



**Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB) Piroklastik Kayacın Hidrotermal Alterasyonu Sırasında Gözlenen Mineralojik ve Jeokimyasal Değişimler: Doğal Oluşum Koşullarının Simülasyonu**

*Mineralogical and Geochemical Changes During Hydrothermal Alteration of Pyroclastic Rock in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP): Simulating Natural Formation Conditions*

**Lütfiye Akın<sup>1</sup> , H. Evren Çubukçu<sup>1</sup> **

<sup>1</sup> *Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06800, Beytepe/Ankara*

• Geliş/Received: 05.12.2022 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 20.01.2023 • Kabul/Accepted: 04.02.2023  
• Çevrimiçi Yayın/Available online: 02.04.2023 • Baskı/Printed: 30.04.2023

*Araştırma Makalesi/Research Article*

*Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey*

**Öz:** Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB) geniş alanlarda yayılım gösteren piroklastik akıntı birimleri çoğu zaman hidrotermal alterasyona maruz kalmış şekilde bulunmaktadır. Bu çalışma, bölgede farklı koşullar altında gerçekleşen hâkim alterasyon tipini saptamak, ikincil mineral oluşumunu etkileyen fizikokimyasal koşulları ortaya koymak ve hâkim jeolojik süreçlere yaklaşımda bulunmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Zelve ignimbiriti bölgede en fazla hidrotermal alterasyona uğramış piroklastik akıntı birimlerinden birini temsil etmektedir. Akıntı birimine ait ilksel pomza örnekleri, alkali çözeltiler ile kontrollü koşullar altında tepkimeye sokulmuş ve alterasyon sonucu oluşan zeolit mineralleri incelenmiştir. Bu kapsamda yürütülen deneysel çalışmalar, bölgede etkin hidrotermal koşullar göz önünde bulundurularak, otojenik basınç altında ve yaklaşık 150 °C sıcaklıkta NaOH, KOH ve NaHCO<sub>3</sub> gibi alkali çözelti aktivite ajanları kullanarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen reaksiyon ürünleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ile tanımlanmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmalarıyla oluşan ürünler karakterize edilmiştir. Sonuç olarak, filipsit (K- ve Na-), analsim, mordenit ve şabazit gibi zeolit mineralleri sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar, ilksel camdan itibaren gerçekleşen hidrotermal alterasyonda NaOH alkali çözeltisinin, zeolit mineralinin oluşumunda etkin aktivite ajanı olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bölgede doğal olarak oluşan zeolit mineralleri (analsim, filipsit, şabazit, mordenit, klinoptilolit ve eriyonit) ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin örtüştüğü belirlenmiştir. Alterasyon ürünleri ana ve iz element bileşimleri başlangıç malzemesine göre belirgin farklılıklar göstermektedir. Ürünlere ait CaO, K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O ana oksit bileşimlerinde zenginleşme, Rb, Ba ve P gibi elementlerde tüketilme gözlenmiştir. Bu durum, özellikle zeolit oluşumu sırasında başlangıç malzemesi ile çözelti arasında gerçekleşen element değişimleri ile açıklanabilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Alterasyon, deneysel mineraloji, hidrotermal reaksiyon, ignimbirit, sentez, zeolit.

**Abstract:** The majority of the pyroclastic flow deposits in the Central Anatolia Volcanic Province (CAVP) have already been subjected to hydrothermal alteration. In this study, we aimed to identify the dominant alteration type under different conditions and reveal the physicochemical conditions and geological processes that influenced secondary mineral formation. The Zelve ignimbrite represents one of the most hydrothermally altered pyroclastic flow units in the study area. Juvenile pumice fragments from the Zelve ignimbrite were reacted with alkaline solutions under controlled experimental conditions, and reaction products in the form of zeolites were identified. Experimental studies were carried out under autogenic pressure and using alkaline solution activity agents such as NaOH, KOH, and NaHCO<sub>3</sub> at a temperature of 150 °C, considering the most effective hydrothermal conditions in the region. The reaction products obtained in experimental studies were identified by X-ray diffraction (XRD) and characterized

by scanning electron microscopy (SEM). As a result, zeolite minerals such as phillipsite (K- and Na-), analcime, mordenite, and chabazite were synthesized. We concluded that NaOH alkaline solution is an effective activity agent in the formation of zeolite minerals during hydrothermal alteration of a juvenile volcanic product. In addition, zeolite phases naturally crystallizing in the region (analcime, phillipsite, chabazite, mordenite, clinoptilolite, and erionite) mostly coincide with the reaction products from experimental studies. Major and trace element compositions of reaction products exhibited distinct differences with respect to starting composition. Reaction products were enriched in major oxides of Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and CaO, whereas they were depleted in trace element concentrations of Rb, Ba and P. This indicates elemental exchange occurred between the solution and starting material to form zeolites.

**Keywords:** Alteration, experimental mineralogy, hydrothermal reaction, ignimbrite, synthesis, zeolites.

## GİRİŞ

Zeolit mineralleri, düzenli gözenek boyutu ve kristal yapısına sahip kristalleşmiş silikatlar olarak tanımlanmaktadır (Sherman, 1999; Hou vd., 2013). Katalizör, yüzey tutuculuk ve iyon değiştirme gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle birçok araştırmanın konusu olmuştur (Bonetto vd., 1992; Wang vd., 2012; Hou vd., 2013). Kristal şekil ve boyutlarından kaynaklanan özellikleri önemli kristalleşme süreçlerini ortaya koymaktadır (Lu vd., 2006; Zhang vd., 2011). Özellikle yüzey tutuculuk ve katyon değişimi, bu grup minerallerin sentezlenerek üretilmesine olanak sağlamıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen ilk çalışmada, potasyum silikat ve sodyum alüminat cam bir tüp içerisinde ısıtılarak levyinit minerali elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda ise şabazit ve mordenit gibi bilinen doğal zeolit mineralleri ile birlikte sentetik zeolitler de üretilmeye başlanmıştır (Barrer, 1948).

Hidrotermal alterasyon ile sentezleme çalışmalarında volkan camı, çoğunlukla Si ve Al kaynağı olarak kullanılmaktadır. Volkan camı çevresel koşullar altında duraylı kalamayarak kimyasal süreçler sonucunda termodinamik olarak daha duraylı olan ikincil fazlara dönüşmektedir. Ortalama sıcaklığın olduğu, kısa süreli bir alterasyon sonucunda, kristalleşme ile birlikte simektit ve zeolit gibi fazların oluşumu kolaylıkla gerçekleşmektedir (Rani vd., 2012). Volkan camının kimyası hidrotermal alterasyon sonucu oluşacak olan ikincil fazların karakterinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bazaltik bileşimdeki volkanik bir birimin

alterasyonu sonucu saponit gibi minerallerin oluşumu gözlenirken silis içeriği fazla olan kayaçlarda sıklıkla zeolit oluşumu gözlenmiştir (Banfield ve Barker, 1998; Thien vd., 2015). Özellikle laboratuvar ortamında gerçekleştirilen hidrotermal alterasyon çalışmalarında volkan camının kimyası, ikincil fazların oluşumunda etkili olan süreçleri anlamada ve kontrolünde önemli bir role sahiptir. Bu gibi çalışmalarda kullanılan çözeltilerin yüksek Na konsantrasyonunun da simektit ve zeolit minerallerinin oluşumunda etkili olduğu ortaya konmuştur (Tomita vd., 1993; Rani vd., 2012).

Doğal zeolitlerin oluşumu, düşük sıcaklık hidrotermal alterasyon ile gerçekleşmekte ve bu sürecin sonucunda farklı mineral birliktelikleri meydana gelmektedir. Surtsey volkanik adası bazaltik tefra ürünlerinin deniz suyu baskın hidrotermal alterasyonu sonucunda ikincil olarak simektit, filipsit, analsim ve az miktarda opal ve şabazit oluşumu gözlenmiştir (Jakobsson ve Moore, 1986; Sheppard ve Hay, 2001). Bununla birlikte, piroklastik akıntı birimleri üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda ortalama bir soğuma sıcaklığında bile alterasyonun gerçekleşebileceği ve zeolit fazların kristalleşebileceği belirlenmiştir. Bu durum jeolojik otoklav olarak adlandırılmakta ve zeolit oluşumunda etkin süreç ignimbiritlerin soğuması sırasında meydana gelen buhar fazı olarak görülmektedir. Açık hidrolojik sistemde gelişen alterasyona benzeyen jeolojik otoklav, benzer alterasyon mineralojisi sunmaktadır. Bu tarz sistemlerde, hidrotermal alterasyon sonucunda

genellikle filipsit, şabazit gibi karakteristik zeolitler oluşmaktadır (Sheppard ve Hay, 2001).

Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB; Toprak ve Göncüoğlu, 1993) mostra veren Miyosen-Pliyosen yaşlı piroklastik akıntı birimleri, petrolojik, jeokimyasal ve volkanolojik birçok çalışmanın konusu olmuştur (Innocenti vd., 1975; Le Pennec vd., 1994; 2005; Mues-Schumacher ve Schumacher, 1996; Temel vd., 1998; Viereck-Goette vd., 2010; Aydar vd., 2012; Akin vd., 2019; 2021). Bölgede alterasyon gelişimi ve zeolit oluşumları üzerine sadece birkaç çalışma yapılmıştır (Temel ve Gündoğdu, 1996; Dogan, 2003; Çiflikli, 2020). Bu çalışma, özellikle ignimbiritlerin alterasyona bağlı olarak gelişen mineralojik ve jeokimyasal değişimlerine odaklanmıştır. Zelve ignimbiriti en yaşlı (9,12 My; Aydar vd., 2012) piroklastik akıntı birimlerinden birini temsil etmektedir. Bölgede yoğun alterasyon özelliklerine sahip Zelve ignimbiritine ait pomza geri düşme seviyesi laboratuvar ortamında hidrotermal alterasyona maruz bırakılmıştır. Deneysel sonucu oluşan reaksiyon ürünleri mineralojik ve jeokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Böylelikle hidrotermal alterasyon yoluyla zeolit zengin alterasyon zonlarının oluşumunun anlaşılması amaçlanmıştır.

## MANTIKSAL TEMEL

### Zeolit Yapısı ve Sentezleme Süreci

Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $\text{SiO}_4$  ve/veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüdür. Merkezde  $\text{Si}^{+4}$  veya  $\text{Al}^{+3}$  iyonu, köşelerde bulunan oksijen iyonları ile birlikte bu dörtyüzlüyü oluşturmaktadır.  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerinden (tetrahedronlardan) itibaren oluşan birincil yapılar daha sonra birleşerek ikincil yapı birimlerini oluşturarak daha büyük yapılar olan çok yüzlüleri (polihedronlar) meydana getirmektedirler (Armbruster ve Gunter, 2001).  $\text{Al}^{+3}$  iyonunu kristal yapıda meydana getirdiği eksik yük dengesi, ek artı yüklü bir iyon

kaynağı tarafından sağlanarak kararlı kristal yapısı oluşmaktadır. Kristal kafes yapısında gerçekleşen bu dizilim genellikle bal peteğine benzer şekilde gelişmektedir. Kimyasal bileşimleri benzer olan zeolitler genellikle kendilerine özgü kristal yapıları ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Zeolitlerin moleküler elek özelliği, dörtyüzlülerin birleşimi sonucunda meydana gelen çok yüzlülerin kanallar oluşturması ve katyonların bu kanallar içerisinde kolaylıkla yer değiştirebilmesinden kaynaklanmaktadır (Armbruster ve Gunter, 2001).

Bugüne kadar gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları sonucunda üretilen sentetik zeolitler genellikle ticari kullanıma hizmet adına üretilmiştir (Trejda vd., 2010; Morales-Pacheco, 2011; Xue vd., 2012). Bu mineraller çoğunlukla daha önceden belirlenen sıcaklık ve basınç koşulları altında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda meydana gelmişlerdir. Kristalleşme,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  bileşimine sahip jelin oluşumu ile başlamaktadır. Silisyum ve alüminyum kaynağı olarak genellikle benzer kimyalara sahip hem sentetik hem de doğal malzemeler kullanılmaktadır. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile traktitik bileşime sahip camın hidrotermal alterasyonu sonucunda (yaklaşık 200 °C), filipsit ve şabazit gibi zeolit grubu minerallerinin kristalleşebileceği ortaya konmuştur (De Gennaro vd., 1999). Bununla birlikte, obsidyenin otojenik basınç altında NaOH ve KOH gibi alkali çözeltilerle kimyasal reaksiyonu sonucunda zeolit minerallerinden filipsitin en yaygın kristal faz olduğu belirlenmiştir (Kawano ve Tomita, 1997). Özellikle son zamanlarda artan bir şekilde kullanılan termik santral uçucu külleri, zeolit oluşturmak için oldukça uygun ilksel malzeme olarak görülmektedir. Uçucu küllerin hidrotermal alterasyonu sonucunda ise çoğunlukla analsim, gimelinit ve filipsit gibi doğal zeolitler ile NaA ve NaP1 gibi sentetik zeolitlerin oluştuğu gözlenmiştir (Font vd., 2009; Kumar vd., 2009; Goni vd., 2010).

## **Zeolitleşmiş İgnimbiritlerin Genel Jeolojisi**

Orta Anadolu Volkanik Bölgesi (OAVB), Türkiye'nin en önemli volkanik bölgeleri içerisinde yer almaktadır (Şekil 1a). Geç Miyosen'den itibaren kompleks tektonik süreçlerin etkisi altında olan bölge, beraberinde yoğun bir volkanizmaya ev sahipliği yapmıştır (Pasquare, 1968; Temel vd., 1998; Viereck-Goette vd., 2010; Aydar vd., 2012). Geç Miyosen'den Geç Kuvaterner'e kadar geçen sürede bölgede etkin tektonizma sonucu gelişen basenlerde, volkanizma ürünleri ile beraber karasal-gölsel sedimanların çökelişi de gerçekleşmiştir (Aydar vd., 2012; Göz vd., 2014). Kapadokya yöresi ise Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde içerisinde yer alan ve Üst Miyosen-Holosen yaşlı ignimbirit, volkanik kül çökelleri ve lav akıntıları gibi volkanik ürünler ile bunlarla ara katmanlı olarak gelişen karasal-gölsel sedimaner birimleri içermektedir. Volkanik birimlerin stratigrafileri çeşitli tarihlendirme yöntemleri ile ortaya konmuştur (Innocenti vd., 1975; Pasquare vd., 1988; Le Pennec vd., 1994; 2005; Temel vd., 1998; Aydar vd., 2012). Pasquare (1968)'nin tanımladığı Ürgüp Formasyonu içerisinde Kavak, Zelve, Sarımadentepe, Sofular, Cemilköy, Tahar, Gördeles ve Kızılkaya gibi piroklastik akıntı birimleri, Topuzdağ ve Çataltepe lav akıntıları ile Bayramhacılı ve Kışladağ sedimaner birimler yer almaktadır.

Bölgede daha önceden gerçekleştirilen çalışmalar, gölsel çökellerin yayılımını ve bu birimlerin piroklastik akıntı birimleri ile ilişkisi, su-piroklastik akıntı birimi arasında gerçekleşen alterasyon ve bunun sonucunda ortaya çıkan ikincil mineralizasyonun niteliklerini ortaya koymaya çalışmıştır (Temel ve Gündoğdu, 1996; Dogan, 2003). Özellikle kanserojen zeolit minerallerinin oldukça yoğun olarak gözlemlendiği Tuzköy ve Sarıhıdır-Bayramhacılı-Bozca sektörlerinde en etkin akıntı birimi olan Zelve ignimbiritine ev sahipliği yapmaktadır (Şekil 1b). Bölgede zeolit minerallerinin varlığı ilk olarak Karain, Tuzköy ve Sarıhıdır köylerinde artan mezotelyoma

hastalığını neden ile yapılan çalışmalar sırasında mineralojik araştırmalar sonucunda eriyonit minerallerinin keşfi ile ortaya konmuştur (Saracci vd., 1982; Dogan, 2003; Carbone vd., 2007). Geniş alanlarda yayılım gösteren riyolitik karakterdeki ignimbiritlerin açık ve/veya kapalı hidrolojik sistemlerdeki çözeltiler ile etkileşiminin, eriyonit oluşumunu tetiklemiş olabileceği daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Surdam ve Sheppard, 1978; Temel ve Gündoğdu, 1996). Zelve ignimbiriti, beyaz, 5 – 12 m kalınlığında, neredeyse tamamen camsı riyolitik pomzadan oluşan taban Pliniyen geri düşme ürünlerinden ve kalınlığı ortalama 60 m olan pembe renkte tek bir akıntı seviyesinden oluşmaktadır (Le Pennec vd., 1994; Mues-Schumacher ve Schumacher, 1996; Aydar vd., 2012; Çiner vd., 2015; Çiner ve Aydar, 2019). Devitrifikasyon ve alterasyon zaman zaman volkanik camın zeolit içeren agregalara dönüşmesine neden olmaktadır. Özellikle hastalığın en çok görüldüğü Tuzköy ve Sarıhıdır köyleri Kızılkaya kıyısında, ileri derecede alterasyona uğramış olan Zelve ignimbiriti üzerine kurulmuştur (Şekil 1b ve c).

## **MATERYAL VE YÖNTEM**

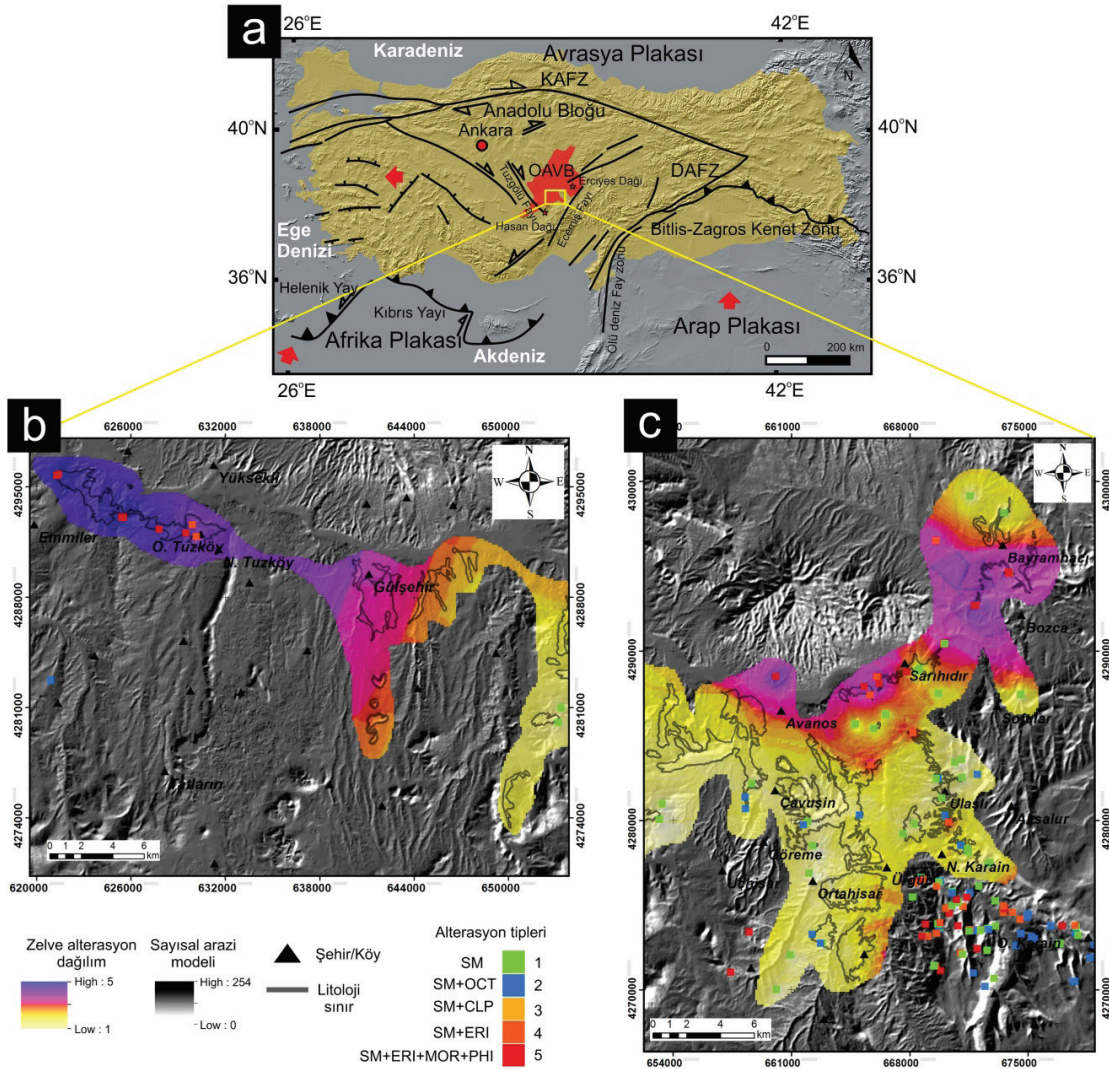
Bu bölümde, gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sistematiği ve kullanılan kimyasallar ile başlangıç malzemesi hakkında genel bilgiler verilmiştir.

### **Materyal**

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen alterasyon deneyleri için örnek, çalışma alanında geniş yayılıma sahip ve çoğunlukla alterasyonun yoğun olarak gözlemlendiği piroklastik akıntı birimi olan Zelve ignimbiritinden seçilmiştir. Bu kapsamda birime ait pomza geri düşme seviyesi içerisinden temiz ve altere olmamış pomza örnekleri serbestleştirilmiştir. Kontrollü alterasyon deneyleri sırasında kullanılan volkanik malzemeye ait ilksel özellikler Çizelge 1'de verilmiştir. Birimlerin ana

oksit bileşimlerinden itibaren hesaplanan Si:Al oranı yaklaşık olarak 4,7 civarındadır (Şekil 2c). Ayrıca birime ait pomzalarda amfibol, plajiyoklaz,

biyotit, kuvars gibi pirojenik mineraller de bulunmaktadır.



**Şekil 1. a)** Türkiye'nin tektonik özelliklerini ve çalışma alanının konumunu gösteren harita. (KAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu; DAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu). Orta Anadolu Volkanik Bölgesi (OAVB) kırmızıyla vurgulanmıştır. **b ve c)** Çalışma alanına ait alterasyon haritası. Kırmızı bölgeler alterasyonun en yoğun olduğu alanları göstermektedir. Haritada genel hidrotermal alterasyon tipleri ve baskın alterasyon mineralojisi grup sembolleri ile gösterilmektedir (SM: Simektit; SM + OCT: Simektit + Opal CT; SM + CLP: Simektit + Klinoptilolit; SM + ERI: Simektit + Eriyonit; SM + ERI + MOR + PHI: Simektit + Eriyonit + Mordenit + Filipsit).

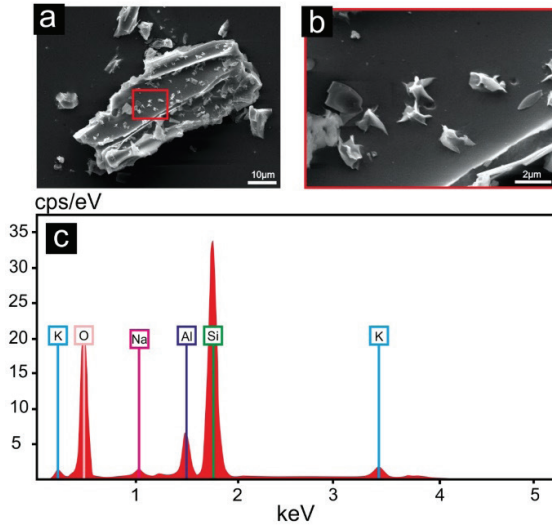
**Figure 1. a)** Map showing tectonic features of Turkey and location of the study area. (NAFZ: North Anatolian Fault Zone; EAFZ: East Anatolian Fault Zone). Central Anatolian Volcanic Province (CAVP) is highlighted in red. **b and c)** Alteration map of the study area. The red zones indicate areas where alteration is most intense. The map indicates general types of hydrothermal alteration and group symbols related to dominant alteration mineralogy (SM: Smectite; SM + OCT: Smectite + Opal CT; SM + CLP: Smectite + Clinoptilolite; SM + ERI: Smectite + Erionite; SM + ERI + MOR + PHI: Smectite + Erionite + Mordenite + Phillipsite).

**Çizelge 1.** Başlangıç malzemesine ait temsili SiO<sub>2</sub> ve kristal içeriği ile örnekte bulunan ana ve aksesuar mineral fazları. SiO<sub>2</sub> ve kristal içeriği Temel vd. (1998) ve Viereck-Goette vd. (2010)'den alınmıştır.

**Table 1.** Representative SiO<sub>2</sub> and crystal content of the starting material and their main and accessory mineral phases. SiO<sub>2</sub> and crystal content were obtained from Temel et al. (1998) and Viereck-Goette et al. (2010).

Birim	SiO <sub>2</sub> içeriği	Kristal içeriği	Ana mineral			Aksesuar mineral	
			Pl	Bio	Amp	Ox	Zr
Zelve	69–72%	5–10%	An <sub>47-60</sub>	Mg <sub>#60-64</sub>	Mg <sub>#60-69</sub>		

Pl: Plajiyoklaz; Bio: Biotit; Amp: Amfibol; Ox: Oksit; Zr: Zirkon; Mg#: Mg/(Mg+Fe)\*100



**Şekil 2.** a ve b) Volkan camı taramalı elektron mikroskop SE (Secondary Electron) görüntüsü ve b) volkan camı üzerinde gözlenen simektit oluşumları. c) Deneysel çalışmalarda kullanılan ilksel malzemeye ait volkan camı EDS analizi.

**Figure 2.** a and b) Scanning electron microscope secondary electron (SE) image of volcanic glass and b) image of smectite formations observed on volcanic glass. c) EDS analysis of volcanic glass used in experimental studies.

## Yöntem

### Örnek hazırlama

Arazi çalışmaları sonucunda örneklenen pomza seviyesi laboratuvar ortamında gerçekleştirilecek olan deneysel çalışma öncesinde temizlenmiş ve böylelikle sonuç değerlendirmesinde oluşabilecek

hataların önüne geçilmiştir. Temizleme sonrası kurutulan örnek ilk önce çeneli, daha sonra merdaneli kırıcılardan geçirilerek daha ince tane boyunda malzeme elde edilmiştir. Bu işlemde sonra öğütülen örnek elenmiş ve 500 µm ile altı çeşitli tane boyları elde edilmiştir. Çözelti ile numune arasında gerçekleşecek olan reaksiyonun süresini azaltmak ve yeni mineral oluşumlarını daha iyi gözleyebilmek adına öğütülmüş ve elenmiş olan örneklerden sadece 63 µm tane boyu altı kontrollü alterasyon deneyinde başlangıç malzemesi olarak seçilmiştir.

### Kontrollü alterasyon deneyleri

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen bütün alterasyon deneyleri kontrollü koşullar altında sürdürülmüştür. Bu kapsamda ilk denemeler, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Mineral Ayırma Laboratuvarı'nda özel kapaklı teflon kroze ile çelik koruyuculu reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Isı kaynağı olarak ise laboratuvarında bulunan etüv kullanılmıştır. Alterasyon deneyleri öncesi, zeolit oluşumu için gerekli olan çözelti konsantrasyonu, reaksiyon zamanı ve basıncın etkisi araştırılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek kation değişimi etkisi nedeniyle NaOH çözeltisi tercih edilmiştir. Ayrıca çözeltilere daha az oranlarda KOH eklendiğinde çözeltinin etkinliğini arttırdığı önceki çalışmalarla ortaya konmuştur (Querol vd., 2001). Bu kapsamda, alterasyon deneyleri sırasında NaOH, KOH ve ilaveten bazı deneylerde NaHCO<sub>3</sub> (sodyum

bikarbonat) aktivasyon çözeltileri ve katyon kaynaklarını oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Çelik hazneli teflon krezeller kullanılarak yapılan ilk deney sonucunda oluşan ürünlerde çok az miktarda değişim olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmalara Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Parr 5500 model reaktörde devam edilmiştir. Doğal koşullar altında zeolit minerallerinin genellikle düşük sıcaklık (<250 °C) ve düşük basınç (<200 mPa) koşulları altında olduğu göz önünde bulundurularak deney koşullarının doğal alterasyon süreçlerini yansıtmak üzere seçilmesine dikkat edilmiştir. Deney sabit sıcaklık (yaklaşık 150 °C) ve otojenik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte deneyde kullanılan aktivite ajanları/alkali çözeltilerin oranı daha önceden yapılan çalışmalar doğrultusunda 3M derişime sahip olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sırasında kullanılan çözeltiler ve oranları ile diğer deney koşulları Çizelge 2'de verilmiştir. Deney sırasında numune ile çözeltiler arasında gerçekleşen reaksiyon nedeniyle sıcaklık ve basınç artışı gözlenmektedir. Parr 5500 reaktörün kullanıcı kontrollü olması deney sırasında gerçekleşen bu artışların kontrolünü kolaylaştırmakta ve değerlerin istenilen seviyede tutulmasını sağlamaktadır. Kontrollü alterasyon deneyi sonucu oluşan jelin doygunluğa ulaşmasını ve kristal oluşumunu sağlamak amacıyla başlangıç malzemesi (g), çözeltiler (ml) oranı 1/2 olarak alınmıştır. Deney sonrasında oluşacak olan ürünleri optimum seviyede tutmak amacıyla deney süresi 8 saat olacak şekilde çalışılmıştır. Bununla birlikte, reaktör içerisindeki mekanik karıştırıcı

çalıştırılarak reaksiyon süresi hızlandırılmış ve ürünlerin kristalleşme süresi minimum seviyeye indirilmiştir. Deney sonrasında elde edilen tüm ürünler distile su ile yıkanmış, süzölmüş ve daha sonra etüvde yaklaşık 50 °C'de kurutulmuştur.

### **Elektron mikroskop görüntüleme ve XRD analizleri**

Deney sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin bir kısmı XRD ölçümleri bir kısmı ise elektron mikroskop görüntüleme çalışmaları için ayrılmıştır. Elektron mikroskop görüntüleme çalışmaları Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Elektron Mikroskop Laboratuvarında bulunan Carl Zeiss Evo-50 model taramalı elektron mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen numunelere ait görüntüleme işlemi öncesinde hazırlanan örnekler altın ile kaplanmıştır. Görüntüleme çalışmaları, yaklaşık 100 pA'lık elektron demetinin 15 kV'luk gerilim ile örnek üzerine ivmelendirilecek şekilde gerçekleştirilmiştir.

XRD analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde kurulu olan Rigaku DMAX IIIC model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kırınım analizleri özellikle elektron mikroskop görüntüleme çalışmaları sonucunda determinasyonu yapılan zeolit fazları doğrulamak ve detaylandırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan örnek 63 µm'den küçük olduğu için XRD analizi için ön öğütme işlemi yapılmamıştır.

**Çizelge 2.** Kontrollü alterasyon deney koşulları ve deneylerde kullanılan malzeme oranları.

**Table 2.** Controlled alteration experimental conditions and characteristics of materials used in each experiment.

Deney no	Sıcaklık	Örnek ağırlık (g)	Çözeltiler (M)	Çözeltiler oran (ml)	Tane boyu	Deney süresi
1	≤150	5	3M NaOH	10 ml	-48+38 µm	8 saat
2	≤150	10	3M KOH	20 ml	-48+38 µm	8 saat
3	≤150	10	3M NaOH+3M KOH+NaHCO <sub>3</sub>	20 ml	-48+38 µm	8 saat

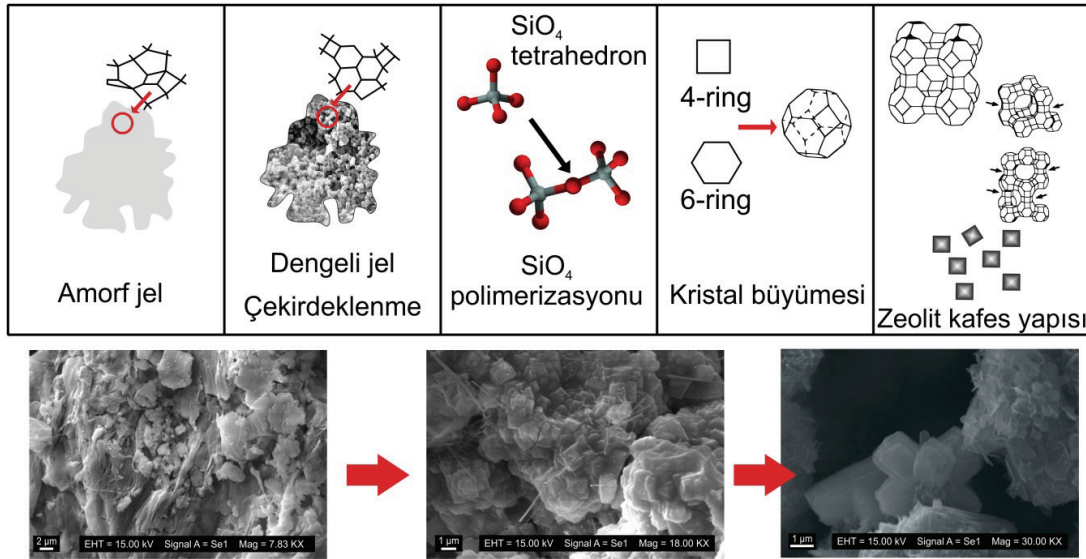
### Ana ve iz element bileşimleri

Çalışma alanından örneklenen numunenin ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin ana ve iz element bileşimleri ACME laboratuvarında saptanmıştır. Ana element içerikleri ICP-ES yöntemi ile iz element içerikleri ise ICP-MS yöntemi ile ölçülmüştür. Ana element ölçümlerinde hassasiyet  $\pm$  %0.01, iz element ölçümlerinde ise değer element gruplarına göre çeşitlilik göstermektedir (NTE için  $\pm$  0.02–0.1 ppm, Ba için 1, V için 8 ve Zn için 5 ppm, diğer tüm iz elementler için ise 0.1 ppm).

### Kontrollü Alterasyon Deneyleri Sonucu Kristal Oluşum Süreci

Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan zeolitlerin reaksiyon mekanizmasını, volkanik camdan itibaren alkali füzyondan hidrotermal reaksiyona kadar kontrol eden iki süreç bulunmaktadır. Bunlar, çekirdeklenme ve

kristal büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Zeolit kristalleşmesi, başlangıç malzemesinde bulunan safsızlıklar, jel bileşimi, pH, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı, ortaç duraylı fazların oluşumu, çekirdeklenme ve daha duraylı fazların oluşumu gibi bir takım kompleks süreçlerin etkisi altında gerçekleşmektedir. Başlangıç malzemesi ile reaksiyona giren aktivite ajanı çözeltisi arasında gerçekleşen füzyon sonucunda Si ve Al salınımı gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon zeolitlerin kristalleştiği amorf jelin ana malzemesini oluşturmaktadır. Çekirdeklenme işlemi, oluşan karışım malzemesinden itibaren yeni kristallerin oluşmasını tetikleyen süreçleri kapsamaktadır. Amorf jel oluşumundan sonra gelişen atom ve/veya molekül fazların kümelenmesi daha sonrasında daha dengeli bir jelin oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 3). Oluşan jelin doygunluğa ulaşması sonucunda kristal faz ile çözeltideki moleküller arasındaki potansiyel fark artarak, çekirdeklenme ve daha sonrasında kristal oluşumu gerçekleşmektedir.



**Şekil 3.** Laboratuvarında gerçekleştirilen alterasyon deneyi sonucunda amorf jelden itibaren zeolit oluşumunu gösteren şematik çizim.

**Figure 3.** Schematic drawing showing zeolite formation from amorphous gel as a result of the alteration experiment carried out in laboratory conditions.



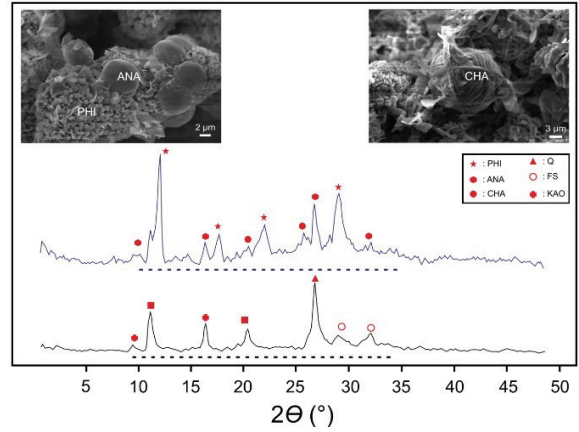
Burada çekirdeklenme olayı, ana çekirdek yapı için dengeli jelin yeterince düzenli bir yapıya dönüşmesi ile başlamaktadır. Zeolit tipi malzemenin kristalleşmesi çoğunlukla çekirdeklenme sürecinde sınırlı bir hal almaktadır (Barrer, 1982). Bu sürecin oluşumunda etkili olan genellikle baskın kristal fazın sisteme hâkim olmasından kaynaklanmaktadır (Cundy vd., 1998). Polimerizasyon süreci Si ve Al dörtyüzlülerinin zeolite ait moleküler öncülerinin kristal kafes yapısında, yerlerini katyonik yük dengelerine göre kurarak oluşturması ile meydana gelmektedir. Zeolitler, ilksel dörtyüzlülerin temelinde merkezde Si veya Al atomları olacak şekilde oksijen atomları ile çevrelenmesi sonucunda oluşmaktadır. Çekirdeklenme sırasında oluşan jelin bileşimi termodinamik ve kinetik parametreler nedeniyle önemli ölçüde değişmektedir (Palčić vd., 2013). Özellikle bu koşullar, polimerizasyon türlerinin boyut ve yapısını ve dolayısıyla kristalleşecek olan zeolit türünü de belirlemektedir (Breck, 1974).

## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### Sentezlenen Ürünlere Ait X-ışını Difraksiyon ve Elektron Mikroskop Çözümlenmeleri

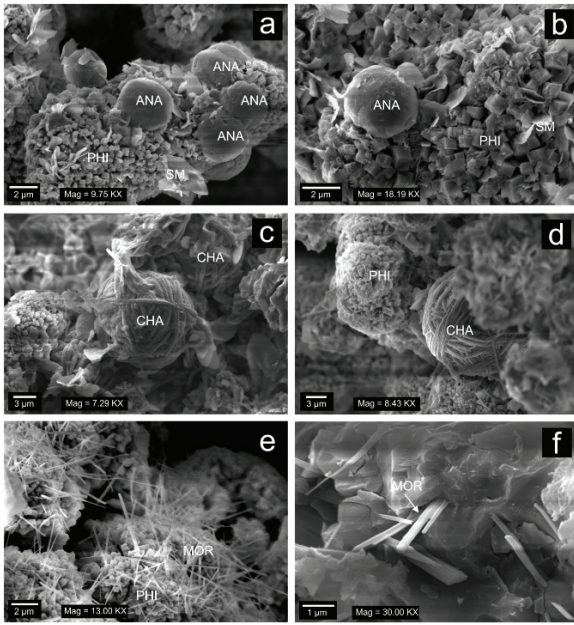
Bu çalışma kapsamında, pomza içerisinde bulunan volkan camı ve mineraller ile alkali çözeltilerin 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda farklı ürünler elde edilmiştir. Zeolit kristalleri en iyi ilk deney sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinde tespit edilmiştir. Filipsit benzeri zeolit mineralleri (Na-filipsit ve K-filipsit) ilk ve son deney ürünlerinde sıklıkla görülmektedir. İlk deneyde NaOH çözeltisi ile sekiz saat reaksiyona giren volkanik camın alterasyon ürünleri genellikle bölgede etkin olan alterasyon ürünlerini çok iyi yansıtmaktadır. Sentezlenen örneklere ait XRD desenlerinde gözlenen yüksek

pik değerleri filipsit ve benzeri zeolit oluşumlarını göstermektedir (Şekil 4). Bununla birlikte ilksel volkanik malzeme içerisinde bulunan kuvars, feldispat ve kil minerallere ait pikler XRD difraktogramında gözlenmektedir. Elektron mikroskobu gözlemleri ise, ilksel volkanik malzemenin çoğunlukla volkan camı parçaları içerdiğini, camların ise yer yer simektit oluşumu sergilediği göstermektedir (Şekil 2a ve b). NaOH çözeltisi ile reaksiyon sonucu oluşan ürünlere ait görüntülerde ise trapezohedron analsim kristalleri ve prizmatik şekilde kristalleşmiş olan filipsit minerallerinin varlığı belirlenmiştir (Şekil 5a ve b).



**Şekil 4.** Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan ürünlerin X-ışını toz difraktogramları (deney no. 1). Siyah çizgi, ilksel volkanik malzemeyi, mavi ise ilk deney sonucu elde edilen ürünleri ifade etmektedir (ANA: Analsim; PHI: Filipsit; CHA: Şabazit; Q: Kuvars; FS: Feldispat; KAO: Kaolin).

**Figure 4.** X-ray powder diffractograms of the products formed as a result of controlled alteration experiments (experiment no.1). The black line represents the primary volcanic material, and the blue line represents the products obtained as a result of the first experiment (ANA: Analcime; PHI: Phillipsite; CHA: Chabazite; Q: Quartz; FS: Feldspar; KAO: Kaolin).



**Şekil 5.** 3M NaOH alkali çözeltisi ile camın reaksiyonu sonucunda oluşan kil ve zeolit mineralleri elektron mikroskop görüntüleri (SM: Simektit, ANA: Analsim, PHI: Filipsit, MOR: Mordenit, CHA: Şabazit).

**Figure 5.** Electron microscope images of clay and zeolite minerals formed as a result of the reaction of 3M NaOH alkaline solution and volcanic glass (SM: Smectite; ANA: Analcime; PHI: Phillipsite; MOR: Mordenite; CHA: Chabazite).

Yüzey hidrotermal alterasyonu temsil eden koşullarda, laboratuvar ortamında gerçekleştirilen sentezleme çalışmaları sırasında zeolit fazın başka bir zeolite dönüşmesi, çözünme ve yeniden kristalleşme süreçlerinin sonucunda gerçekleşmektedir (Nuñez ve Torres, 2015). Bu durum aslında filipsit ve benzeri minerallerin oluşumunun analsimden itibaren geliştiğini işaret etmektedir (Şekil 4). 150 °C sıcaklık değeri, genellikle filipsitin suyunu kaybettiği ve termodinamik olarak kübik bir faza dönüşmeyi engelleyen sıcaklığı temsil etmektedir (Nuñez ve Torres, 2015). Bu nedenle filipsitler sıklıkla uzun kılıç şeklinde prizmatik kristaller olarak gözlenmektedir. Aynı reaksiyon ürünleri içerisinde şabazit minerallerinin varlığı da dikkat

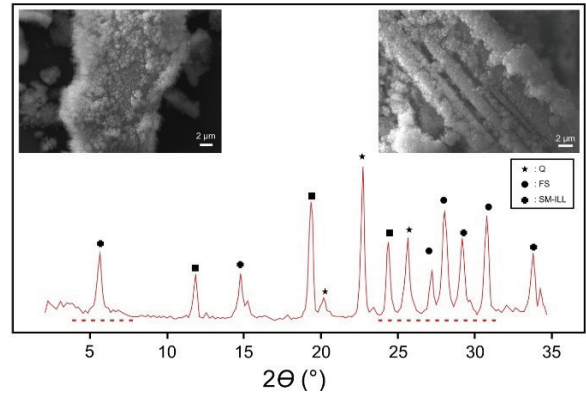
çekmektedir. Şabazit, özellikle hidrotermal alterasyona uğramış ignimbiritlerde sıklıkla gözlenen zeolit fazdır. Çalışma alanının birçok bölgesinde birimler içerisinde tipik olarak özşekilli rombohedral kristaller şeklinde geliştiği belirlenmiştir (Şekil 5c ve d). Deneysel çalışmalar, Na<sup>+</sup> iyonunun şabazit sentezlemede önemli bir rol oynadığı ve ilave alkali metal iyonların zeolit kafes yapısında istiflemesini büyük ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır (Kim ve Kim, 2018). Bu durum özellikle Si konsantrasyonunun sentezleme sırasında artması ve doygunluğa ulaşması ile aynı koşulları temsil etmektedir. İlk olarak Na içeren zeolit türlerinin oluşması, çözeltideki Na<sup>+</sup> iyonu varlığı ve oluşan zeolit kristal yapısında birincil olarak Na<sup>+</sup> iyonun yer almasının bir sonucu olarak meydana gelmektedir (Kim ve Kim, 2018). Bu durum, şabazit mineraline neden sadece NaOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen ilk deney sonucu oluşan ürünlerde rastlanıldığını en iyi şekilde açıklamaktadır. Özellikle düşük konsantrasyonlarda bile sentezlemenin ön aşamalarında sodyum iyonu ve alüminosilikat türlerinin çok güçlü etkileşimde olduğu görülmektedir (Nuñez ve Torres, 2015; Kim ve Kim, 2018).

Bölgede hidrotermal alterasyona uğramış piroklastik birimlerde gözlenen bir diğer önemli zeolit fazı mordenit olarak tanımlanmıştır. Bu mineral özellikle NaOH çözeltisi ile reaksiyon sonucu oluşan üründe sıklıkla gözlenmektedir. Mordenit kristalleri genellikle filipsit ile beraber gelişimi gösteren mineral birlitlikleri şeklinde bulunmaktadır. Mordenit kristalleri termal duraylılığa bağlı olarak farklı morfolojilerde (prizmatik, iğnemsî, çubuksu) gözlenebilmektedir. Bu çalışmada mordenitler nispeten daha çubuksu olan filipsit kristalleri arasından radyal olarak saçılan ince prizmatik kristaller şeklinde gelişmektedirler (Şekil 5e ve f). Kristal morfolojileri genel olarak ilksel SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına bağlı olarak gelişmektedir. Bu oranın azalması ile düzensiz prizmatikten düzgün

olmayan çubuk şeklinde kristal ve daha sonra lifsi gelişen kristal oluşumu gözlenmektedir. Bununla birlikte, ortalama kristal en/boy oranında belirgin bir artış gözlenmektedir (Zhang vd., 2011). Küçük kristaller şeklinde gelişen mordenitler, genellikle ilksel düşük  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  koşulların altında oluşumu temsil etmektedirler (Hincapie vd., 2004; Zhang vd., 2011). Aynı zamanda benzer molar bileşime sahip ve benzer sentezleme sürecinden geçen ürünlerde kullanılan silis kaynağının türü mordenit morfolojisini etkilemektedir (Yao vd., 2010; Zhang vd., 2009; 2011).

Volkanik malzemenin KOH ile laboratuvar ortamında gerçekleştirilen hidrotermal alterasyonu sonucunda oluşan ürünlerde altere ve altere olmamış cam parçaları tespit edilmiştir (Şekil 6). Cam parçalarının yüzeyi çoğunlukla ikincil olarak oluşan kristaller ile kaplanmıştır. Alterasyon ürünleri genellikle çok küçük kil ( $<1\mu\text{m}$ ) morfolojileri ve kimyaları sergileyecek şekilde gelişmiştir. Kil minerallerinin gelişimi, çözültiden itibaren çökelme işlemi ve/veya alterasyon sırasında camın tamamen dönüşümü sonucunda gelişebilmektedir (Rani vd., 2012). Volkanik camlarda doğal ortamlarda ilksel kil mineralleri oluşumu sıklıkla gözlenmektedir. Bu çalışmada, sistemde var olan su ile etkileşim sonucu oluşan ilksel simektit ve/veya kaolin oluşumunun yanı sıra ikincil olarak gelişen kil mineralleri de bulunmaktadır. Kil minerallerinin oluşumu genellikle cam içerisinde ve/veya cam parçaları dış çevresinde bulunan ve alterasyona uğramış çeperde mikron boyutunda bölgelerin kristalleşmesi sonucunda meydana gelmiştir. Alterasyon süreci sonucunda cam yüzeylerinin, çözelti ile etkileşimi sonucunda çukurlar, kanallar oluşumu gözlenmektedir (Şekil 6). Camın çözünmesi ve kil oluşumu, kristal tane boyu ve şeklini önemli ölçüde değiştirecek şekilde gelişmemiştir. Kristal taneleri genellikle kümelenmiş agregalar şeklinde dağılım göstermektedirler. Morfolojik özellikler çiçek yapısında gelişmiş kil minerallerinin oluşumlarına

işaret etmektedir. Volkan camının KOH çözeltisi ile düşük sıcaklık alterasyonu sonucunda geniş ölçekte kil minerallerini oluşturabilmek için camın Fe bakımından zenginleşmesi ve K bakımından ise fakirleşmesi gerekmektedir (Rani vd., 2012). Burada kil mineralleri hem çözültiden itibaren çökelme işlemi hem de alterasyon sırasında camın çözültüler ile etkileşimi sonucu gelişen cam dönüşümü ile oluşmuştur.  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun camın derinlerine doğru nüfuz etmesi ile  $\text{H}^+$  iyonunun difüzyonu alkalilerin alterasyonuna neden olarak camın kile dönüşmesine, camın içerisinde bulunan elementlerin tekrardan yapıda yerlerini almasına ve silisin çözelti içerisinde serbest difüzyonu ile sonuçlanmaktadır.

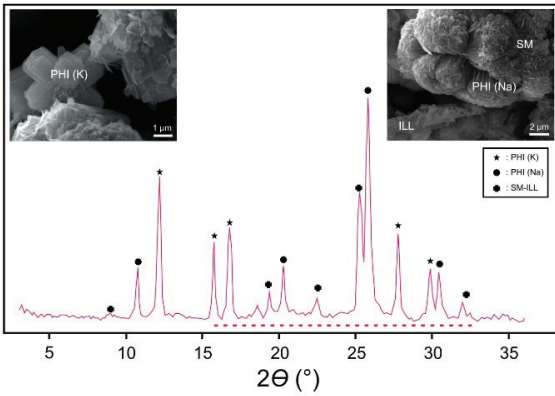


**Şekil 6.** Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan ürünlerin X-ışını toz difraktogramı (deney no. 2) (Q: Kuvars; FS: Feldspat; SM: Simektit; ILL: İllit).

**Figure 6.** X-ray powder diffractograms of the products formed as a result of controlled alteration experiments (experiment no. 2) (Q: Quartz; FS: Feldspar; SM: Smectite, ILL: Illite).

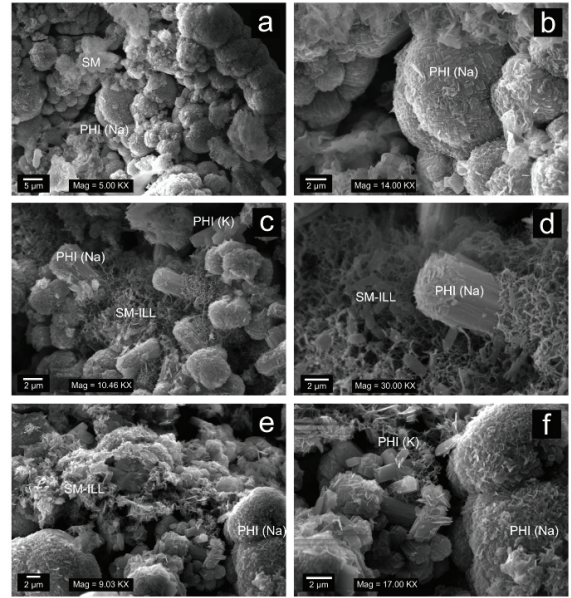
Son olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada, NaOH, KOH ve sodyum bikarbonat çözelti bileşenleri kullanılmıştır. Bu deneysel çalışma sonucunda, diğer reaksiyon ürünlerinden farklı olarak K-filipsit minerali sentezlenmiştir. Sentezleme sonucu ortaya çıkan ana ürüne ait XRD deseninde  $2\theta$ 'ya ait  $12,4^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $17,8^\circ$ ,

28,0° ve 30,4° değerleri K-filipsit mineralleri için karakteristik pik değerlerini temsil etmektedir (Şekil 7). Taramalı elektron mikroskop ile görüntülenen reaksiyon ürünlerinde haç şeklinde gelişen K-filipsit kristalleri tespit edilmiştir. Minerallerin ortalama çapı yaklaşık 3 µm olarak belirlenmiştir (Şekil 8c ve f). Sentezleme sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinde K-filipsit ile birlikte Na-filipsitin varlığı da hem XRD analizinde ve hem de taramalı elektron mikroskop görüntülerinde tespit edilmiştir (Şekil 8a ve b). Na-filipsitler çoğunlukla uzun çubuksu kristallerin bir arada bulunduğu kümeler şeklinde oluşmuşlardır. Na-filipsit kristalleri özellikle daha öncesinde kristalleşmiş olan simektit ve illit minerallerinin arasında saçılmış şekilde gelişmişlerdir (Şekil 8c, d ve e). Kristallerin boyları yaklaşık olarak 3 – 5 µm arasında değişmekle birlikte en oranları ise çoğunlukla 1µm'dan küçük olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 7.** Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan ürünlerin X-ışını toz difraktogramı (deney no. 3) (PHI-K: K-Filipsit; PHI-Na: Na-Filipsit; SM: Simektit; ILL: İllit).

**Figure 7.** X-ray powder diffractograms of the products formed as a result of controlled alteration experiments (experiment no. 3) (PHI-K: Phillipsite-K; PHI-Na: Phillipsite-Na, SM: Smectite, ILL: Illite).



**Şekil 8.** 3M NaOH+KOH+NaHCO<sub>3</sub> alkali çözeltisi ile camın reaksiyonu sonucunda oluşan kil ve zeolit mineralleri (PHI-K: K-Filipsit; PHI-Na: Na-Filipsit; SM: Simektit; ILL: İllit).

**Figure 8.** Electron microscope images of clay and zeolite minerals formed as a result of the reaction of 3M NaOH+KOH+NaHCO<sub>3</sub> alkaline solution and volcanic glass (PHI-K: Phillipsite-K; PHI-Na: Phillipsite-Na, SM: Smectite, ILL: Illite).

DeneySEL çalışmalar sonucunda elde edilen zeolit minerallerinin oluşumu başlıca, camın çözünmesi, çözeltideki elementlerin konsantrasyonlarının artması ve son olarak belirli bir doygunluğa sahip çözeltiden itibaren ikincil minerallerin çökmesi/kristalleşmesi gibi birbirini izleyen süreçlerin sonucu gerçekleşmiştir. DeneySEL koşullar altında riyolitik bileşime sahip pomza içerisinde bulunan cam parçalarından, NaOH, KOH ve sodyum bikarbonat gibi alkali çözeltiler kullanarak Na-filipsit, analsim, mordenit, şabazit, K-filipsit ve kil mineralleri elde edilmiştir. İlkEL volkanik cam içeren malzemeye ait Si:Al oranı 4,76 olarak hesaplanmıştır. Çözeltiler ile reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin Si:Al oranları ise sırasıyla 4,08, 3,35 ve 3,89'dur. Bu durum yüksek pH değerlerine

(yaklaşık 13 – 13,5) sahip çözeltilerden itibaren kristalleşme işleminde alüminosilikat türlerinin neredeyse %85-70 polimerazsyona uğradığını göstermektedir. Alkali-toprak alkali elementlerin oranları yapılan deney sırasına göre 1,15, 1,36 ve 0,91 şeklindedir. İlksel malzemeye ait bu oran ise 0,53 olarak hesaplanmıştır. Deney sonrası elde edilen ürünlerde gözlenen artış, alkali elementlerin büyük bir kısmının zeolit oluşumunda yer aldığını göstermektedir. Otojenik basınç ve ortalama sıcaklıkta gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, genellikle zeolit duraylılık alanında yer alan filipsit, analsim, mordenit ve şabazit gibi minerallerin kristalleşmeleri ile sonuçlanmıştır. Zelve ignimbiritinde doğal olarak oluşan eriyonit ve klinoptilolit gibi diğer zeolitlerin deneysel olarak kristalleşemediği gözlenmiştir. Bu durum çoğunlukla minerallerin duraylılık alanlarının en ufak bir sıcaklık ve alkali iyon aktivitesi değişimi ile çok kolay bir şekilde değişebilmesi ile açıklanabilmektedir.

### Ana ve İz Element Konsantrasyon Değişimleri

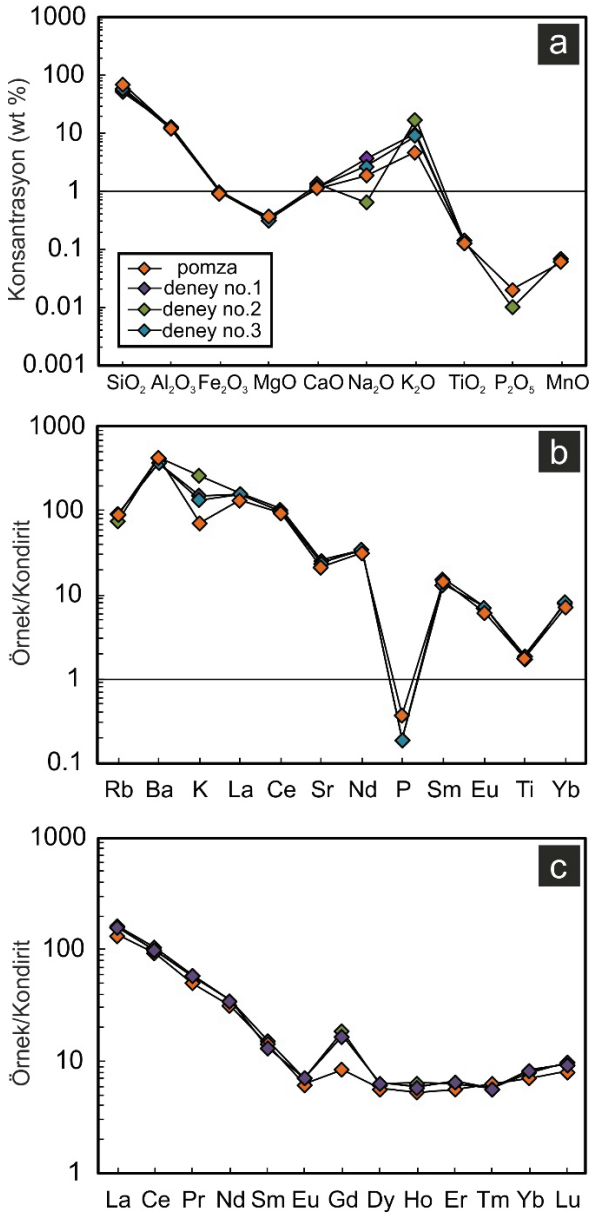
Değişime bağlı kimyasal farklılıkları anlamak için, değişime uğramış ürünlerin ana element konsantrasyonları, değişmemiş pomza bileşimi ile karşılaştırılmıştır. Deney ürünlerine ait ana oksit element konsantrasyonları Çizelge 3'te verilmiştir. Reaksiyon ürünlerine ait ana oksit bileşimleri benzer bir eğilim sergilemektedir. Fakat bu değerler başlangıç pomza örneğine göre bazı farklılıklar göstermektedir. Başlangıç malzemesine ait SiO<sub>2</sub> oranı %70,26 iken, ürünlerde bu oran deney sırasına göre %57,34, %52,34 ve %59,34 olarak değişmektedir (Şekil 9a). Deney ürünlerinin sırasıyla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pearson korelasyon katsayısı; r = -0,66), CaO (r = -0,84), K<sub>2</sub>O (r = -0,92), TiO<sub>2</sub> (r = -0,66) ve MnO (r = -0,66) ana elementlerine ait konsantrasyonları artan SiO<sub>2</sub> ile kuvvetli negatif korelasyon sunarken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-0,34) ile daha düşük bir negatif, Na<sub>2</sub>O (r = 0,13) ve MgO (r = 0,54) ile pozitif korelasyon gösterdiği gözlenmektedir. Bununla birlikte bazı ana oksit element

konsantrasyonlarında, ilksel konsantrasyonlara oranla ciddi artışların olduğu belirlenmiştir. Özellikle bu artış K<sub>2</sub>O ana element konsantrasyonu için %48 ile %73 arasında değişmektedir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve MnO konsantrasyonları birinci ve üçüncü deneysel çalışmalarda herhangi bir değişiklik göstermezken ikinci deneysel çalışmada bu elementlerin ana oksit değerlerinde sırasıyla %5, %8 ve %17 oranında bir artış gözlenmiş ve sadece ikinci deneysel çalışmada yine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranında %50 oranında bir azalma tespit edilmiştir. MgO konsantrasyonlarında deney sırasıyla %14, %5 ve %14 bir azalma gözlenirken, bunun tersi olarak CaO konsantrasyonlarında sırasıyla %4, %17 ve %4 bir artış belirlemiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonu ise sadece ilk deneysel çalışmada yaklaşık %5'lik bir azalma gösterirken diğerlerinde ise %6 ve %3'lük artış göstermektedir (Şekil 9a). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gözlenen zenginleşme, hidrotermal alterasyon sonucu gelişen kil minerallerini varlığından kaynaklanmaktadır (Şekil 6 ve 7). Hafif altere olmuş reaksiyon ürününden itibaren daha yüksek alterasyon derecesine sahip ürünlere doğru SiO<sub>2</sub> değerinde azalma, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerlerinde de belirgin bir artış gözlenmektedir.

**Çizelge 3.** Başlangıç malzemesi ve deney sonucunda oluşan ürünlerin ana element oksit konsantrasyonları (%).

**Table 3.** Major oxide element concentrations of starting material and reaction products from alteration experiments (wt.%).

Ana oksit (%)	Başlangıç malzemesi	Deney no. 1	Deney no. 2	Deney no. 3
SiO <sub>2</sub>	70.26	57.34	52.39	59.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.51	11.93	13.28	12.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	0.94	0.99	0.94
MgO	0.37	0.32	0.35	0.32
CaO	1.14	1.19	1.33	1.19
Na <sub>2</sub> O	1.86	3.74	0.64	2.74
K <sub>2</sub> O	4.74	10.03	17.40	9.03
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.13	0.14	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	<0.01	0.01	<0.01
MnO	0.06	0.06	0.07	0.06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.002	<0.002	0.004	<0.002
LOI	7.8	-	-	-
<b>Toplam</b>	<b>99.86</b>	<b>86.70</b>	<b>86.59</b>	<b>86.70</b>



**Şekil 9. a)** Başlangıç malzemesi ve deney ürünlerine ait ana oksit element konsantrasyonları, **b)** kondirite göre normalize edilmiş iz element ve **c)** nadir toprak elementlerine (NTE) ait dağılım diyagramları.

**Figure 9. a)** Major oxide element concentrations, **b)** chondrite-normalized trace element and **c)** rare earth element (REE) distribution diagrams of starting material and reaction products.

İlksel malzemeye ait iz element konsantrasyonları ile reaksiyon ürünleri karşılaştırıldığında üç deneysel çalışma sonucunda element konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Başlangıç malzemesi pomza ve deney ürünlerine ait iz element konsantrasyonları Çizelge 4'te verilmiştir. Artış tüm nadir toprak elementleri göz önünde bulundurulduğunda yaklaşık %50 (Gd) ile %6 (Ce) arasında değişmektedir (Şekil 9c). Nadir toprak elementleri arasında belirgin kayıp Sm (%8), Tb (%4) ve Tm (%11) elementlerinde gözlenmiştir (Şekil 9c). Deneysel ürünlere ait iz element konsantrasyonları ilksel malzemeye oranla bazı elementlerde artış gösterirken (Be, Ga, Hf, Sr, Th, U, Zr ve Y) bazılarında ise azalma (Ba, Co, Cs, Nb ve W) göstermektedir. Buna göre ilksel malzemeye oranla zenginleşen elementler yaklaşık olarak %50 (Be) ile %2 (Ga) arasında bir artış sergilemektedirler. Azalma gösteren elementlerdeki oran ise %85 (Co) ile %2 (Ba) arasında değişmektedir. Bazı iz element bileşimleri, kondirite göre normalize edilmiş çoklu eser element ve REE dağılım diyagramı üzerinde değerlendirilmiştir (Şekil 9b ve c). Reaksiyon ürünlerine ait iz element içerikleri, pomza ile benzer eğilimler sergilemektedir. Rb, Ba ve P dışındaki tüm elementler bariz zenginleşmeler göstermektedir. Bu durum hidrotermal alterasyon sırasında element hareketliliğini göstermektedir. Bunun aksine reaksiyon ürünlerinin kondirite göre normalize edilmiş (Sun ve Mc Donough, 1989) K, Yb ve Gd içerikleri, başlangıç malzemesinden belirgin şekilde daha yüksektir. Altere olan ürünlerde gözlenen bu zenginleşme artan hidrotermal kil içeriği ile ilişkilendirilmektedir. Nadir toprak ve iz elementlerin başlangıç malzemeye oranla tüketilmesi, alterasyon sırasında hidrotermal minerallerin duraylılığı ile de yakından ilişkilidir. Örneğin, Co ve W gibi elementlerin alterasyon ürünlerinde oldukça yüksek oranlarda tüketilmeye maruz kaldığı görülmektedir. Başlangıç malzemesinde sırasıyla 11 ve 88,7 ppm konsantrasyon değerlerine sahip

olan bu elementler, alterasyon sonucu oluşan ürünlerde sırasıyla ortalama 1,7 ve 0,5 ppm ve altı değerlerine kadar düşmektedir. Alterasyon sonucu oluşan ürünlerde, alterasyon sırasında birincil feldspat ve mafik minerallerin tamamen parçalanması ile alüminosilikatların ve bunlarla bir arada bulunan kil minerallerinin, salınan tüm elementleri yakalayamaması sonucu meydana gelen güçlü tüketimi göstermektedir (Idrus vd., 2009). Ti elementinin, hidrotermal alterasyon ile gerçekleşen değişim sırasında nispeten hareketsiz davranış sergilediği gözlenmiştir. Korelasyon katsayısı,  $r$ , bir numune takımındaki kütle veya hacimdeki herhangi bir değişiklik ile ilişkili olarak bir ögenin başka bir ögeye göre göreceli hareketsizliğinin bir tahminini sağlamaktadır. Seçili Zr, Hf, Al ve Ta elementlerinin Ti'a göre hesaplanan Pearson korelasyon katsayısı 0,4 ile 0,7 arasında değerler sunmakta ve bu elementler hareketsiz kabul edilmektedir. Bununla birlikte, Rb, Sr, Y ve K gibi elementlerin yüksek oranda hareketli olması çoğunlukla Ti'un düşük hareketliliği ile ilişkilendirilmektedir (Idrus vd., 2009). Zr, Hf ve Ta element içeriklerinin başlangıç malzemesine benzer olması ve çok değişmemesi, bu element bolluklarının Ti içeren minerallerle ilişkili olarak geliştiğini göstermektedir.

Alterasyon sonucu oluşan ürünlerin tüm kayac analiz sonuçları ilksel ürüne ait analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Alterasyon sırasında ana element davranışlarını belirleyebilmek için CaO, MgO, K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O'a karşı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı diyagramları çizilmiştir (Şekil 10). SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranında gerçekleşen değişimler meydana gelen alterasyonu ortaya koymaktadır. İlksel bileşimden itibaren gözlenen değişimler meteorik suların sızması ve gömülme diyajenezi ile meydana gelen ortamsal alterasyonlara işaret etmektedir. Tuzlu alkali göllerde yüksek sıcaklık hidrotermal alterasyonu ile gömülme diyajenezinde SiO<sub>2</sub>, alkali ve toprak alkali katyonlarda azalma gözlenmektedir. Bu oran özellikle zeolit oluşumu ile sonuçlanan hidrotermal alterasyonlarda

jeokimyasal yorumlamalarda önemli rol oynamaktadır.

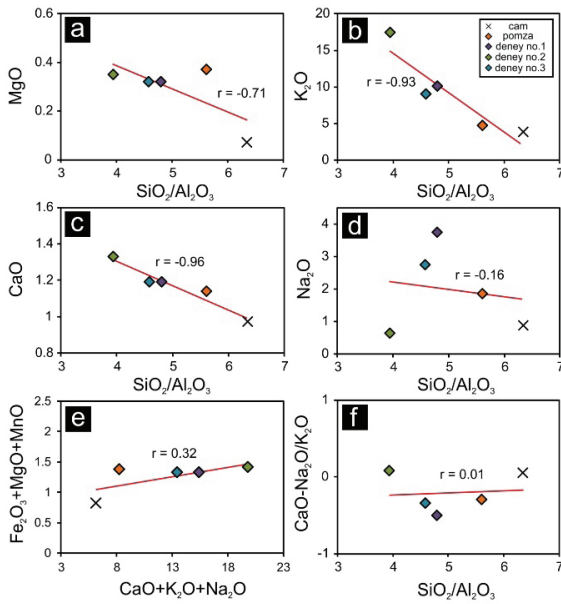
**Çizelge 4.** Başlangıç malzemesi ve deney sonucunda oluşan ürünlerin iz element ve nadir toprak element konsantrasyonları (ppm).

**Table 4.** Trace element and rare earth element concentrations of starting material and reaction products from alteration experiments (ppm).

İz element ve NTE (ppm)	Başlangıç malzemesi	Deney no. 1	Deney no. 2	Deney no. 3
Ba	1044	890	1030	890
Be	2	3	2	3
Co	11.0	1.7	1.8	1.7
Cs	17.1	15.7	10.1	15.7
Ga	11.1	11.3	11.1	11.3
Hf	2.5	2.8	2.8	2.8
Nb	13.1	12.4	12.3	12.4
Rb	208.6	214.7	176.1	214.7
Sn	<1	<1	<1	<1
Sr	158.0	172.6	185.7	172.6
Ta	1.2	1.1	1.1	1.1
Th	21.3	26.1	25.5	26.1
U	7.0	7.7	8.9	7.7
V	13	11	18	11
W	88.7	<0.5	1.1	<0.5
Zr	86.2	89.2	86.8	89.2
Y	9.5	10.5	10.6	10.5
La	31.6	37.2	38.5	37.2
Ce	57.2	60.9	64.4	60.9
Pr	4.67	5.41	5.51	5.41
Nd	14.5	15.9	15.9	15.9
Sm	2.12	1.96	2.29	1.96
Eu	0.35	0.40	0.40	0.40
Gd	1.69	3.35	3.69	3.35
Tb	0.25	0.24	0.25	0.24
Dy	1.41	1.57	1.54	1.57
Ho	0.29	0.32	0.35	0.32
Er	0.90	1.06	1.01	1.06
Tm	0.19	0.17	0.17	0.17
Yb	1.14	1.35	1.29	1.35
Lu	0.20	0.23	0.24	0.23

Bu kapsamda çizilen diyagramlar ilksel MgO içeriğinin altere ürünlere oranla daha fazla olduğunu göstermektedir (Şekil 10a). Buna karşın CaO ve K<sub>2</sub>O içerikleri deneysel çalışmalar sonucu elde edilen altere ürünlerde ilksel ürüne oranla artış göstermektedir (Şekil 10b ve c). Özellikle bu oran deney-2'de daha yüksek oranlarda karşımıza çıkmaktadır. Bu durum kullanılan alkali çözeltinin kristalleşmeye etkisinin bir sonucu olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun aksine Na<sub>2</sub>O oranı deney-2'de azalma gösterirken, deney-1 ve deney-3 ürünlerinde artış göstermektedir. Sadece NaOH alkali çözeltisi kullanılarak

gerçekleştirilen deney-1 ürünlerinde, beklenildiği üzere bu oranda daha fazla artış olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 10d). Bu iki deneysel çalışma ürünlerinde benzer  $K_2O$  artış oranları özellikle meydana gelen ürünlerle örtüşmektedir. Deney ürünlerinde ilksel malzemeye oranla belirgin bir Mg tüketimi gözlenmektedir. K özellikle deney-2 ürünleri kristalleşmesinde kullanılan baskın element olarak belirlenmiştir. Bu durum özellikle ürünlerin X-ışını difraktogramlarında belirlenen kil minerallerinin varlığı ile örtüşmektedir.  $SiO_2/Al_2O_3$  oranında ilksel malzemeden itibaren deneysel ürünlere doğru gözlenen azalma zeolit kristalleşmesi ile açıklanmaktadır.



**Şekil 10. a, b, c ve d)** Deney ürünleri, başlangıç malzemesi ve volkan camına ait tüm kayac analiz sonuçlarından itibaren  $SiO_2/Al_2O_3$  oranına karşı MgO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  ve CaO değerlerini gösteren ana oksit dağılım diyagramları. **e)**  $Fe_2O_3 + MgO + MnO$  değerlerinin  $CaO + K_2O + Na_2O$  bileşimleri ile korelasyonu. **f)**  $CaO - Na_2O / MnO$  değerlerinin  $SiO_2/Al_2O_3$  bileşimleri ile korelasyonu. Kırmızı çizgiler, değişkenler arasındaki korelasyonları göstermektedir.  $r$  ise Pearson korelasyon katsayısıdır.

**Figure 10. a, b, c, and d)** Major oxide distribution diagrams of MgO, CaO,  $Na_2O$  and  $K_2O$  to  $SiO_2/Al_2O_3$

*ratio from whole-rock analysis of reaction products, starting material and volcanic glass. e) Correlation of  $Fe_2O_3 + MgO + MnO$  values with  $CaO + K_2O + Na_2O$  compositions. f) Correlation of  $CaO - Na_2O / MnO$  values with  $SiO_2/Al_2O_3$  compositions. Red lines indicate correlations between variables.  $r$  is the Pearson correlation coefficient.*

Deney ürünleri ve ilksel malzemenin ana element içeriklerinin karşılaştırılması ile Na, K ve Ca'da görülen artışın reaksiyon ürünlerinde belirlenen minerallerin kristalleşmesi ile ilişkili olarak geliştiği sonucuna varılmıştır (Şekil 10e). Volkanik malzemede gerçekleşen elemental mobilizasyon alterasyon sırasında  $SiO_2$ 'de azalmanın varlığı ile gözlenmiştir. Camın hidrotermal alterasyonu ve sonucunda oluşan mordenit, filipsit ve şabazit minerallerinin özellikle  $K^+$  ve  $Ca^{2+}$  iyonlarını hem çözeltiden hem de camdan itibaren alıkoyduğunu göstermektedir.  $Na^+$  iyonu ise özellikle sadece KOH çözeltisinin kullanılmış olduğu deney-2 çalışmasında azalma göstermektedir (Şekil 10d).

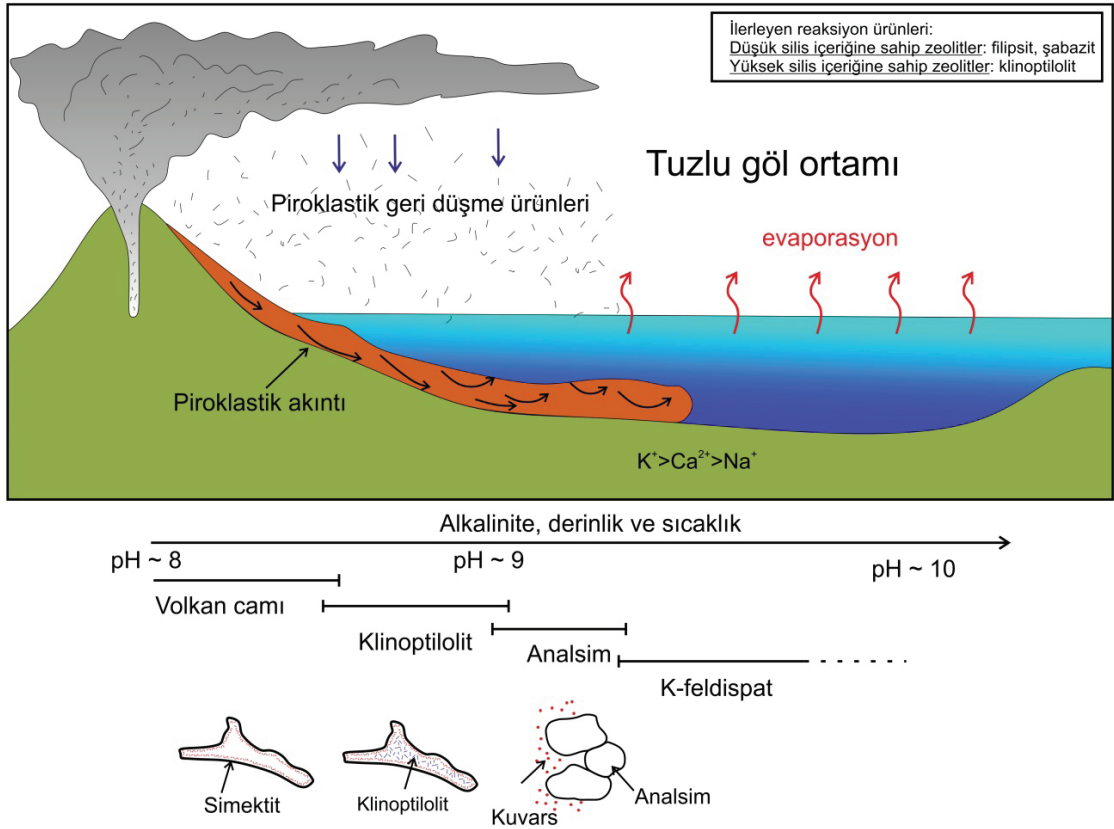
### Zeolit Oluşumunda Etkili Jeolojik Ortam

Hidrotermal koşullar göz önünde bulundurularak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar genellikle kısa sürede, mümkün olan sıcaklıklarda zeolit sentezlemek ve jeolojik ortamlarda doğal zeolit oluşumuna yaklaşımda bulunmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tarz çalışmalarda reaksiyon ürünlerinin karakterini, başlangıç malzemesine ait ilksel kimyasal bileşim ile birlikte çözelti geçirimsizliği, sıcaklık ve çözelti bileşimi (pH) gibi parametreler belirlemektedir (Gottardi, 1989; Ortíz vd., 2011). Ayrıca hidrotermal sistemlerde zeolit oluşumları, altere olan kayacın doğasına ve türüne bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Doğal zeolit oluşumu, hidrotermal alterasyon süreçleri sonucunda camın simektite dönüşmesi ile başlamaktadır. Geniş ölçekli zeolit oluşumunda ise, çoğunlukla yüksek oranlarda volkanik cam parçası,



yüksek geçirimsizlik ve uygun hidrolojik koşullar gerekmektedir. Piroklastik akıntı birimlerinde hidrotermal alterasyon ise yerleşme ve/veya soğuma sırasında ve sonrasında olmak üzere iki süreçte gerçekleşmektedir (Sheppard ve Hay, 2001; Cipera ve Apps, 2001). Bu iki süreç eş zamanlı ve/veya farklı zamanlarda gelişebilmektedir. Bölgede daha önce gerçekleştirilen çalışmalar birimlerin soğuma sırasında ve/veya sonrasında alterasyona uğradığını göstermektedir (Temel ve Gündoğdu, 1996). Yerleşme ve/veya soğuma sırasında gerçekleşen alterasyon tabanda bulunan sedimanter birime göre kuru ve sulu olmak üzere iki ortamda gelişebilmektedir. Kuru ortamlarda gelişen alterasyon akıntı birimi içerisinde

genellikle volkanik camlarda devitrifikasyon ve kil grubu minerallerinin oluşumu şeklinde gözlenmektedir. Karasal ortamda gelişen piroklastik akıntılar herhangi bir su kütlesi ile karşılaştığında akıntının fiziksel karakterinde değişiklik meydana gelmektedir. Bu durum birimlerde hidrotermal alterasyon süreçlerinin gerçekleşmesine ve akıntının karada yerleşen kısımlarından farklı bir akıntı olarak gelişmesine neden olmaktadır. Bir piroklastik akıntı birimi kütleye %10'a kadar su ile etkileşime girdiği zaman orta-düşük sıcaklık (<300 °C) alterasyonu gerçekleşmekte ve muhtemel zeolitlenme süreçleri meydana gelmektedir (Cipera ve Apps, 2001).



**Şekil 11.** Gölsel ortamlarda zeolit minerallerini oluşumunu gösteren şematik çizim (Deer vd., 2004; Cicerali vd., 2020 değiştirilerek alınmıştır).

**Figure 11.** Schematic drawing showing formation of zeolite minerals in lacustrine environments (modified from Deer et al., 2004; Cicerali et al., 2020)

Zeolit minerallerinin büyük bir çoğunluğu düşük alkaliniteye sahip tuzlu göl ortamlarında meydana gelmektedir. Bu ortamlarda genellikle Ca bakımından zengin mineraller oluşmaktadır (Utada, 2001; Deer vd., 2004). Klinoptilolit bu tür ortamlarda en sık zeolit minerali olarak karşımıza çıkmakta ve şabazit, filipsit, eriyonit ve analsim oluşumları ile ilişkili olarak gelişmektedir (Şekil 11). Volkanik cam parçaları, pH değerinin 8,5'ten küçük olduğu çözeltilerde alterasyona karşı oldukça duraylı kalabilmektedir. Klinoptilolitin duraylılık alanında eriyonit, şabazit ve filipsit gibi diğer zeolit mineralleri oluşabilmektedir. Analsim mineralleri genellikle volkanik cam parçalarından ziyade daha önceden kristalleşmiş olan klinoptilolit minerallerinin yerini alarak kristalleşmektedir (Wise, 2013). Gölsel ortamlarda piroklastik kayalardan itibaren zeolit oluşumunu gösteren kinetik model Şekil 11'de gösterilmiştir. Bu model, camın tam olarak çözünmesinin çok hızlı olarak geliştiğini önermektedir. Şabazit, klinoptilolit, filipsit ve eriyonit gibi alkali zeolitlerin çekirdeklenmesi ve kristalleşmesi ile sistemin serbest enerjisi zamanla düşmekte ve yarı kararlı fazların yerini daha kararlı olanlar almaktadır. Sıcaklık veya pH değerlerindeki dönemsel değişiklikler de reaksiyon hızı ve kristalleşmeyi önemli ölçüde etkilemektedir (Wise, 2013; Alderton, 2021).

### **EXTENDED SUMMARY**

*Miocene-Pliocene pyroclastic flow units outcropping in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP; Toprak and Göncüoğlu, 1993) have been the subject of many petrological, geochemical and volcanological studies (Innocenti et al., 1975; Le Pennec et al., 1994; 2005; Mues-Schumacher and Schumacher, 1996; Temel et al., 1998; Viereck-Goette et al., 2010; Aydar et al., 2012; Akin et al., 2019; Akin et al., 2021), while only a few studies were conducted on the basis of alteration and zeolite formation (Temel and Gündoğdu, 1996; Dogan, 2003;*

*Çiflikli, 2020). Previous studies revealed that volcanic activities introduced various explosive and effusive products during the Miocene and Pliocene (Pasquarè, 1968; Temel et al., 1998; Viereck-Goette et al., 2010; Aydar et al., 2012) and fluviolacustrine sediments developed intercalated with volcanic products. This study focused on mineralogical and geochemical variations in the Zelve ignimbrite due to alteration. The Zelve ignimbrite represents one of the oldest (9.12 Ma; Aydar et al., 2012) pyroclastic flow members in the region, locally displaying high alteration characteristics. This study attempted to simulate the hydrothermal alteration characteristics of Zelve ignimbrite in the laboratory environment. The reaction products forming as a result of the experiments were identified by XRD and scanning electron microscope (SEM). Thus, the main aim was to understand the formation of zeolite rich alteration zones through hydrothermal alteration.*

*Mio-Pliocene volcanism, associated with widespread pyroclastic flow deposits in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP), was altered hydrothermally, producing zeolite group (clinoptilolite, erionite, chabazite, phillipsite, analcime), clay minerals (illite, mixed layered illite-smectite) and quartz. Clinoptilolite, erionite, analcime, and quartz associations suggest that hydrothermal alteration occurred at a pH value of 8 and a moderate to low temperature value of approximately 200 °C. In this study, alteration minerals such as smectite, phillipsite, chabazite, and mordenite formed as a result of low-temperature alteration experiments carried out under controlled conditions, and these mineral phases coincide with in situ alteration mineralogy. Alteration mineralogy revealed that the active hydrothermal alteration in the region mostly occurred as a result of the effect of highly alkaline waters. Clays and zeolites represent the dominant alteration mineralogy in both experimental study products and naturally altered products. Major and trace element compositions of altered samples show variations compared to the starting material.*

*The major oxide compositions of reaction products display a similar distribution trend. However, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and CaO increase, whereas other major oxides either decrease or show similar compositions. Trace element concentrations of the reaction products show similar trends to pumice, the starting material. All elements except Rb, Ba and P show significant enrichment. This indicates elemental mobility during hydrothermal alteration. In contrast, the chondrite-normalized (Sun and Mc Donough, 1989) K, Yb and Gd compositions of the reaction products are significantly higher than the starting material. This enrichment observed in altered products is associated with increased hydrothermal clay content.*

*As a result, zeolite formation can be summarized as the dissolution of glass, changes in the concentrations of elements in solution, and finally the precipitation or crystallization of the products from the saturated solution. Under experimental conditions (low temperature and autogenic pressure), phillipsite, analcime, mordenite, and chabazite were obtained from a fallout deposit of the Zelve ignimbrite with a rhyolitic composition using alkaline solutions such as NaOH, KOH, and sodium bicarbonate. Aluminosilicates formed from the solution with high pH ratios through high polymerization. It was observed that alkaline-alkaline earth elements increased among the reaction products compared to the starting material. Minerals such as phillipsite, analcime, and mordenite, which are located in the zeolite stability area for silicic rocks at 150 °C, were synthesized in the laboratory environment. Erionite and clinoptilolite could not be synthesized because the stability zones are mostly represented by low temperature conditions.*

## KATKI BELİRTME

Bu çalışma TÜBİTAK 113Y439 No'lu proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, bu çalışmanın ilk

versiyonu üzerinde yapıcı eleştiri ve katkıları bulunan hakemlere (Selman Aydoğan ve diğer anonim hakemler) ve dergi editörü Erdiç Yiğitbaş'a teşekkür etmektedir.

## ORCID

Lütfiye Akın  <https://orcid.org/0000-0003-2965-3745>

H. Evren Çubukçu  <https://orcid.org/0000-0001-5148-2538>

## KAYNAKLAR / REFERENCES

- Akin, L., Aydar, E., Schmitt, A. K. & Çubukçu, H. E. (2019). Application of zircon typology method to felsic rocks (Cappadocia, Central Anatolia, Turkey): a zircon crystallization temperature perspective. *Turkish Journal of Earth Science*, 28(3), 351–371. <http://doi.org/10.3906/yer-1806-20>
- Akin, L., Aydar, E., Schmitt, A. K., Çubukçu & H. E., Gerdes, A. (2021). Zircon geochronology and O-Hf isotopes of Cappadocian ignimbrites: New insights into continental crustal architecture underneath the Central Anatolian Volcanic Province, Turkey, *Gondwana Research*, 91, 166–187. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2020.12.003>
- Alderton, D. (2021). *Zeolites, Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. Academic Press, 313–325. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00041-2>
- Armbruster, T. & Gunter, M. E. (2001) Crystal Structures of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 1–116.
- Aydar, E., Schmitt, A. K., Çubukçu, H. E., Akin, L., Ersoy, O., Sen, E., Duncan, R.A. & Atici, G. (2012). Correlation of ignimbrites in the central Anatolian volcanic province using zircon and plagioclase ages and zircon compositions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 213–214, 83–97. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2011.11.005>
- Banfield, J.F. & Barker, W. W. (1998). Low-Temperature Alteration in Tuffs from Yucca Mountain, Nevada. *Clays and Clay Minerals*. 46, 27–37. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460104>
- Barrer, R. M. (1948). Synthesis of a zeolitic mineral chabazite-like sorptive properties. *Journal of the Chemical Society*, p.127.

- Barrer, R. M., (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites*. Academic Press. London.
- Bonetto, L., Cambor, M.A., Corma, A. & Pérez-Pariente, J. (1992). Optimization of zeolite- $\beta$  in cracking catalysts influence of crystallite size. *Applied Catalysis A: General*, 82(1), 37–50. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80004-V](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80004-V)
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and Sons, New York, p.77.
- Carbone, M., Emri, S., Dogan, A. U., Steele, Tuncer, M., Pass, H. I. & Baris, Y. I. (2007). A mesothelioma epidemic in Cappadocia: Scientific developments and unexpected social outcomes. *Nature Reviews Cancer*, 7, 147–154. <https://doi.org/10.1038/nrc2068>
- Cicerali, D., Arslan, M., Adioğlu-Yazar, E., Yücel, C., Temizel, İ., Park, S. & Schroeder, P. A. (2020). Mineralogy, chemistry, and genesis of zeolitization in Eocene tuffs from the Bayburt area (NE Turkey): Constraints on alteration processes of acidic pyroclastic deposits. *Journal of African Earth Sciences*, 162, 103690. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.103690>
- Cipera, S. J., Apps, J. A. (2001). Geochemical stability of natural zeolites. In D.L. Bish & D.W. Ming (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications* (pp. 117–161. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Cundy, C. (1998). Microwave Techniques in the Synthesis and Modification of Zeolite Catalysts. A Review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 63, 1699–1723. <https://doi.org/10.1135/cccc19981699>
- Çiflikli, M. (2020). Hydrothermal alteration-related kaolinite/dickite occurrences in ignimbrites: an example from Miocene ignimbrite units in Avanos, Central Turkey. *Arabian Journal of Geoscience*, 13, 1044. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-06021-2>.
- Çiner, A. & Aydar, E. (2019). A Fascinating Gift from Volcanoes: The Fairy Chimneys and Underground Cities of Cappadocia. In C. Kuzucuoğlu, A. Çiner, N. Kazancı, (Eds.), *Landscapes and Landforms of Turkey* (pp.: 535-549). World Geomorphological Landscapes. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-03515-0\\_31](https://doi.org/10.1007/978-3-030-03515-0_31)
- Çiner, A., Aydar, E. & Sarıkaya, M. A. (2015). Volcanism and evolution of the landscapes in Cappadocia. *La Cappadoce Méridionale*, 1–15. <http://dx.doi.org/10.4000/books.ifeagd.3212>
- De Gennaro, M., Langella, A., Cappelletti, P. & Colella, C. (1999). Hydrothermal Conversion of Trachytic Glass to Zeolite. 3. Monocationic Model Glasses. *Clays and Clay Minerals*, 47, 348–357. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470311>
- Deer, R. A., Howie, W. A., Wise, W. S., Zussman, J. (2004). *Rock Forming Minerals, Volume 4B. Framework silicates: Silica Minerals, Feldspatoids and the Zeolites*. 2<sup>nd</sup> edition. The Geological Society, London, 982 pp. <https://doi.org/10.1180/0680831>
- Dogan, A. U. (2003). Zeolite mineralogy and Cappadocian erionite. *Indoor and Built Environment*, 12, 337–342. <https://doi.org/10.1177%2F142032603036408>.
- Font, O., Moreno, N., Diez, S., Querol, X., López-Soler, A., Coca, P. & García Peña, F. (2009). Differential behaviour of combustion and gasification fly ash from Puertollano Power Plants (Spain) for the synthesis of zeolites and silica extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.120>
- Goni S., Pena R. & Guerrero A. (2010). Hydrothermal synthesis of zeolite from coal class F fly ash. *Materials de Construcción*, 60, 51–60. <https://doi.org/10.3989/mc.2010.47808>
- Gottardi, G. (1989). The genesis of zeolites. *European Journal of Mineralogy*, 1(4), 479–488. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/4/0479>
- Göz, E., Kadir, S., Gürel, A. & Eren, M. (2014). Geology, mineralogy, geochemistry, and depositional environment of a Late Miocene/Pliocene fluviolacustrine succession, Cappadocian Volcanic Province, central Anatolia, Turkey. *Turkish Journal of Earth Science*, 23(84), 386–411. <https://doi.org/10.3906/yer-1307-17>.
- Hincapie, B.O., Garces, L. J., Zhang, Q., Sacco, A., Suib, S. L. (2004). Synthesis of mordenite nanocrystals. *Microporous Mesoporous Materials*, 67(1), 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.09.026>
- Hou, J., Yuan, J., Xu, J., Fu, Y. & Meng, C. (2013). Template-free synthesis and characterization of K-phillipsite for use in potassium extraction from seawater. *Particuology*, 11, 786–788. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.partic.2013.02.003>
- Idrus, A., Kolb, J. & Meyer, F. M. (2009). Mineralogy, litho-geochemistry and elemental mass balance of

- the hydrothermal alteration associated with the gold-rich Batu Hijau porphyry copper deposit, Sumbawa Island, Indonesia. *Resource Geology*, 59(3), 215–230. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2009.00092.x>
- Innocenti, F., Mazzuoli, R., Pasquarè, G., Radicati Di Brozolo, F. & Villari, L. (1975). The Neogene calcalkaline volcanism of Central Anatolia: geochronological data on Kayseri—Nigde area. *Geological Magazine*, 112, 349–360. <https://doi.org/10.1017/S0016756800046744>
- Jakobsson, S. P., Moore, J. G. (1986). Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano, Iceland. *GSA Bulletin*, 97(5), 648–659. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1986\)97<648:HMAARA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1986)97<648:HMAARA>2.0.CO;2)
- Kawano, M. & Tomita, K. (1997). Experimental Study on the Formation of Zeolites from Obsidian by Interaction with NaOH and KOH Solutions at 150 and 200 °C. *Clays and Clay Minerals*, 45, 365–377. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450307>
- Kim, J. & Kim, D. H. (2018). Synthesis of faulted CHA-type zeolites with controllable faulting probability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 256, 266–274. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.08.051>
- Kumar V., Nagae M., Matsuda M. & Miyake M. (2009). Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems. *Journal of Environmental Management*, 90, 2507–2514. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.009>
- Le Pennec, J.L., Bourdier, J.-L., Forger, J.-L., Temel, A., Camus, G. & Gourgaud, A. (1994). Neogene ignimbrites of the Nevşehir plateau (Central Turkey): stratigraphy, distribution and source constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 63, 59–87. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(94\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0377-0273(94)90018-3)
- Le Pennec, J. L., Temel, A., Froger, J. L., Sen, S., Gourgaud, A. & Bourdier, J. L. (2005). Stratigraphy and age of the Cappadocia ignimbrites, Turkey: reconciling field constraints with paléontologie, radiochronologic, geochemical and paleomagnetic data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141, 45–64
- Lu, B. W., Yakushi, Y., Oumi, Y., Itabashi, K. & Sano, T. (2006). Control of crystal size of high-silica mordenite by quenching in the course of crystallization process. *Microporous Mesoporous Materials*, 95(1–3), 141–145.
- Morales-Pacheco, P., Domínguez, J., Bucio, L., Alvarez, F., Sedran, U. & Falco, M. (2011). Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. *Catalysis Today*, 166, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.005>
- Mues-Schumacher, U. & Schumacher, R. (1996). Problems of stratigraphic correlation and new K-Ar data for ignimbrites from Cappadocia, Central Turkey. *International Geology Review*, 38, 737–746. <https://doi.org/10.1080/00206819709465357>
- Núñez, V. M. S. & Torres, L. D. B. (2015) Synthesis of zeolitic materials from volcanic ash in presence and absence of cetyltrimethylammonium bromide. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 31(2), 185–193.
- Ortíz, F. A. Q, Valenzuela, J. T. & Reyes, C.A.R. (2011). Zeolitisation of Neogene sedimentary and pyroclastic rocks exposed in Paipa (Boyacá), in the Colombian Andes: simulating their natural formation conditions. *Earth Science Research Journal*, 15(2), 89–100.
- Palčić, A., Subotić, B., Valtchev, V. & Bronić, J. (2013). Nucleation and crystal growth of zeolite A synthesised from hydrogels of different density. *CrystEngComm*, 15, 5784–5791. <https://doi.org/10.1039/C3CE40450A>
- Pasquarè, G. (1968). *Geologie of the Senozoic volcanic area of Central Anatolia*. Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. No. Delince, Menorie Serie, 1968, Roma, VIII, IX, 55–204.
- Pasquarè, G., Poli, S., Vezzoli, L. & Zanchi, A. (1988). Continental arc volcanism and tectonic setting in Central Anatolia, Turkey. *Tectonophysics*, 146, 217–230. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(88\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0040-1951(88)90092-3)
- Querol, X., Umanã, J. C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M. J. & Garcia-Rojo, E. (2001). Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. *Fuel*, 80, 857–865. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00156-3)
- Rani, N., Shrivastava, J. P., Bajpai, R. K. (2012). Near hydrothermal alteration of obsidian glass: Implications for long term performance assessments. *Journal of Geological Society of*

- India, 79, 376–382. <https://doi.org/10.1007/s12594-012-0058-3>
- Saracci, R., Simonato, L., Baris, Y., Artvinli, M. & Skidmore, J. (1982). The age-mortality curve of endemic pleural mesothelioma in Karain, Central Turkey. *British Journal of Cancer*, 45, 147–149. <https://dx.doi.org/10.1038%2Fbjc.1982.19>
- Sheppard, R. A. & Hay, R. L. (2001). Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 261–275. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.8>
- Sherman, J. D. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America*, 96(7), 3471–3478. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3471>
- Sun, S. S. & McDonough, W. F., (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publication*, 42, 313–345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Surdam, R. C. & Sheppard, R. A. (1978). Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. In L. B. Sand, & F. A. Mumpton (Eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (145-174). Pergamon Press, Elmsford, N.Y.
- Temel, A. & Gündoğdu, M. N. (1996). Zeolite occurrences and the erionite-mesothelioma relationship in Cappadocia, central Anatolia, Turkey. *Mineralium Deposita*, 31(6), 539–547. <https://doi.org/10.1007/BF00196134>
- Temel, A., Gündoğdu, M. N., Gourgaud, A. & Le Pennec, J-L. (1998). Ignimbrites of Cappadocia (Central Anatolia, Turkey): petrology and geochemistry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 85(1–4), 447–471. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(98\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00066-3)
- Thien, B. M. J., Kosakowski, G. & Kulik, D. A. (2015). Differential alteration of basaltic lava flows and hyaloclastites in Icelandic hydrothermal systems. *Geothermal Energy*, 3, 11. <https://doi.org/10.1186/s40517-015-0031-7>
- Tomita, K., Yamane, H., Kawano, M. (1993). Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, 41, 655–661. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410603>
- Toprak, V. & Göncüoğlu, M. C. (1993). Tectonic control on the development of the Neogene-Quaternary Central Anatolian Volcanic Province, Turkey. *Geological Journal*, 28, 357–369. <https://doi.org/10.1002/gj.3350280314>
- Trejda, M., Ziolk, M., Millot, Y., Chalupka, K., Che, M. & Dzwigaj, S. (2010). Methanol oxidation on VSiBEA zeolites: influence of V content on the catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 281(1), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.013>
- Utada, M. (2001). Zeolites in Hydrothermally Altered Rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 305–322. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.10>
- Viereck-Goette, L., Lepetit, P., Gürel, A., Ganskow, G., Çopuroğlu, I. & Abratis, M. (2010). Revised volcanostratigraphy of the Upper Miocene to Lower Pliocene Ürgüp Formation, Central Anatolian volcanic province, Turkey. *Geological Society of America*, 464, 85–112. [http://dx.doi.org/10.1130/2010.2464\(05\)](http://dx.doi.org/10.1130/2010.2464(05))
- Wang, L., Yang, W. Y., Xin, C. L., Ling, F. X., Sun, W. F., Fang, X. C. & Yang, R., (2012). Synthesis of nano-zeolite IM-5 by hydrothermal method with the aid of PEG and CTAB. *Materials Letters*, 69, 16–19. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.matlet.2011.11.073>
- Wise, W.S. (2013). Minerals, Zeolites. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, ISBN 9780124095489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02906-7>
- Xue, Z., Ma, J., Zhang, T., Miao, H. & Li, R. (2012). Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite with intracrystalline mesopores. *Materials Letters*, 68, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.019>
- Yao, J., Huang, Y. & Wang, H. (2010). Controlling zeolite structures and morphologies using polymer networks. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44), 9827–9831. <https://doi.org/10.1039/C0JM01003K>
- Zhang, L., van Laak, A.N.C., de Jongh, P.E. & de Jong, K.P., (2009). Synthesis of large mordenite crystals with different aspect ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, 126(1–2), 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.034>
- Zhang, L., Xie, S., Xin, W., Li, X., Liu, S. & Xu, L. (2011). Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. *Materials Research Bulletin*, 46(6), 894–900. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.02.018>