

Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse ve Kail (eds) © İzmir / Türkiye > 21-22 Nisan 1995
**Bigadiç Zeolitlerinde X - Işını Mikroprob Cihazı ile Belirlenen Kanserojen
Lifsi Yapılaşmalar**

U. Köktüric, H. Yılmaz ve A. Baykal

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bornova, İzmir

ÖZET: Zeolit grubu mineralleri 23 değişik yapı ortaya koyarlar. Bunların bir kısmı da mordenit ve erionit gibi lifsi yapılu zeolitlerdir ki bunların akciğer zarında kanser yapıcı mezotelyome hastalığına neden olduğunun ortaya konması ile Amerika'da Arizona ve Oregon'daki lifsi zeolit madenleri kapatılmıştır. Değişik teknolojik özelliklere sahip zeolit minerallerinin ülkemiz endüstrisinin farklı kesimlerinde kullanım olanaktan henüz yaratılamamıştır. Ancak küçümsenmeyecek oranda Bigadiç yöresi zeolitleri her yıl üretilip yurtdışında satılmaktadır. Bigadiç yöresindeki zeolit oluşumlarından alman örnekler üzerinde daha önce yapılan çalışmalarda erionit ve mordenit liflerinin varlığı ortaya konmuştur (Köktürk ve Gümüş, 1995). Bu çalışmada Bigadiç zeolit oluşumlarından alman örneklerde X-ışını mikroprob cihazı ile belirlenen farklı lifsi yapılaşmalar ve özellikleri ortaya konmaktadır.

ABSTRACT: Zeolite group minerals show 23 different form. Some of those which cause canceric mesothelioma disease in lung, are fibrous zeolites such as mordenite and erionite which have been abolished fibrous zeolite mines in Arizona and Oregon, U.S. In different industrial areas of our country, use of zeolite minerals which have different technological properties have not been established yet. On the contrary, Bigadiç region zeolites have produced at a good level and exported every year. In investigation which carried out samples taken Bigadiç region zeolite formation, presence of erionite and mordenite fibrous have been found (Köktürk and Gümüş, 1995). In this research, different fibrous formation and their properties determined by X-ray microprobe instrument have been demonstrated on this samples taken from Bigadiç zeolite formation.

1. GİRİŞ

Balıkesir iline bağlı Bigadiç İlçesi kuzeyi, Mesozoik yaşlı ofiyolitik karmaşığına ait kayaçlar ile Neojen yaşlı volkanik ve volkanosedimenter kayaçlardan oluşmaktadır (Baysal ve diğ. 1985). Bunlardan ofiyolitik

karmaşığına ait kayaçlarla Alt Miyosen yaşlı volkanikler, Orta Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı sedimenter istifin tabanını oluşturur. En üstte ise Kuvaterner yaşlı bazalt ve alüvyonlar yer alır. Genel hatları ile tanımlanan bu istif, (Baysal ve diğ., 1985), tarafından 10 litostratigrafik birime bölünmüştür. Temel kayaçlar

taban volkaniti, taban volkanoklastiti, taban kireçtaşı, alt tuf, alt boratlı birim, üst tuf, üst boratlı birim, pliyokuvartemer, çökel, kuva-
terner bazalt (Şekil 1).

Neojen yaşlı alt boratlıbirim ile üst boratlı birim arasında yer alan yaklaşık 250 m kalınlıktaki üst tuf biriminden Çamköy kuzeydoğusu, Kireçlik Tepe güneyinden inç ve taba taneli tuf örnekleri sistematik olarak alınmıştır (Şekil 2), (Baysal ve diğ., 1986). Bigadiç zeolit oluşumlarını ekonomik açıdan incelemişler ve zéolit minerali olarak % 75'in üzerinde klinoptilolit-höyländit'in varlığını ortaya koymuşlardır. m Analsim, opal-CT, smektit, kuvars, feldspat bileşimi oluşturan diğer minerallerdir.

Kumbasar ve diğ. (1993), ince ve kaba taneli üst tüften alınan örneklerde yaptıkları XRD, XRF ve NMR analizleri sonucunda ince taneli tüfte % 84, kaba taneli tüfte % 98 klinoptilolit'in yanında cam, çok az kuvars, feldspat ve opal-CTnin bulunduğunu ortaya koymuşlardır.

2. MİKROPROB ÇALIŞMALARI

Alınan örnekler D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan XRD ve Jeol SUPER-PROB 733 cihazında incelenmiştir.

Bu araştırmada üst tuf biriminden alınan on adet örnek incelenmiş, yaklaşık 100 değişik fotoğraf çekilmiş olup, bunlardan ancak birkaç tanesi burada kullanılmıştır

Numuneler serbest yüzey oluşturmak amacıyla kırılıp 5-20 mm boyutunda parçacıklar haline getirilip, elektrik iletkenliğini sağlamak ve spektral analiz yapabilmek için önce karbon

filmi ile (yaklaşık 100 A°) daha sonra kaliteli görüntü elde edebilmek amacı ile Au ile (yaklaşık 200 A°) kaplanmışlardır.

İkincil elektron ışığı ile elde edilen görüntüler, cihazın monitör ekranında incelenmiş ve fotoğraftan bir kamera yardımıyla çekilmiştir. İncelemeler sırasında istenilen bölgeler, cihada bulunan X-İsmi speLrometre ile analiz edilmiştir.

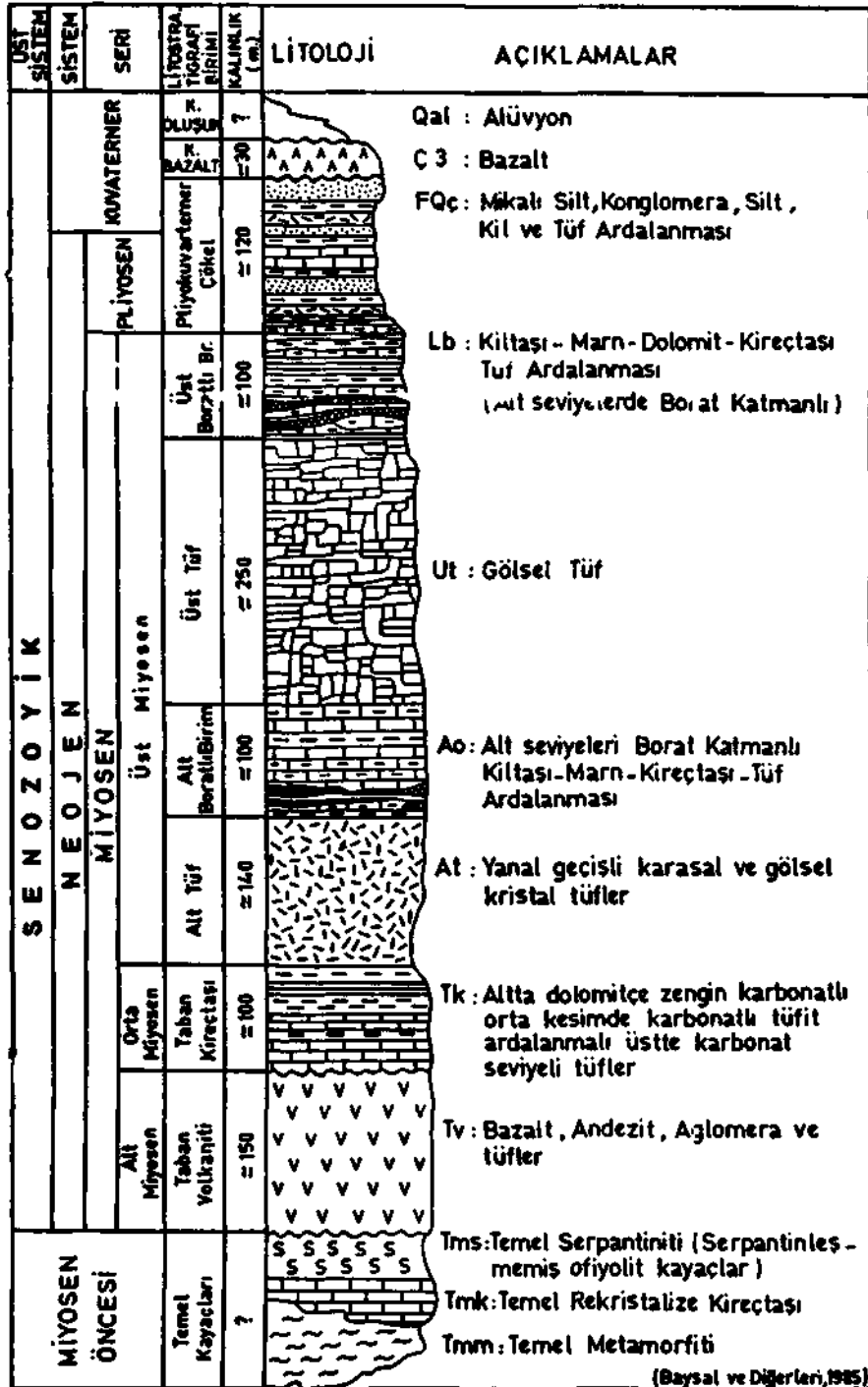
Bilindiği gibi doğada 40 tür zeolit minerali büyük miktarlarda ve oldukça saf rezervler halinde bulunmaktadır. Bunlardan endüstriyel önemi olanların sayısı çok azdır. Çizelge 1'de zeolit türlerinin bazı yapısal ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Çizelge 1'de görüldüğü gibi, zeolit minerallerinin pek çoğu iğnemi, ışınal ve lifsi yapı özelliğine sahiptirler. Bigadiç yöresi üst tuf birimi örnekleri içinde özellikle bu tip yapılara sahip mineraller araştırılmıştır. Yapılan incelemelerde eriyonit ve mordenit minerallerinin varlığı, örneklerin ikinci) elektron görüntülerinin Mumpton ve diğ., 1978, ve Tsitsishvili ve diğ. 1992, deki görüntülerle karşılaştırılmasıyla ve yapılan mikroprob spektral analizleriyle kanıtlanmıştır.

Kristal yapılan tek yönde gelişmiş olan eriyonit ve mordenit mineralleri üst tuf birimi içinde farklı yapı şekilleri ortaya koymuşlardır. Bu farklı yapı şekillerini aşağıdaki şekilde gruplandırmak mümkündür.

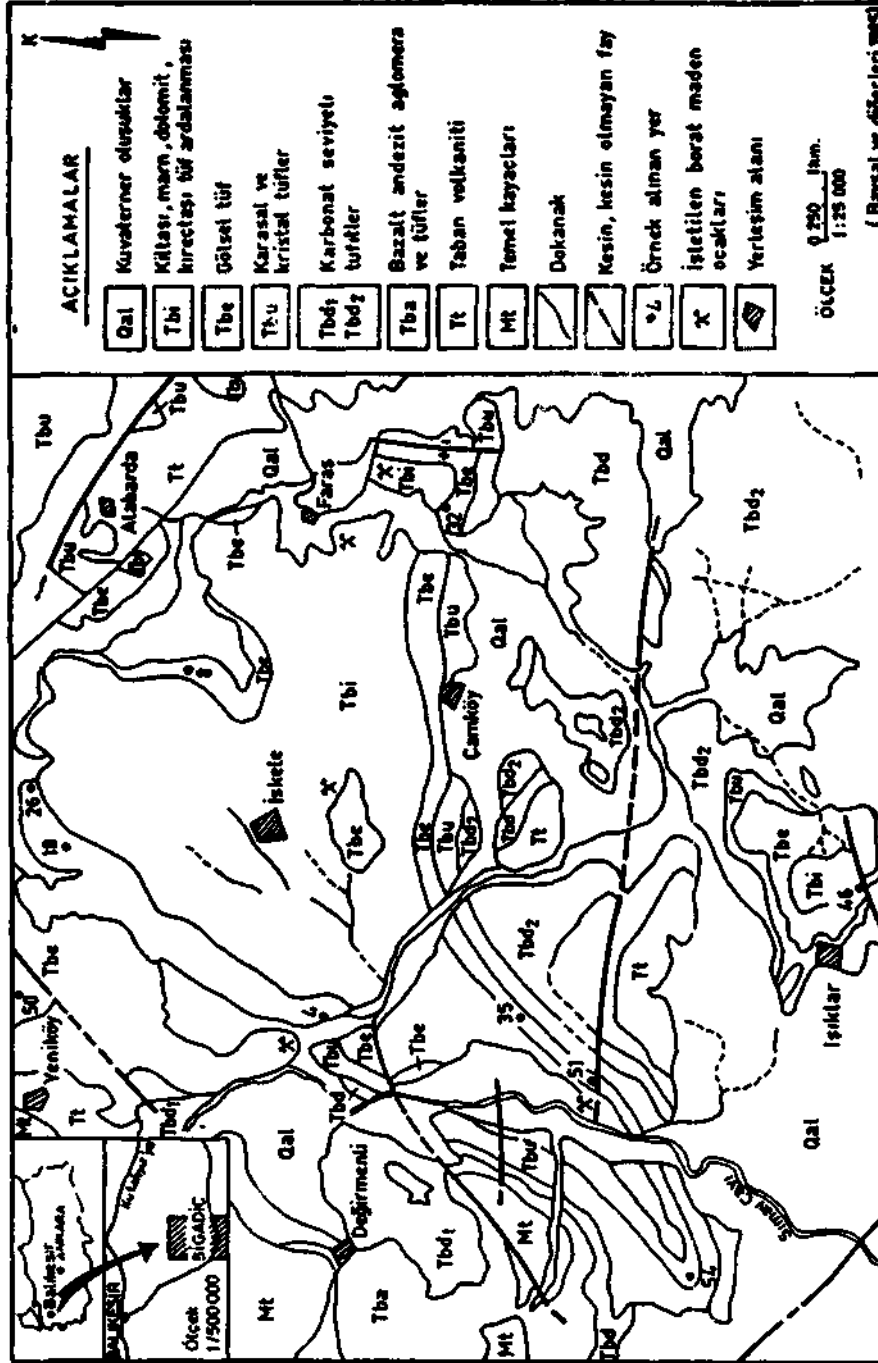
ü Çılgısel (jorumdaki Mineraller:

- *Bir mineralin içinde, o minerale ait du: hatlar oluşturan lifü yapılaşmalar*

Bu hatlar bazen mineral sınırlarına paralel hatlar halinde, bazende mineral sınırı ile uyumu olmayan hatlar halinde oluşmuşlardır.



Şekil 1. Bölgenin Genelleştirilmiş Litostratigrafik İstifi



Şekil 2. örneklerin Alındığı Bölge

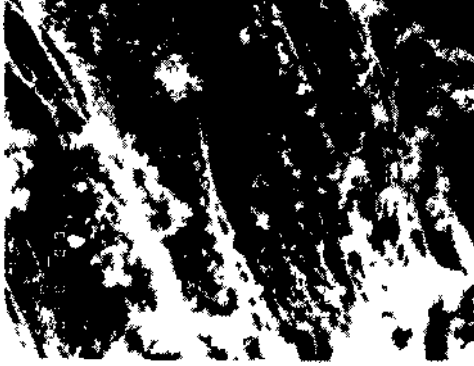
Çizelge 1 Zeolitlerin Yapısal ve Kimyasal Özellikleri

Grup	Mineral	Yapı	Formülü	En Yaygın Katyon
S4R	Philipsite	Prizmatik pseudo ortorombik	(Ca) 4 Na K ₆ [Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂] 12H ₂ O	Ca veya Na veya K
	Harmotome	İşınsal	Ba ₂ [Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂] 12 H ₂ O	Ba
	Gismondine	Pseudo oktahedral	Ca ₄ [Al ₈ Si ₈ O ₃₂] 16H ₂ O	Ca
	Garronite	İşınsal	NaCa ₂ 4[Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂] 14H ₂ O	Ca
	Analcime	Trapezohedral	Na ₁₆ [Al ₁₆ Si ₂₀ O ₉₆] 16H ₂ O	Na
	Wairakite	Trapezohedral	Ca ₈ [Al ₁₆ Si ₂₀ O ₉₆] 16H ₂ O	Ca
	Paulingite	Rombik dodekahedral	(K ₂ Na ₂ Ca Ba) ₇₆ [Al ₁₅₂ Si ₂₄₀ O ₁₃₄₄] 700H ₂ O	K
Laumontite	Prizmatik	Ca ₄ [Al ₈ Si ₁₆ O ₄₈] 16H ₂ O	Ca	
Yugawaralite	Tabular	Ca ₂ [Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂] 8H ₂ O	Ca	
S6R ve	Chabazite	Pseudo kubik tabular	Ca ₂ [Al ₄ Si ₈ O ₂₄] 13H ₂ O	Ca veya Na
D6R	Gmelinite	Tabular bipyramidal	Na ₈ [Al ₈ Si ₁₆ O ₄₈] 24H ₂ O	Na veya Ca
	Faujasite	Oktahedral	Na ₁₂ C ₁₁₂ Mg ₁₁₁ [Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₃₈₄] 235H ₂ O	Na
	Erionite	Prizmatik, lifsi, çubuksu	(K ₂ Ca Mg Na ₂) ₄ 4[Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂] 27H ₂ O	Ca veya Na veya K
	Offretite	Prizmatik	(K ₂ Mg Ca Na ₂) ₂ 5[Al ₅ Si ₁₃ O ₃₆] 15H ₂ O	Ca veya Mg
	Levne	Tabular	Ca ₃ [Al ₆ Si ₁₂ O ₃₆] 18H ₂ O	Ca
	Mazzite	İğnemsiz	K ₂ Mg ₂ Ca ₁ 4[Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂] 28H ₂ O	Mg
	J-1	Natrolite	Prizmatik, ışınsal	Na ₁₆ [Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀] 16H ₂ O
Tetr Natrolite		Prizmatik radyal		Na
Mesolite		İşınsal	Na ₁₆ Ca ₁₆ [Al ₄₈ Si ₇₂ O ₂₄₀] 64H ₂ O	Na veya Ca
Scolecite		Prizmatik ışınsal	Ca ₈ [Al ₁₆ Si ₂₄ O ₆₀] 24H ₂ O	Ca
Thomsonite		Prizmatik	Na ₄ Ca ₈ [Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀] 24H ₂ O	Ca
Gonnardite k		Prizmatik, lifsi	Na ₄ Ca ₂ [Al ₈ Si ₁₂ O ₄₀] 14H ₂ O	Na
Edingtonite		Prizmatik	Ba ₂ [Al ₄ Si ₆ O ₂₀] 8H ₂ O	Ba
K-1	Mordenite	İşınsal, lifsi	Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆] 24H ₂ O	Ca veya Na
	Dachardite	Lifsi	Na ₄ [Al ₄ Si ₁₉ O ₄₈] 12H ₂ O	Ca veya Na
	Ferrierite	İşınsal	Na ₁₅ Mg ₂ [Al ₅ Si ₃₀ O ₇₂] 18H ₂ O	Mg
	Epistilbite	Prizmatik	Ca ₃ [Al ₆ Si ₁₈ O ₄₈] 16H ₂ O	Ca
J-4-1	Stellerite	Tabular	Ca ₄ [Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂] 28H ₂ O	Ca
	Sulbite	Tabular	Na ₂ Ca ₄ [Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂] 34H ₂ O	Ca veya Na
	Barreite	Tabular	Na ₈ [Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂] 26H ₂ O	Na
	Brewsterite	Prizmatik tabular	Sr ₂ [Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂] 10H ₂ O	Sr
	Hollandite	Tabular	Ca ₄ [Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂] 24H ₂ O	Ca
	Climoptilolite	Tabular, ışınsal	Na ₆ [Al ₆ Si ₁₇ O ₄₇] 24H ₂ O	Na

Kaynaklar I Mump t on F A. Sand L B . 1978 Natuial Zeolites. Pergamon.

2 Tsitsishvili G V ve dig. 1992. Natural Zeolites. Ellis Horwood

I otoğraf l'de ust tuf birimi içinde ince taneli yapıya sahip örneklerden birinde mineral sınırına paralel gelişmiş bir lif oluşumu görülmektedir



Totografi 1 Mordenit Liflerinin ikincil Elektron Görüntüsü (4000 \)

I otoğraf 1 Lifsı Yapılı Enyonit Minealının İkincil Elektron Görüntüsü (4000 X)

- İki minerali birbirine bağlayan lif yapıları

Bu tür oluşumlarda lifler bazen aynı cins mineral bazende farklı cins mineraller arasında gelişmişlerdir Fotoğraf 2de ust tuf birimini içindeki kaba taneli yapıya sahip örneklerden birinde, mordenit mineralleri arasında ve mordenit klinoptilolit kristalleri arasında oluşan lif yapıları görülmektedir

- kısıt kafes yapısını onaya kovan du: lifsı oluşumlar

İci hangi bir zeolit kristalinin en küçük yapılarını SIO₄ yada AIO₄ doryuzlusudur Doryu/lulcrın uzayda değişik biçimde birleşmeinden /colıtın kristal yapısı oluşu I otoğraf Tdc ust tuf birimi içinde ince taneli yapıya sahip örneklerden birinde kristal yapısı ile uyumlu lifleşme görülmektedir



Fotoğraf 3 Kutsal Yapısı ile Lyumlu Lifleşmenin ikincil Elektron Görüntüsü (4000 X)

O Zincir Şeklindeki Lifsı Yapılaşmalar

- Ok ucu şeklinde birbirine bağlı lifsı yapılaşmalar

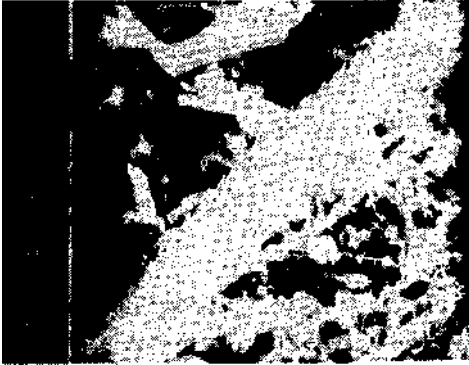
Fotoğraf 4'de 1-4 mikron genişliğinde, ok şeklinde birbirine bağlı lifsı oluşumları görülmektedir



Fotoğraf 4. Ok Leu Şekilli Lifleşmenin İkincil Elektron Görüntüsü (1500 x)

• *Başçık şeklinde oluşan lifsi yapılar.*

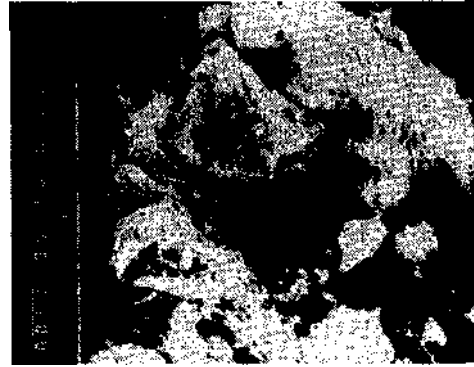
Fotoğraf 5 de üst tuf biriminin içinde kaba taneli yapıya sahip örneklerden birinde, yaklaşık 10 mikron genişliğinde başak şeklindeki lifleşme görülmektedir.



Fotoğraf 5. Başak Şeklinde Lifleşen Eriyonit Mineralinin İkincil Elektron Görüntüsü (1800 x)

• *Düzensiz iplik şeklinde oluşan lifsi yapılar.*

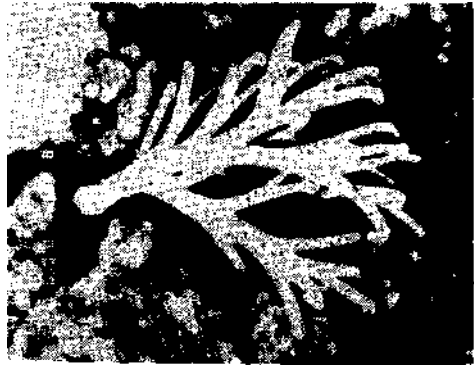
Fotoğraf 6'da üst tuf birimi içinde kaba taneli yapıya sahip örneklerden birinde, diğer mineralleri saran 0.2-0.4 mikron genişlikteki mordenit lifleri görülmektedir.



Fotoğraf 6. İplik Şeklinde Lifleşen Mordenit Mineralinin İkincil Elektron Görüntüsü (2200

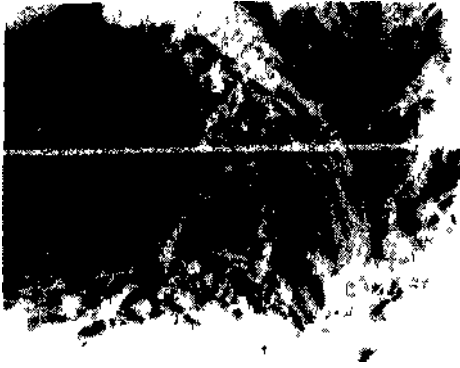
UİAğac. Palı .Şeklinde Oluşan lifsi Yapılar.

Fotoğraf 7'de üst tuf birimi içinde ince taneli yapıya sahip örneklerden birinde yaklaşık 10 mikron genişliğinde oluşmuş ağaç dalı görünümündeki lifleşme görülmektedir.

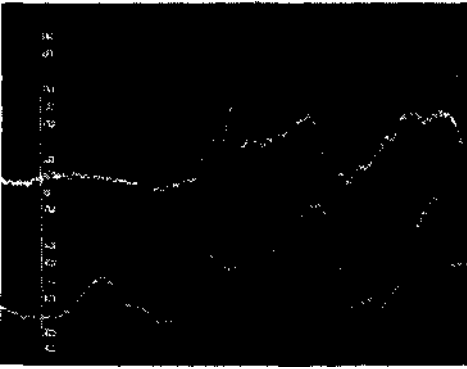


Fotoğraf 7. Ağaç Dalı Şeklindeki Lifleşmenin İkincil Elektron Görüntüsü (10000 X)

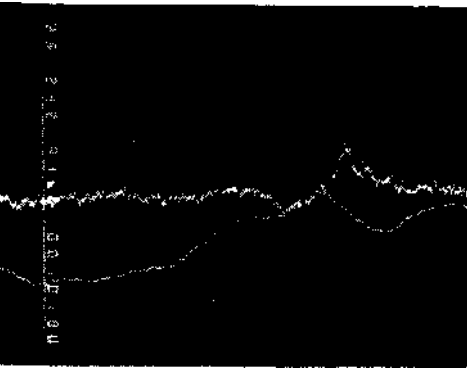
Yukarıda verilen lifsi yapılaşmaların hangi minerale ait olduğunu belirlemek amacıyla yapılan X-ışınmikroprob analizleri Fotoğraf 8. 9. 10'da verilmiştir.



Fotoğraf 8 Enyonit ve Mordenit Liflerinin ikincil Elektron Görüntüsü (2400 X)



Fotoğraf 9 Fotoğraf 8'deki Çizgi Boyunca Sı (üstte) ve Al (altta) Dağılımı(2400 X)



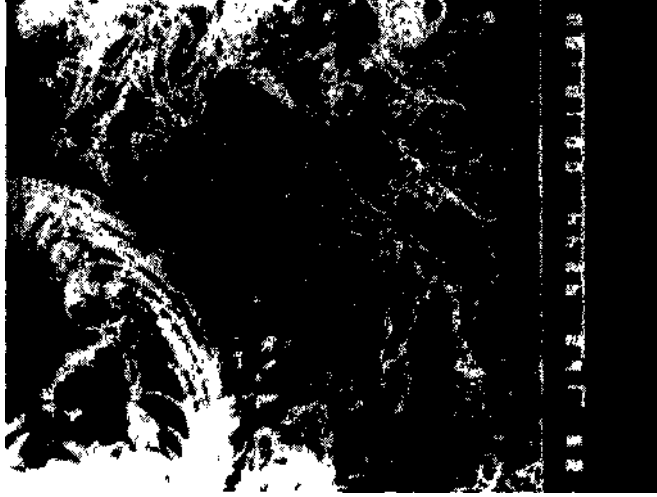
Fotoğraf 10 Fotoğraf 8 deki Çizgi Boyunca Ca (üstte) ve Mg (altta) Dağılımı (2400 X)

Fotoğraf 8'de ust tul bmmı içindeki kaba taneli yapıya sahip bu örnekteki çubuk \e lifsi yapılı enyonit \e mordenit mineralinin ikincil elektron görüntüsü veulmuştu Omek spektral analiz yapılabilmesi için karbon ile kaplı olduğundan sadece başak şeklindeki enyonit minerali seçilebilmekte. ıplıksı \apılı mordenit minerali net goulmemektedu Fotoğraf 3'deki bevez çizgi boumca v anılan Sı. Al dağılımı i >ioğraf 9 da Ca., Mg analizleri Fotoğui 10 da \etilmı»tn

Çi7ilge I' ': goulduğu gibi lifsi yapılaia sahip zeolit mineralini içeısında sadece enyonit Mg içermektedu Fotoğraf lü da goulduzv gibi Mg, I ;,ı yapılaşmaların olduğu çizgi u/ennde başak yapısına sahip olan \eide atılmaktadır BÜ nedenle başak vaplı l'Nı mineral enyonit* mineralıdu . Mgtıı gonılmediği gen kalan lifsi >ap'laı emonıtttı daha incedu ancak bu ince lifleri omek ınaliz amacıyla karbonla kaplı olduğundan net olaıak goulmemektedu Daha net gouluntu almak için omek spektial analizleı bittikten soma Au ile kaplanmıştı Au ile kaplandıktan soma elde edilen ikincil elektron gouluntusu Fotoğraf 11 "de veulmuştu Fotoğraf 11'de goulduğu gibi başak yapısının dışında kalan kısmın tamamı lifsi yapıda olup. etiyonitten daha incedu Omek içindeki oranlanımn a/ olması nedeniyle Vışını difraksiyon divagramlarında belulenmesi mumkun olamayan ve enyonit'ten daha ince olan bu lifleri (Mumpton ve diğ 1978) mordenit liflendi

3. SONUÇLAR

Bu çalışma, Bigadiç bölgesi zeolitli ust tuf biriminden alınan simi h sayıdaki örneklet de geiçekleştinilmişti



Fotoğraf 11. Eriyonit ve Mordenit Liflerinin İkincil Elektron Görüntüsü (1 600 X) (Au Kaplı)

Üst tuf biriminin tamamında ve alt tuf biriminde de lifsi yapılı zeolit minerallerinin bulunup bulunmadığını ortaya koymak için daha çok sayıda ve sistematik olarak alınacak örneklerle çalışma genişletilmelidir. Belirlenen yapılara sahip olan lifsi yapıların dışında daha değişik yapılı ifsi zeolit minerallerine, de rastlanması mümkün olabilir.

Şimdiye kadar bölgede yapılan çalışmalarla belirlenen zeolit minerallerinin oranlarda, yeni yapılacak çalışmalarla değişebilecektir.

4. KAYNAKLAR

Baysal, O. ve diğer., 1985. Bigadiç Borat Havzası Jeolojisi ve Ekonomik Potansiyelinin Tesbit Edilmesi Projesi. H.Ü. Yer

Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Proje Kodu YUVAM/84/3.

Baysal, O. ve diğer., 1986. Bigadiç Zeolit Oluşumlarının Ekonomik Jeolojik İncelenmesi Projesi, H.Ü. Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Proje Kodu YUVAM/85/2.

Köktürk, U., Gümüş, A. 1995. Bigadiç ve Gördes Zeolitlerinde Belirtenin Lifsi Yapılı Mineraller. (Yayımda).

Kumbasar, I., özkaz, S., 1993. Bigadiç Klinoptilolitli Tüflerin NMR Tekniği ile İncelenmesi. Türkiye Jeoloji Bülteni Cilt 36. Sayı 2.

Mumpton, FA., Sand, L.B., 1978. Natural Zeolites, Pergamon Press, New York

Tsitsishvili, G.V. ve diğer., 1992. Natural Zeolites, Ellis Horwood Limited, New York.

