özgür, F.Z., 2005. Armutlu Yarımadası Zeolitli Tüflerinin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 184s.
- Özkırım İ. ve Yörükoğulları, E., 2005. Characterisation of Bet Isotherm from Manisa-Gördes Natural Zeolite (Clinoptilolite), Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9, 65-70.
- Özpinar, Y., Semiz, B. ve Schroeder, P.A., 2013. Zeolites in Mafic Pyroclastic Rocks from the Sandıklı-Afyonkarahisar Region, Turkey, Clays and Clay Minerals, 61 177-192.
- Özsayar, T., Pelin, S. ve Gedikoğlu, A., 1981. Doğu Pontidlerde Kretase, KTÜ Yerbilimleri Dergisi, 2, 65-114.
- Passaglia, E. ve Vezzalini, G., 1985. Crystal Chemistry of Diagenetic Zeolites in Volcanoclastic Deposits of Italy. Contr. Mineral. Petrol., 90, 190-198.
- Passaglia, E., 1970. The Crystal Chemistry of Chabazites, American Mineralogist, 55, 1278-1301.
- Passaglia, E. ve Sheppard, R.A., 2001, The Crystal Chemistry of Zeolites, In: D.L. Bish and D.W. Ming (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Application, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Chantilly, Virginia. 45, 69-116.
- Pearce, J.A., 1983. Role of the Sub-Continental Lithosphere in Magma Genesis at Active Continental Margins. In: C. J., Hawkesworth ve M. J. Norry, (eds.), Continental Basalts and Mantle Xenoliths, Shiva, Cheshire, 230-249.
- Pearce, J.A., 1996. A User's Guide to Basalt Discrimination Diagrams, In: D.A. Wyman, (ed.), Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration, Geological Association Canada, Short Course Notes, 12, 79-113.

- Pechar, F. ve Rykl, D., 1983. Study of the Stability of the Natural Zeolite Heulandite, Institute of Geology and Geotechnics, Czechoslovak Academy of Sciences, Chem. Papers, 39, 3, 369-377.
- Pelin, S., 1977. Alucra (Giresun) Güneydoğu Yöresinin Petrol Olanakları Bakımından Jeolojik İncelenmesi, Doçentlik Tezi, KTÜ Yayınları, Trabzon, 87, 103s.
- Pe-Piper, G. ve Tsolis-Katagas, P., 1991. K-rich Mordenite from Late Miocene Rhyolitic Tuffs, Island of Samos, Greece, Clays and Clay Minerals, 39, 239-247.
- Pe-Piper, G., 2000. Mode of Occurrence, Chemical Variation and Genesis of Mordenite and Associated Zeolites from the Mordem Area, Nova Scotia, Canada. The Canadian Mineralogist, 38, 1215-1232.
- Perraki, T. ve Orfanoudaki, A., 2004. Mineralogical Study of Zeolites from Pentalofos Area, Appl. Clay Sci., 25, 9-16.
- Pipkin, B.W. , 1964. Clay mineralogy of the Willcox Playa and its drainage basin, Cochise County, Arizona. PhD Dissertation, University of Arizona, Tucson, Arizona, 160s.
- Pirsson, L.V., 1890. On mordenite. Amer. Journ. Sci., 3, 40, 232-237.
- Polatoğlu, İ., 2005. Chemical Behaviour of Clinoptilolite Rich Natural Zeolite In Aqueous Medium, Yüksek lisans Tezi, the Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology, İzmir, 77s.
- Renaut, R.W., 1993. Zeolitic Diagenesis of late Quaternary Fluvio-lacustrine Sediments and Associated Calcrete Formation in the Lake Bogoria Basin, Kenya Rift Valley, Sedimentology, 40, 271-301.
- Rietveld H.M., 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Crystallogr., 2, 65-71.
- Robinson, A.G., Banks, C.J., Rutherford, M.M. ve Hirst, J.P.P., 1995. Stratigraphic and Structural Development of the Eastern Pontides, Turkey, Journal of the Geological Society of London, 152, 861-872.
- Rodríguez-Carvajal, J., 1990. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr Abstracts, Toulouse, 127.
- Savin, S.M. ve Epstein, S., 1970. The Oxygen Isotopic Compositions of Coarse Grained Sedimentary Rocks and Minerals, Geochimica et Cosmochimica Acta, 34, 323-329.
- Schmid, 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.

- Seki, Y. ve Oki, Y., 1969. Wairakite-Analcime Solid Solutions from Low-Grade Metamorphic Rocks of the Tanzawa Mountains, Central Japan, Mineralogical Journal, 6, 36-45.
- Seki, Y., 1971. Some Physical Properties of Analcime-Wairakite Solid Solutions, Journal of the Geological Society of Japan, 77, 1-8.
- Seki, Y., Oki, Y., Odaka, S. ve Oki, Y., 1972. Stability of Mordenite in Zeolite Facies Metamorphism of the Oyama-Isehara District, East Tanzawa Mountains, Central Japan, Journal of the Geological Society of Japan, 78, 3, 145-160.
- Shepard, A.O. ve Starkey, H.C., 1964. Effect of Cation Exchange on the Thermal Behavior of Heulandite and Clinoptilolite, U.S. Geological Survey Professional Paper 475-D: D89-D92.
- Shepard, A.O. ve Starkey, H.C., 1966. The Effects of Exchanged Cations on the Thermal Behavior of Heulandite and Clinoptilolite. Papers and Proceedings of the 4th General Meeting of the International Mineralogy Association. New Delhi, India, Mineralogical Society of India, IMA volume, 153-158.
- Shepard, A.O., 1961. A Heulandite-like Mineral Associated with Clinoptilolite in Tuffs of Oak Spring Formation, Nevada Test Site, Nye County, Nevada, U.S. Geological Survey Professional Paper, 424-C, 320-323.
- Sheppard, D.S., 1986. Ngawha Geothermal Field, Monogr. Ser. Miner. Depos., 26, 185-192.
- Sheppard, R. ve Gude, A., 1969. Diagenesis of Tuffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino, California. United States Geological Survey Professional Paper 634, 35s.
- Sheppard, R.A. ve Gude, A.J. III., 1973. Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in Tuffaceous Rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona U. S. Geological Survey, Professional Paper, 830, 36s.
- Sheppard, R.A. ve Gude, A.J., 1968. Distribution and Genesis of Authigenic Silicate Minerals in Tuffs of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. U.S. Geol. Surv. Profess. Paper 597, 38s.
- Sheppard, R.A. ve Hay, R.L., 2001. Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems. In Bish, D.L. and Ming, D.W. (eds) Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineral. and Geochem., Miner. Soc. Am., 45, 261-276.
- Sheppard, R.A., 1991. Zeolitic Diagenesis of Tuffs in the Miocene Chalk Hills Formation, Western Snake River Plain, Idaho, U.S. Geol. Surv. Bull. 1963, 19s.

- Sheppard, R.A., Gude 3d., A.J. ve Griffin, J.J., 1970. Chemical Composition and Physical Properties of Phillipsite from the Pacific and Indian Oceans, American Mineralogist, 55, 2053-2062.
- Sheppard, S.M.F. ve Gilg, H.A., 1996. Stable Isotope Geochemistry of Clay Minerals, Clay Minerals, 31, 1-24.
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L. ve Taylor, H.P., 1969. Oxygen and Hydrogen Isotope Ratios of Clay Minerals from Porphyry Copper Deposits, Economic Geology, 64, 755-777.
- Sheridan, M.F., 1970. Fumarolic Mounds and Ridges of the Bishop tuff, California Bulletin of the Geological Society of America, 81, 851-868.
- Slawson, C.B., 1925. The Thermo-Optical Properties of Heulandite, Am. Mineral., 10, 305-331.
- Smith, D.K., Johnson, G.G.Jr., Scheible, A., Wims, A.M., Johnson, J.L. ve Ullmann, G., 1987. Quantitative X-ray Powder Diffraction Method Using the Full Diffraction Pattern, Powder Diff., 2, 73-77.
- Smith, J.V., 1963. Structural Classification of Zeolites, Mineral Soc Am Spec Paper, 1, 281-290.
- Smith, R.L., 1960a. Ash Flows, Bulletin of the Geological Society of America, 71, 795-842.
- Smith, R.L., 1960b. Zones and Zonal Variations in Welded Ash Flows, U.S Geological Survey Professional Paper, 354F, F149-F159.
- Snelling, R., Haren, T.V., Machiels, L., Mertens, G., Vandenberghe, N. ve Elsen, J., 2008. Mineralogy, Geochemistry and Diagenesis of Clinoptilolite Tuffs (Miocene) in the Central Simav Graben, Western Turkey, Clay and Clay Minerals, 56, 6, 622-632.
- Sprynskyy, M., Golembiewski, R., Trykowski, G. ve Buszewski, B., 2010. Heterogeneity and Hierarchy of Clinoptilolite Porosity, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, 1269-1277.
- Środoń, J., Drits, V.A., McCarty, K.K., Hsieh, J.C.C. ve Eberl, D.D., 2001. Quantitative XRay Diffraction Analysis of Clay-Bearing Rocks from Random Preparations, Clay and Clay Minerals, 49, 514-528.
- Stonecipher, S.A., 1978. Chemistry of Deep-sea Phillipsite, Clinoptilolite, and Host Sediment. In: Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (eds). Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Elmsford, New York, 221-234.

- Summa, L.L. ve Verosub, K.L., 1992. Trace Element Mobility During Early Diagenesis of Volcanic Ash: Applications to Stratigraphic Correlation, Quaternary International, 13-14, 149-157.
- Sun, S. ve McDonough, W.F., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalt, Implications for Mantle Composition and Processes, Magmatism in the Ocean Basins. In: A.D. Saunders, M.J. Norry (eds.), Geological Society of London, Special Publication, 42, 313-345.
- Surdam, R.C. ve Parker, R.D., 1972. Authigenic Aluminosilicate Minerals in the Tuffaceous Rocks of the Green River Formation, Wyoming, Geological Society of America Bulletin, 83, 689-700.
- Surdam, R.C. ve Sheppard, R.A., 1978. Zeolites in Saline, Alkaline-Lake Deposits. In: Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (eds). Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Elmsford, New York, 145-174.
- Surdam, R.C., 1966. Analcime-Wairakite Mineral Series., Geol. Soc. of Am. Special Paper, 87, 169-170.
- Surdam, R.C., 1977. Zeolites in Closed Hydrologic Systems. In: F.A. Mumpton (ed.), Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 4, 65-91.
- Şen, C., 2007. Jurassic Volcanism in the Eastern Pontides: Is it Rift Related or Subduction Related?, Turkish Journal of Earth Sciences, 16, 523-539.
- Şen, C., Arslan, M. ve Van. A., 1998. Geochemical and Petrological Characteristics of the Pontide Eocene (?) Alkaline Province, NE Turkey, Turkish Journal of Earth Sciences, 7, 231-239.
- Şengör, A.M.C ve Yılmaz, Y., 1983, Türkiye’de Tetis’in Evrimi: Levha Tektoniği Açısından Bir Yaklaşım, TJK Yerbilimleri Özel Dizisi, No:1, 75s.
- Tanyolu, E., 1988. Pulur Masifi (Bayburt) Doğu Kesiminin Jeolojisi, MTA Dergisi, 108, 1-17.
- Taylor, M.W. ve Surdam, R.C., 1981. Zeolite Reactions in the Tuffaceous Sediments at Teels Marsh, Nevada, Clays and Clay Minerals, 29, 341-351.
- Taylor, S.R. ve McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust, Its Composition and Evolution, Blackwell, Oxford, 312s.
- Taylor, W.H., 1930. The Structure of Analcite, Z. Kristallogr., 74, 1-19.
- Temel, A. ve Gündoğdu, N.M., 1996. Zeolite Occurrences and the Erionite-Mesothelioma Relationship in Cappadocia, Central Anatolia, Turkey, Mineralium Deposita, 31, 539-547.

- Temizel, İ. ve Arslan, M., 2009. Mineral Chemistry and Petrochemistry of Post-Collisional Tertiary Mafic to Felsic Cogenetic Volcanism in the Ulubey (Ordu) Area, Eastern Pontide, NE Turkey, Turkish Journal of Earth Science, 18, 29-53.
- Temizel, İ., 2014, Petrochemical Evidence of Magma Mingling and Mixing in the Tertiary Monzogabbroic Stocks Around The Bafra (Samsun) area in Turkey: Implications of Coeval Mafic and Felsic Magma Interactions, Mineralogy and Petrology, 108, 353-370.
- Temizel, İ., Arslan, M., Abdioğlu, E. ve Yücel, C., 2014. Mineral Chemistry and Thermobarometry of Eocene Monzogabbroic Stocks from the Bafra (Samsun) Area in Turkey: Implications for Disequilibrium Crystallization and Emplacement Conditions, International Geology Review, 56, 10, 1226-1245.
- Temizel, İ., Arslan, M., Ruffet, G. ve Peucat, J.J., 2012. Petrochemistry, Geochronology and Sr–Nd Isotopic Systematics of the Tertiary Collisional and Post-Collisional Volcanic Rocks from the Ulubey (Ordu) Area, Eastern Pontide, NE Turkey: Implications for Extension-Related Origin and Mantle Source Characteristics, Lithos, 128, 126-147.
- Tokel, S., 1972, Stratigraphical and Volcanic History of the Gümüşhane Region (NE Turkey), Doktora Tezi, Univ. Col. of London, UK., 189s.
- Tokel, S., 1977. Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Eosen Yaşlı Kalkalkalen Andezitler ve Jeotektonizma, TJK Bülteni, 20, 1, 49-54.
- Topuz, G., Altherr, R., Kalt, A., Satır, M., Werner, O., ve Schwarz, W.H., 2004a. Aluminous Granulites from the Pular Complex, NE Turkey: A Case of Partial Melting, Efficient Melt Extraction and Crystallization, Lithos, 72, 183-207.
- Topuz, G., Altherr, R., Satır, M. ve Schwarz, W.H. 2004b. Low Grade Metamorphic Rocks from the Pular Complex, NE Turkey: Implications for pre-Liassic Evolution of the Eastern Pontides, International Journal of Earth Sciences, 93, 72-91.
- Topuz, G., Altherr, R., Siebel, W., Schwarz, W.H., Zack, T., Hasözbeke, A., Barth, M., Satır, M. ve Şen, C., 2010. Carboniferous High-Potassium I-type Granitoid Magmatism in the Eastern Pontides: the Gümüşhane Pluton (NE Turkey), Lithos, 116, 92-110.
- Tschernich, R.W., 1992. Zeolites of the World, Geoscience Press, Tucson, Arizona, 562s.
- Türk-Japon Ekibi, 1985. The Republic of Turkey Report on the Cooperative Mineral Exploration of Gümüşhane Area, 72s.
- Utada, M., 1980. Hydrothermal Alteration Related to Igneous Activity in Cretaceous and Neogene Formations of Japan, Mining Geology Japanese Special Issue, 8, 67-83.

- Utada, M., 1988. Hydrothermal Alteration Envelope Relating to Kuroko-type Mineralization: A review, Mining Geol. Spec. Issue, 12, 79-92.
- Velde, B., 1992. Introduction to Clay Minerals. Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance. Chapman and Hall, London 198s.
- Villemant, B., Jaffrezic, H., Joron, J.L., Treuil, M. 1981. Distribution Coefficient of Major and Trace Elements; Fractional Crystallisation in The Alkali Basalt Series of Chaîne des Puys (Masif Central France). Geochemica et Cosmochimica Acta, 45, 1997-2016.
- Vitali, F., Blanc, G. ve Larqué, P., 1995. Zeolite Distribution in Volcaniclastic Deep-Sea Sediments from the Tonga Trench Margin (SW Pacific), Clays and Clay Minerals, 43, 92-104.
- Walton, A.W., 1975. Zeolitic Diagenesis in Oligocene Volcanic Sediments, Trans-Pecos, Texas, Geological Society of America Bulletin, 86, 5, 615-624.
- Wedding, H., 1963. Kelkit Hattı Jeolojisine Ait Düşünceler, Bayburt-Kelkit Çevresinde Jura stratigrafisi, MTA Dergisi, 61, 30-37.
- Welton, E.J., 1984. SEM Petrology Atlas The American Association of Petroleum Geologist, USA, 237s.
- Whateley, M.K.G., Querol, X., Fernandez-Turiel, J.L. ve Tuncali, E., 1996. Zeolites in Tertiary Coal from the (Çayırhan mine, Beypazari, Turkey), Mineral. Deposita, 31, 529-538.
- Wilson, M.J., 1987. A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy, Blackie and Son, London, 384s.
- Wilson, M.J., 1994. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, Chapman and Hall, London, 367s.
- Winchester, J. ve Floyd, P.A., 1977. Geochemical Discrimination of Different Magma Series and Their Differentiation Productst Using Immobile Elements, Chemical Geology, 20, 325-343.
- Wood, S.A., 1990. The Aqueous Geochemistry of the Rare-Earth elements and Yttrium, 1. Review of Available Low-Temperature Data for Inorganic Complexese and the Inorganic REE Speciation of Natural Waters, Chemical Geology, 82, 159-186.
- Yağcıoğlu, U.C., 2014. Tekkeköy-Taflan (Samsun) Eosen Volkanitleri ve Monzogabrolarında Gelişen Zeolitlerin Mineralojisi, Kimyası ve İzotopik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 116s.
- Yalçın, H. ve Gümüşer, G., 2000. Mineralogic and Geochemical Characteristics of of Late Cretaceous Bentonite Deposits at the North of Kelkit Valley, Northern Turkey, Clay Minerals, 35, 807-825.

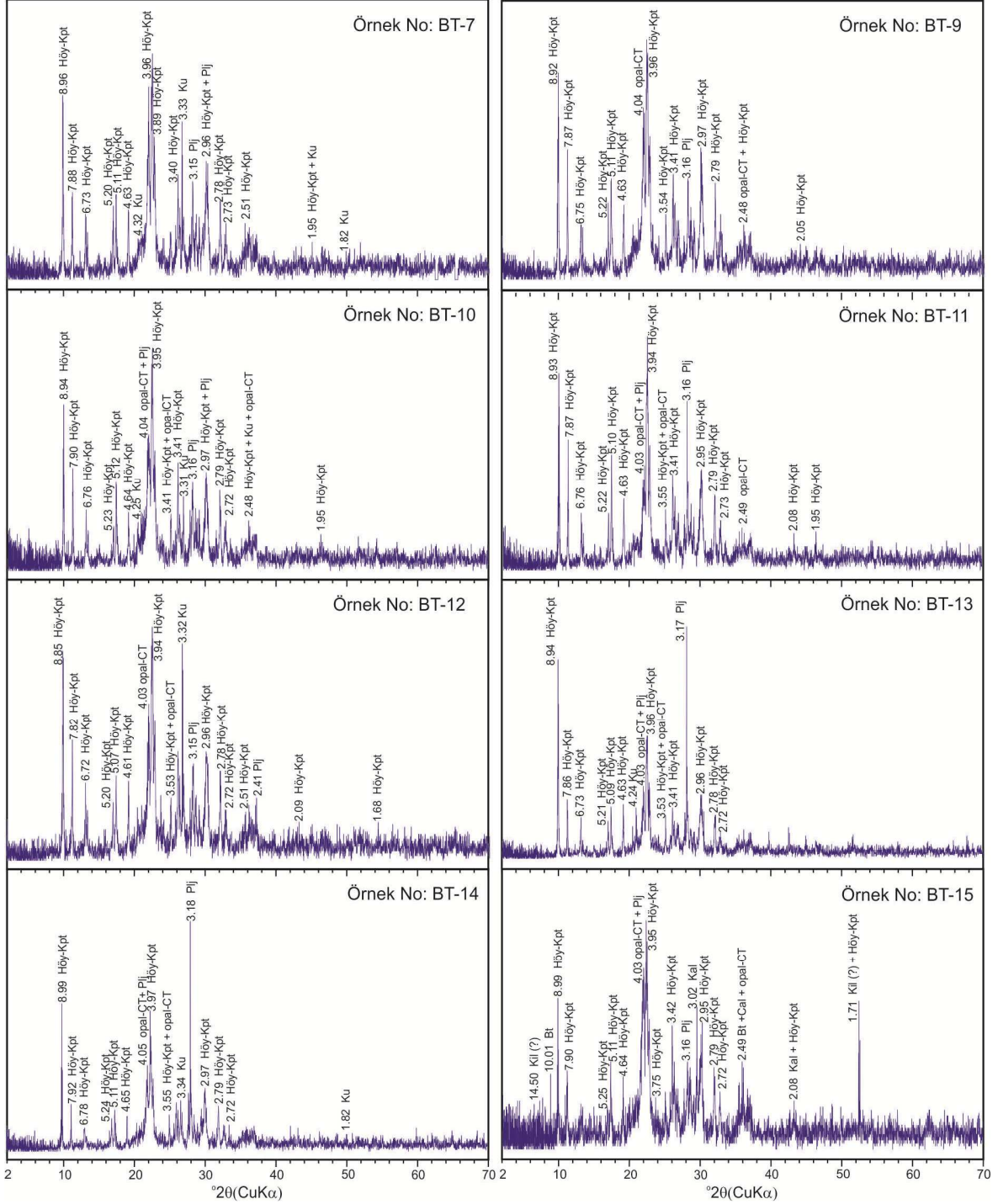
- Yalçın, H., 1997. Eosen Yaşlı Denizaltı Volkanizması ile İlişkili İç Kuzey Anadolu Zeolit oluşumları, CÜ Müh. Fak. Dergisi Seri A Yerbilimleri, 14, 43-56.
- Yanev Y., Cocheme J.J., Ivanova R., Grauby O., Bulet E. ve Pravchanska R., 2006. Zeolites and Zeolitization of Acid Pyroclastic Rocks from Paroxysmal Paleogene Volcanism, Eastern Rhodopes, Bulgaria, Neues Jahrbuch für Mineralogie, 182, 265-283.
- Yanev, Y., Popov, N., Iliev, T. ve Popova, T., 2007. Zeolitized Pyroclastic Rocks from Oaxaca (Southern Mexico): Mineralogy, Ion-Exchange Properties, and Use, Geochemistry, Mineralogy and Petrology Sofia, 45, 29-38.
- Yılmaz, C., 2002. Gümüşhane-Bayburt Yöresindeki Mesozoyik Havzalarının Tektono-Sedimentolojik Kayıtları ve Kontrol Etmenleri, Türkiye Jeoloji Bülteni, 45, 1, 141-164.
- Young, R.A., 1993. The Rietveld Method, International Union Crystallography, Oxford University Press, New York, 298s.
- Yörükoğulları, E., Yılmaz, G. ve Dikmen, S., 2010. Thermal Treatment of Zeolitic Tuff; J. Therm Anal. Calorim., 100, 925-928.
- Yücel, C., 2007. Doğu Karadeniz Orojenik Kuşağı Güney Zonunda Akşar (Bayburt) Yöresindeki Kıvrımların Orijini ve Sınıflandırılması. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 83s.
- Yücel, C., 2013. Trabzon-Giresun Arasındaki Tersiyer Volkanitlerinin Petrografisi, ⁴⁰Ar-³⁹Ar Jeokronolojisi, Petrokimyası, Sr-Nd-Pb İzotop Jeokimyası ve Petrolojisi. Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 285s.
- Yücel, C., Arslan, M., Temizel, İ. ve Abdioğlu, E., 2014a. Volcanic Facies and Mineral Chemistry of Tertiary Volcanics in the Northern Part of the Eastern Pontides, Northeast Turkey: Implications for Pre-Eruptive Crystallization Conditions and Magma Chamber Processes, Mineralogy and Petrology, 108, 439-467.
- Yücel, C., Temizel, İ., Abdioğlu, E., Arslan, M., Yağcıoğlu, U.C., 2014b. Origin of Analcimes in the Tertiary Volcanic Rocks from the Eastern Pontides (NE Turkey): A Textural, Mineralogical and Geochemical Approach, Neues Jahrbuch für Mineralogie, 191, 277-299.
- Yücel, H. ve Çulfaz, A., 1984. Doğal ve Yapay Zeolitlerin Kullanım Alanları, ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi, 3, 10, 1-20.
- Zhao, D., Cleare, K., Oliver, C., Ingram, C., Cook, D., Szostak, R. ve Kevan, L., 1998. Characteristics of the synthetic heulandite-Clinoptilolite Family of Zeolites, Microporous and Mesoporous Materials, 21, 371-379.

Zielinski, R.A., 1982. The Mobility of Uranium and Other Elements During Alteration of Rhyolite Ash to Montmorillonite: A Case Study in the Troublesome Formation, Colorado, U.S.A., Chemical Geology, 35, 185-204.

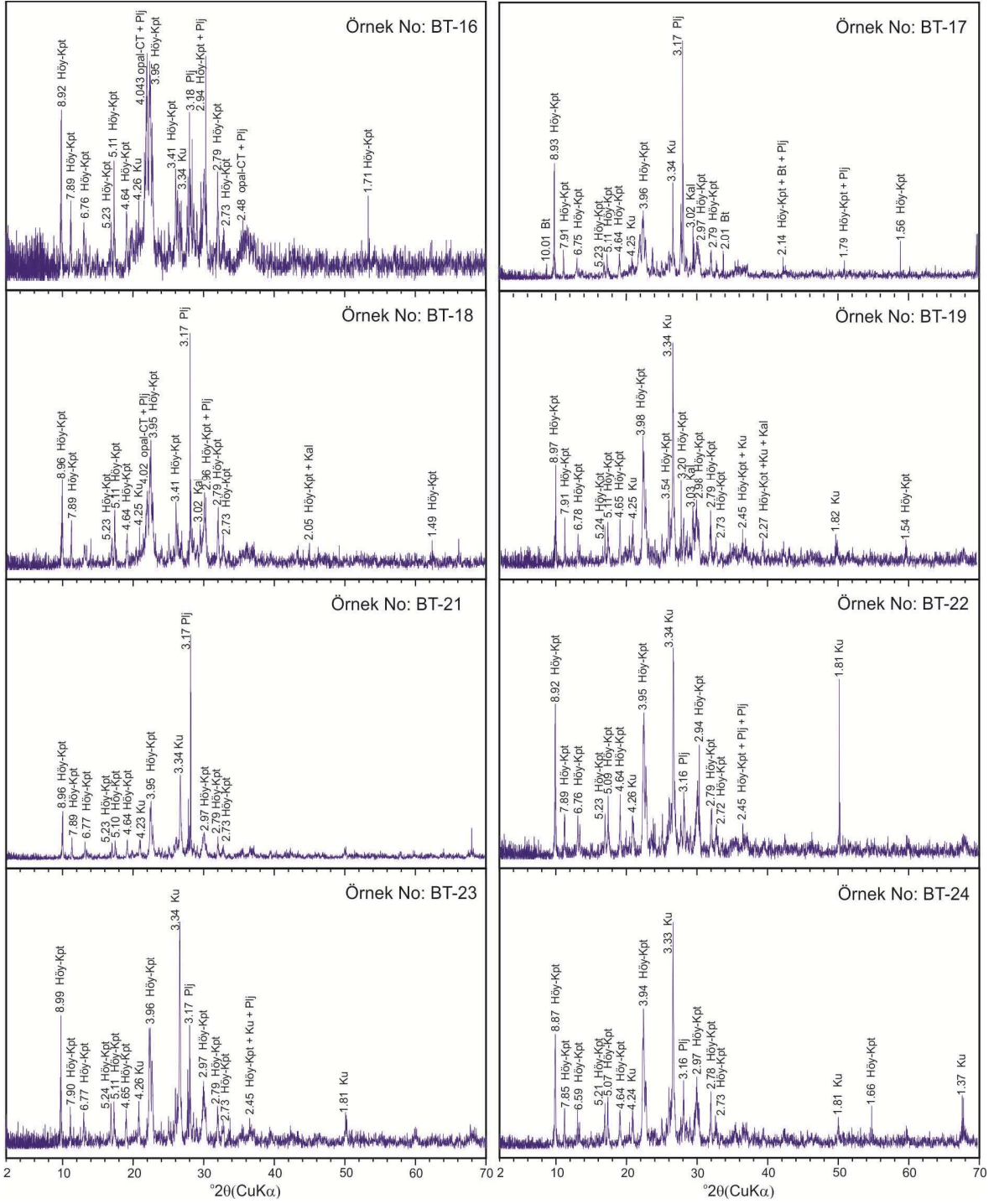
URL-1, <http://www.sssj.org/ejssnt/duan-small.jpg> 18.12.2014

URL-2, <http://www.rruff.info/clinoptilolite> 21.12.2014

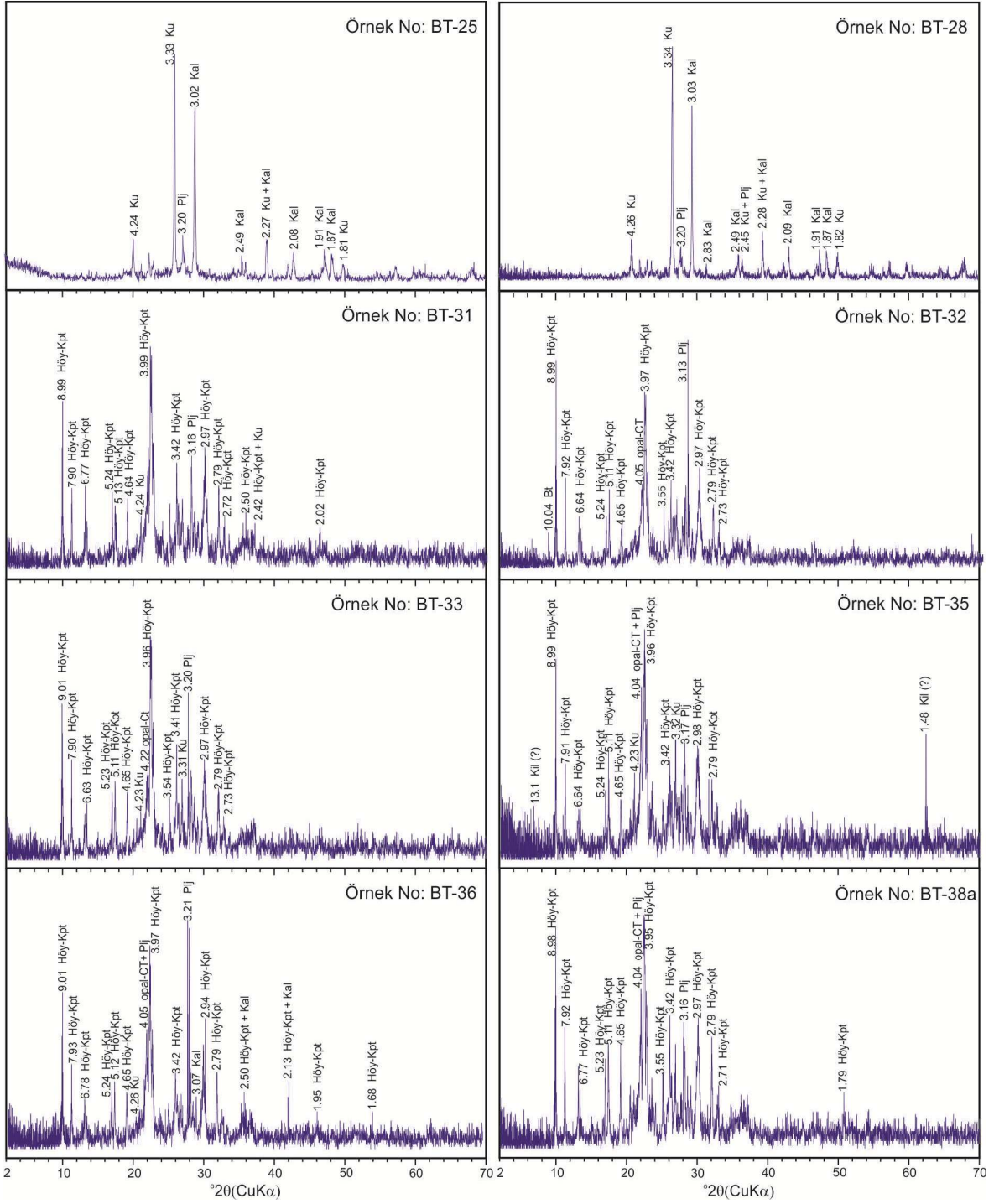
7. EKLER



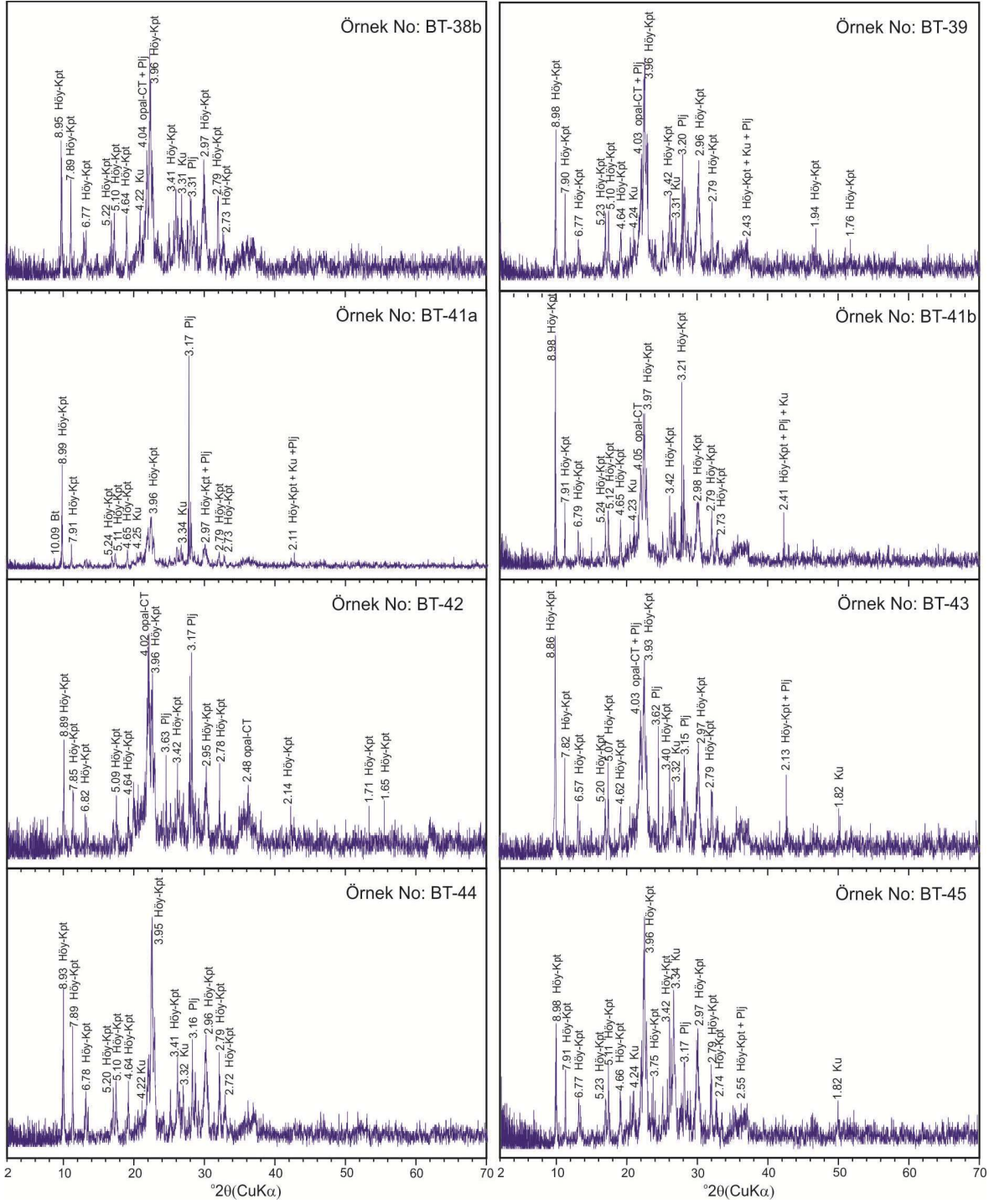
Ek Şekil 1. İncelenen örneklerin tüm-kayaç X-ışınları difraktogramları. Höy-Kpt, höylandit-klinoptilolit; Ku, kuvars; Plj, plajiyoklas; Anl, analsim; Kal: kalsit; Sme, simektit, Anl, analsim; Dol, dolomit



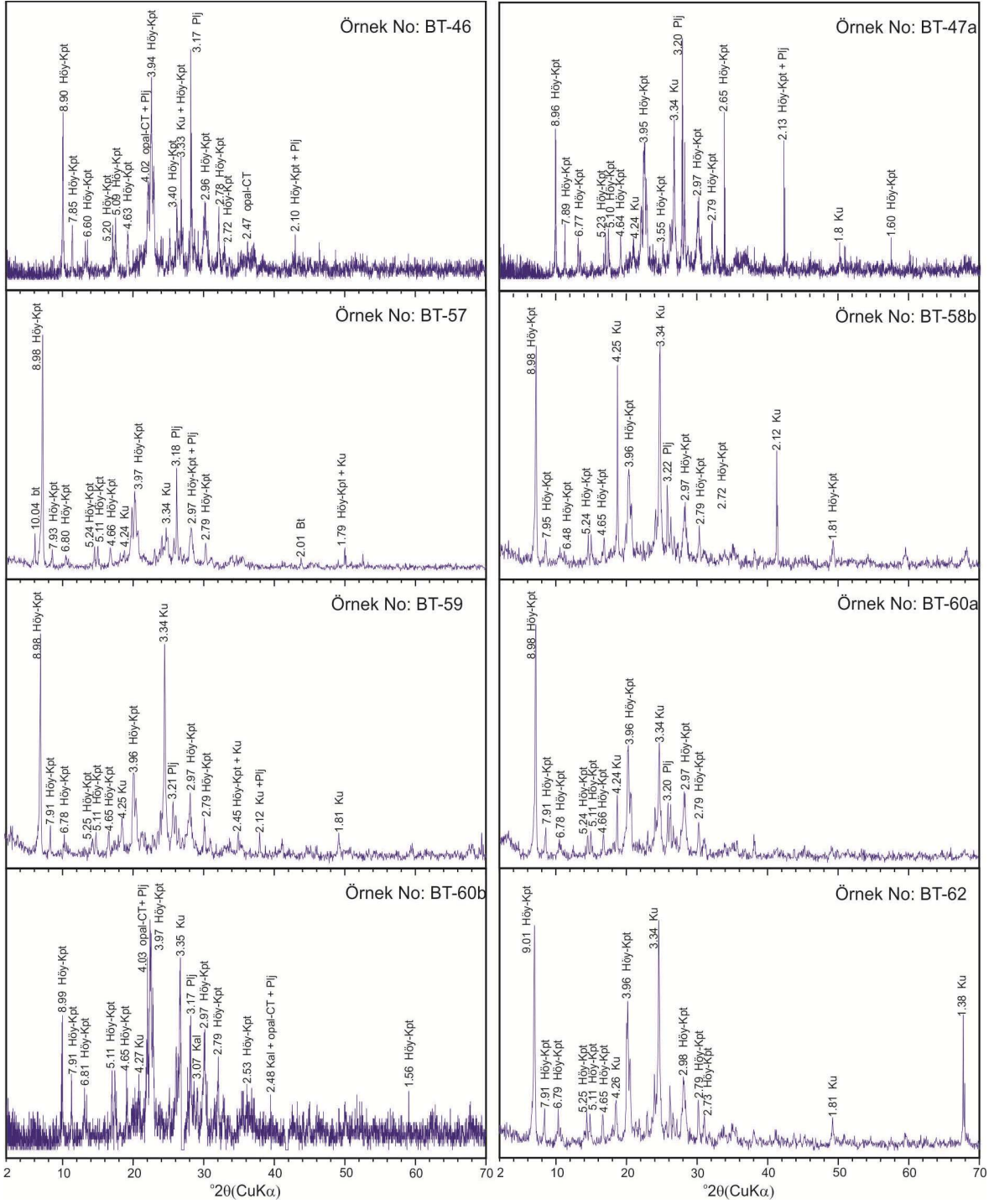
Ek Şekil 1'in devamı



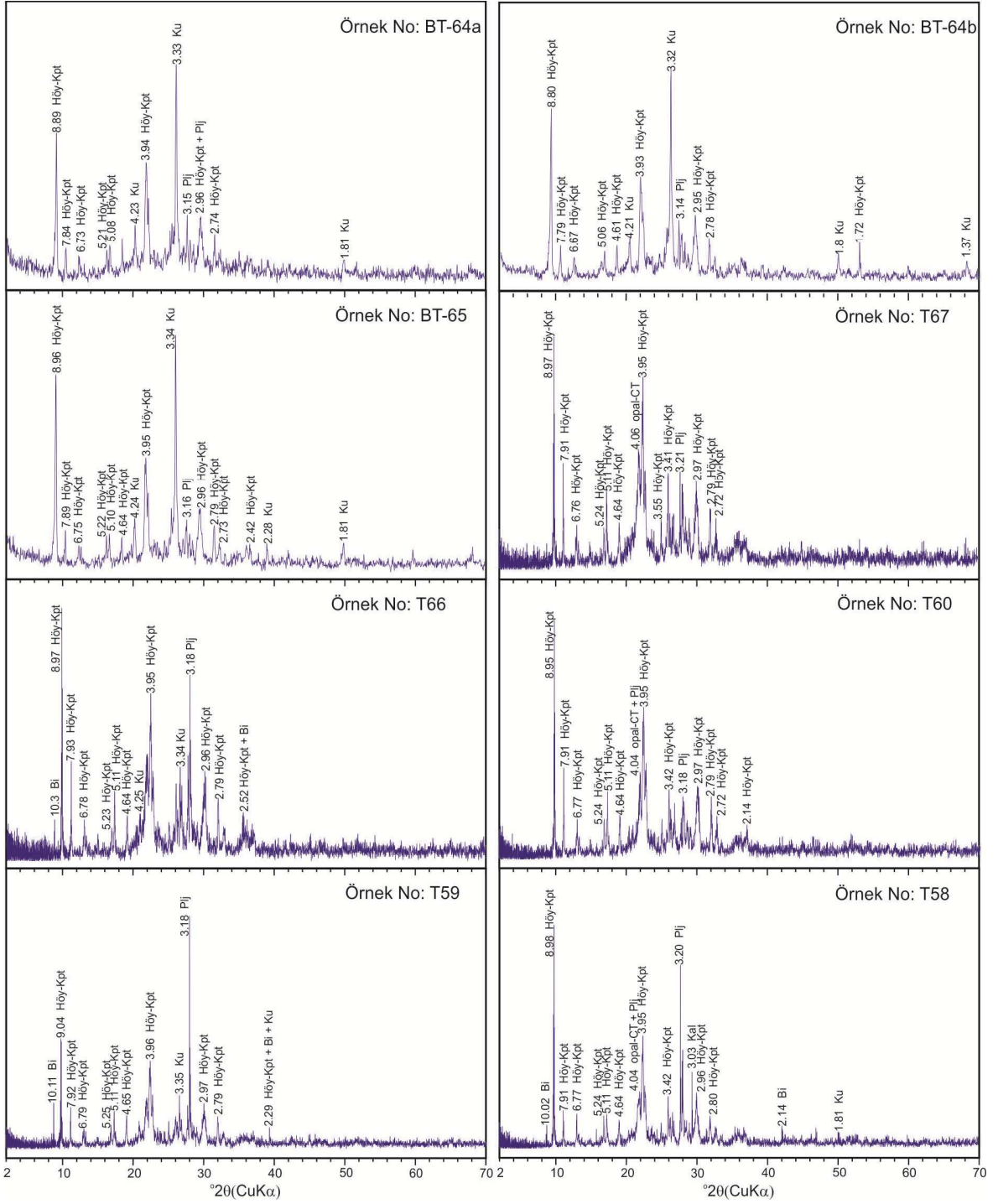
Ek Şekil 1'in devamı



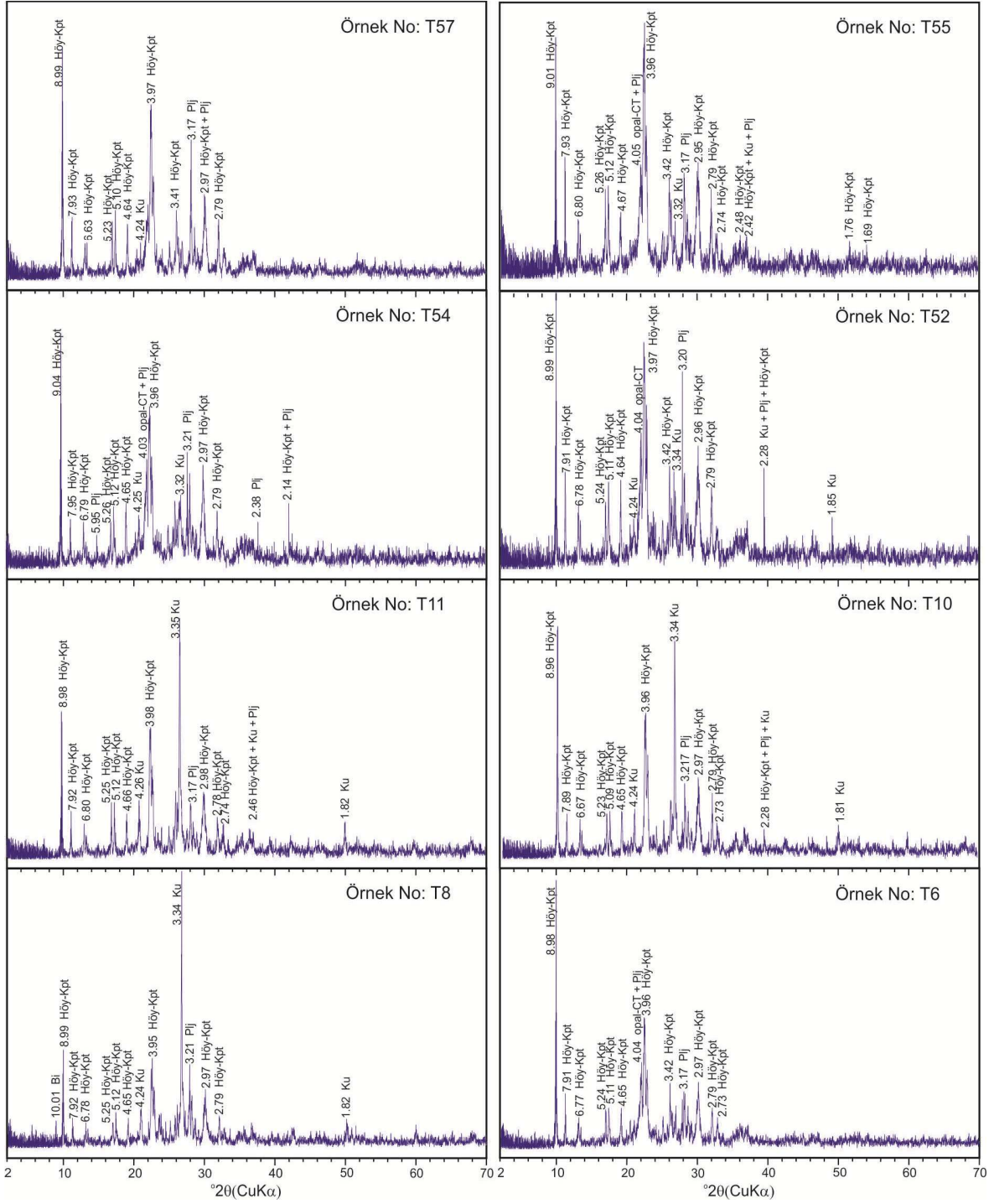
Ek Şekil 1'in devamı



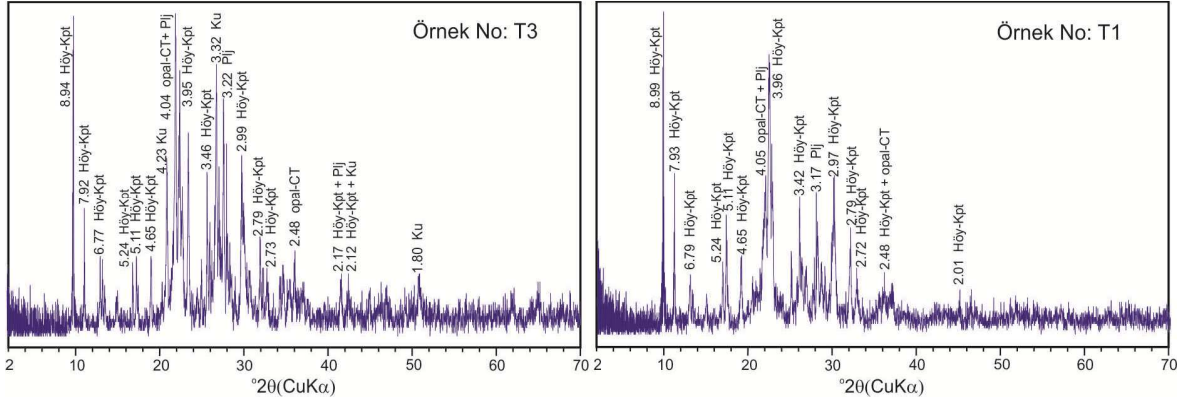
Ek Şekil 1'in devamı



Ek Şekil 1'in devamı



Ek Şekil 1'in devamı



Ek Şekil 1'in devamı

ÖZGEÇMİŞ

Derya CİCERALİ 22.04.1979 tarihinde Arsin/Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini 1990 yılında Trabzon Kurtuluş İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini 1990-1996 yılları arasında Trabzon İmam-Hatip Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1998 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ne başladı ve 2002 yılında mezun oldu. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim dalı Mineraloji-Petrografi Ana Bilim dalında Yüksek Lisans programına başladı. 2014 yılında altı ay süreyle Erasmus değişim programı kapsamında Ludwig-Maximilians Üniversitesi'nde (Münih, Almanya) bulundu.