

GULEMAN KROMLU TREMOLİTİ HAKKINDA

Işık KUMBASAR

İ. T. Ü. Maden Fakültesi Mineraloji ve Maden Yatakları Kürsüsü

ÖZET. — Bu çalışmada Guleman kromlu tremolitinin kimyasal bileşimi, optik özellikleri, D.T.A. eğrisi, birim hücre boyutları ve indislenmiş X ışınları difraksiyonu pattern'i verilmiştir.

Kimyasal bileşimi daha çok hornblendinkine yaklaşmaktadır.

$y=1.632$, $z=1.623$, $a=1.615$ hepsinde ± 0.002 , $2V=90^\circ$, $ZAC=33^\circ$ dir. Birim hücre boyutları: $a=9.819 \text{ \AA}$, $b=18.084 \text{ \AA}$, $c=5.200 \text{ \AA}$, $\beta=104^\circ 40'$ $V=893.44 \text{ \AA}^3$. c boyu tremolit ve diğer hornblendlerde rastlanan değerlerden küçüktür. Tremolitinin D.T.A. eğrisinde 830°C de bulunan ekzotermik reaksiyon, kromlu tremolitinin eğrisinde görülmez.

GİRİŞ

Guleman krom yataklarında Soridağ bölgesindeki kromit filonlarında kromlu hornblend görülür (A. Helke, 1962). R. Norin (1940), Türkiye'den kromlu bir amfibolün kimyasal bileşimini ve optik özelliklerini vermiştir. F. Schumacher (1957), «Maden yatakları bilgisinin esasları» isimli kitabında Soridağ krom yataklarındaki adı geçen bu minerali «gulemanit» olarak isimlendirmiş ve bunu % 2.8 Cr_2O_3 içeren yeşil renkte ve aktinota benzer bir hornblend olarak anlatmıştır. P. de Wijkerslooth (1946), G. von Kaaden (1959) ve H. Borchert (1961), Türkiye kromit yataklarının oluşumunu incelerken pnömatolitik evrede oluşan kromlu tremolitlerden bahsederler.

Kromlu tremolit Türkiye kromit yataklarında oldukça yaygın olarak bulunur (M. T.A. Yayın, no. 132). Bu çalışmada sadece Guleman, Soridağ yatağından alınmış olan numune incelenmiştir. Söz konusu mineral ile çeşitli yörelerdeki kromlu tremolit olarak bahsedilen oluşumlar arasında bir ilişki kurulmamıştır.

KİMYASAL BİLEŞİM

İncelenen numune İ.T.Ü. Maden Fakültesi müzesinden temin edilmiştir. Yer yer kromit taneleri içerir. Kimya analizi için gerekli hazırlama şöyle yapılmıştır. Numune önce öğütülmüş ve eilenmiş, -74 mikron büyüklüğünde olanlar atılmış, 0.210-0.149, 0.149-0.105, 0.105-0.074 mm elek arasında kalan kısım numune üzerinde bulunan ince talk tabakasını temizlemek üzere tetrabrom etan (yoğunluk: 2.96) içinde çöktürülmüş, sonra kromitten ayırmak için metilen iyodür (yoğunluk: 3.32) ile yüzdürülmüştür. 0.105-0.074 mm arasında kalan kısım en temiz olarak görülmüş ve bunlar binoküler mikroskop altında bir kez de elle ayıklanmıştır.

Mineralin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1 de verilmiştir. Katyon sayısı 24 (O,OH,F) a göre hesaplanmıştır. $\text{H}_2\text{O}(-)$ adsorbe su olarak kabul edilerek hesaplara katılmamıştır.

Bilindiği gibi monoklinik kalsiyumlu amfiboller, tremolit=hornblend serilerinden oluşurlar ve kimyasal formülleri şöyle ifade edilir: $\text{X}_2 \text{Y}_3 \text{Z}_8 \text{O}_{22} (\text{OH}, \text{O}, \text{F})_2$, burada: $\text{X}=\text{Ca}^{+2}, \text{Na}^{+1}, \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Y}=\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al}^{+3}, \text{Ti}^{+3}, \text{Mn}^{+2}, \text{Cr}^{+3}$, vb. $\text{Z}=\text{Si}^{+4}, \text{Al}^{+3}$ olabilir.

Tablo - 1
Guleman kromlu tremolitinin kimyasal analizi
 (Analiz, Yılmaz Bürküt tarafından yapılmıştır.)

SiO ₂	54.04
TiO ₂	0.88
Al ₂ O ₃	8.54
Fe ₂ O ₃	3.23
FeO	1.24
MnO	15.02
CaO	10.70
Na ₂ O	0.76
K ₂ O	1.29
P ₂ O ₅	0.01
H ₂ O+	2.01
H ₂ O-	0.12
Cr ₂ O ₃	2.97
F	0.02
	100.99
O=F	- 0.02
	100.97

24 (O, OH, F) a göre iyon sayısı:

Si	7.411	} 8.00
Al	0.589	
Al	0.791	} 4.769
Ti	0.091	
Fe ³⁺	0.333	
Mg	3.070	
Fe ²⁺	0.142	
Mn	0.019	
Cr	0.322	
Na	0.185	} 1.983
Ca	1.572	
K	0.226	
OH	1.837	} 1.846
F	0.009	
100 Mg : (Mg+Fe ²⁺ +Fe ³⁺ +Mn)=91.47		

Uç mineraller arasında çeşitli katı eriyik serileri vardır. Bundan dolayı kimyasal formüller oldukça değişkendir, içerdikleri bileşenlere göre fiziksel özellikler de değişir.

Guleman kromlu tremolitinin kimyasal analiz sonuçları tremolitinkilerle karşılaştırılırsa Al³⁺ ün fazla olduğu, buna karşı Mg²⁺ nin azaldığı görülür. 6 koordinatlı Mg²⁺ yeri Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ti³⁺ ile doldurulmaktadır. Ayrıca Na ve K miktarı tremolit için beklenenden biraz fazladır. Formüldeki (Na+K) ve [Al]⁴ atomlarının sayısına göre incelenen mineral hornblend grubu içine düşmekle beraber tremolit sınırına çok yakındır. Gene formüldeki ([Al]⁶+Fe³⁺+Ti) ve [Al]⁴ atomlarının sayısına göre de, Guleman kromlu tremoliti hornblend-tremolit arasına düşer. Edenit ve pargasitte ise, (Na, K) ve [Al]⁴ miktarı fazla, Si miktarı daha azdır.

OPTİK ÖZELLİKLER

Guleman kromlu tremoliti açık yeşil renklidir. Polarizan mikroskop altında ise çok açık yeşilimsi renk gösterir ve çok hafif pleokroitir. γ : Çok açık kremimsi, α : Çok açık yeşilimsi, γ - α renkleri ikinci mertebenin başındadır. Saptanan optik özellikler Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo - 2

Guleman kromlu tremolitinin optik özellikleri

γ : 1.632	\pm 0.002
β : 1.623	\pm 0.002
α : 1.615	\pm 0.002
ZAC : 33°	\pm 1°
$2V_{ölç.}$: 90°	
$r < V$	
I(+)	

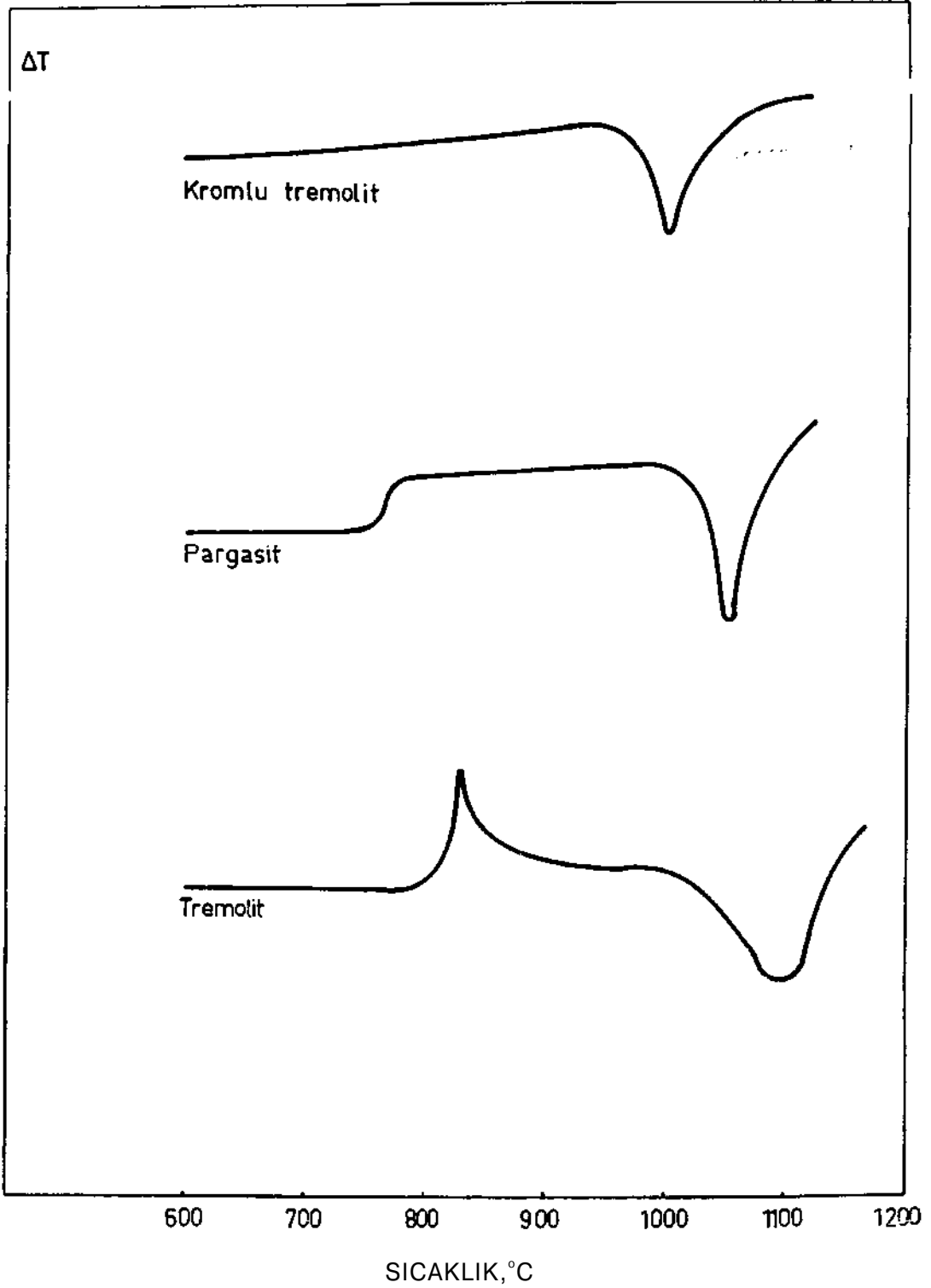
Kırılma indisleri standart yağlar yardımıyla Abbe refraktometresi ile ölçülmüştür. Ölçmeler sırasında sarı ışık kullanılmıştır. $2V$ açısı universal stage ile ölçülmüştür. Tablo 2 de görüldüğü gibi Guleman kromlu tremolitinin sönme açısı amfibollerde rastlanan değerlere göre büyüktür. Tremolitin sönme açısı 15-20°dir.

DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ

Guleman kromlu tremolitinin D.T.A. analizi hava içinde ve 1 atm basınç altında, oda sıcaklığından 1350°C ye kadar ısıtılmak suretiyle yapılmıştır. Termoeleman Pt-Pt/Rh dur. Elde edilen grafik Şekil 1 de gösterilmiştir.

1005°C de endotermik bir reaksiyon vardır. Bu reaksiyon mineralin ayrıştığını ve rekristalize olduğunu gösterir. Bu sıcaklıktan hemen sonra alınan numunenin X ışınları difraksiyonu grafiklerinde kromlu tremolite ait piklere rastlanmamış, bunun yerine plajiyoklaz ve ojitik piroksen pikleri görülmüştür. Karışık bir kimyasal bileşime sahip olan hornblendin 1100°C deki ayrışmasından poliojit, plajiyoklaz, hematit ve su meydana gelir (Wittels). Pargasit ve hastingsit gibi Ca ve Al lu amfibollerde de aynı ürünler oluşur. Buerger, «silikatlarda Si yerine Al geçtiği halde, o silikatın ayrışma derecesinin yükseleceğini» söyler. Guleman kromlu tremolitinde ayrışma sıcaklığı 1000°C civarındadır, bu da yapıda 4 koordinatlı Al un fazla olmadığını kanıtlar.

Şekil 1 de tremolit ve pargasite ait D.T.A. eğrileri görülmektedir. Tremolitte 830°C de ekzotermik bir reaksiyon vardır ki, buna kromlu tremolitin eğrisinde rastlanmaz. Bu pikin hemen tersinir olan polimorfik bir tranzisyona ait olduğu ileri sürülür (Wittels, 1951), çünkü tremolitin yüksek sıcaklık polimorfu yoktur. Tremolit 1000-1100°C de rekristalize olarak monoklinik piroksene dönüşür. % 11 oranında Al_2O_3 içeren pargasitte 750°C deki asimetric ekzotermik reaksiyona Guleman kromlu tremolitinde rastlanmaz. Kromlu tremolitin eğrisinde 250°C den itibaren sürekli ve yavaş bir yükselme görülür. Bu yükselmenin ısınma sırasında Fe^{+2} nin oksitlenmesinden ileri gelmiş olması muhtemeldir.



Şek. 1 - Guleman kromlu tremolitine (bu çalışma), tremolite (Wittels) ve pargasite (Wittels) ait D.T.A. eğrileri.

DeneySEL veriler: X ışınları toz difraksiyonu verileri Philips difraktometresi ile toplanmış Cu/Ni radyasyonu kullanılmıştır. «Scanning» hızı: $1/2^\circ$ 20/dak, «divergence and scatter slit» leri 1° dir.

Doğal renksiz a-kuvars iç standart olarak kullanılmıştır. Toz haline getirilen numune a-kuvars ile beraber alüminyum kaset içine ve ayrıca çok az miktarda olmak üzere cam lamel üzerinde aseton ile karıştırılarak monte edilmiştir. Her iki şekilde hazırlanan numune aynı koşullar altında üçer defa X ışınları difraktometresi ile $20=9^\circ-65^\circ$ arasında koşulmuş ve pattern'ler arasında dikkate değer bir fark görülmemiştir. Her pikin merkezi, yüksekliğinin $3/4$ ünde okunmuştur. Her üç pattern'de ölçülen 20 değerleri arasındaki fark $+0.02^\circ$ kadardır. Refleksiyonların bir kısmı A.S.T.M. 13-437 numaralı kartta verilen değerlere göre indislenmiştir. Birim hücre boyutları a, b, c, P ve hücre hacmi aşağıda belirtilen düzlemlerden gelen refleksiyonların 20 açılardan hesaplanmıştır.

$$2\theta : 020, 110, 200, 040, 220, 240, 310, \bar{1}51, 330, 231, 157, \bar{1}12, 350, 261, 202, 510, 210, \bar{1}, 511, 103, 45\bar{3}.$$

Bulunan birim hücre değerleri en küçük kareler metodu ile hassaslaştırılmıştır. Muhtemel d değerleri hesaplanmış ve bazı refleksiyonların indisleri bulunmuştur. Bu hesaplar IBM 1620 bilgi sayarı ile yapılmış ve bu amaç için gerekli program Nahit Kumbasar tarafından hazırlanmıştır.

Guleman kromlu tremoliti için bulunan birim hücre boyutları şöyledir:

$$\begin{aligned} a &= 9.819 \text{ \AA}^\circ \\ b &= 18.084 \text{ \AA}^\circ \\ c &= 5.200 \text{ \AA}^\circ \\ \beta &= 104^\circ 40' \\ V &= 893.44 \text{ \AA}^{\circ 3} \end{aligned} \quad \begin{aligned} \text{Uzay grubu} &= C2/m \\ Z &= 2 \\ \text{Hesaplanan yoğunluk} &= 3.079 \text{ gr/cm}^3 \end{aligned}$$

Guleman kromlu tremolite ait X ışınları difraksiyonu verileri Tablo 3 te verilmiştir.

Monoklinik amfibollerin C2/m simetrisine sahip kristal yapılarında bilindiği gibi M_1 , M_2 , M_3 oktaedral yerlerde Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Ti^{+3} ve Mn^{+2} bulunur. Bu yerler Na^{+1} , Ca^{+2} , K^{+1} gibi atomlar için çok küçüktür. M_4 yeri 6-8 koordinatlı olup, Ca^{+2} , Na^{+1} gibi büyük veya Mn^{+2} , Fe^{+2} gibi daha küçük katyonlar tarafından işgal edilir, fakat K^{+1} için küçüktür. Çok az miktarda Mg^{+2} da M_4 te bulunabilir. A yeri boş olur veya Na^{+1} , K^{+1} ile doldurulur. T_1 ve T_2 tetraedral yerlerde genellikle Si^{+4} ve Al^{+3} bulunur. Tremolitte M_1 , M_2 , M_3 oktaedral yerleri Mg^{+2} ile M_4 Ca^{+2} ile T_1 , T_2 Si^{+4} ile doldurulur, A ise boştur.

Birim hücre boylarının değerleri bir dereceye kadar iyonik substitüsyona, yani daha büyük veya daha küçük iyonlarla meydana gelen ramplasmanların miktarına bağlıdır. Oktaedral yerdeki Mg^{+2} -yerine daha büyük olan Fe^{+2} nin geçmesi b boyunda bir büyümeye, daha küçük olan Al^{+3} veya Fe^{+3} ün geçmesi ise küçülmeye yol açar.

Guleman kromlu tremoliti için bulunan birim hücre değerleri tremolit, flortremolit, pargasit ve edenitinkilerle karşılaştırılırsa (Tablo 4), b boyunda küçük bir artma, a boyunda ise küçülme görülür.

b deki küçük artış, oktaedral yerdeki bir miktar Mg^{+2} yerine Fe^{+2} nin geçmesi ile olabilir, c boyundaki küçülmeyi ise yorumlamak güçtür, c boyundaki değişimler Colville'e göre M_1 ve M_3 teki katyonların büyüklüğüne ve tetraedral yerdeki Al^{+3} ün miktarına bağlıdır. Kimyasal analiz sonuçlarından görüleceği gibi tetraedral durumda az miktarda Al^{+3} bulunmaktadır ki, bu da c bo-

Tablo - 3
Guleman kromlu tremolitine ait X ışınları difraksiyonu verileri
($\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni filtreli)

<i>I</i> gözlenen	<i>d</i> gözlenen	<i>d</i> hesaplanmış	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> gözlenen	<i>d</i> gözlenen	<i>d</i> hesaplanmış	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
14	9.988	9.042	0	2	0	5	1.864	{ 1.864 1.865	1 4	9 6	1 0
100	8.409	8.409	1	1	0	7	1.814	1.812	5	3	0
10	5.085	{ 5.090 5.031	1 0	3 0	0 1	4	1.685	{ 1.677 1.677	0 2	0 8	3 2
8	4.906	4.820	1	1	1	17	1.647	1.647	2	10	1
10	4.758	4.749	2	0	0	7	1.637	{ 1.637 1.638	4 5	8 1	0 1
15	4.506	4.521	0	4	0	6	1.617	{ 1.616 1.618 1.614 1.611 1.610	0 5 1 2 1	3 2 4 4 8	3 1 3 3 2
23	4.203	4.205	2	2	0	12	1.587	{ 1.587 1.585 1.584 1.583 1.590	5 3 1 6 1	3 5 0 0 9	1 2 3 0 1
8	3.880	3.849	1	3	1	6	1.512	{ 1.511 1.514 1.509 1.507	1 3 5 2	9 5 6 8	2 3 2 2
18	3.377	{ 3.380 3.363	1 0	5 4	0 1	13	1.503	{ 1.504 1.504 1.499 1.507	6 3 1 2	2 9 6 8	2 2 3 2
30	3.270	3.275	2	4	0	4	1.469	{ 1.469 1.468 1.465 1.465	2 0 0 2	0 10 6 10	3 2 3 2
100	3.124	3.119	3	1	0	6	1.457	{ 1.457 1.459 1.454 1.460	3 3 5 4	7 6 8 4	2 3 0 2
18	2.936	2.931	1	5	1	30	1.439	{ 1.439 1.440 1.436 1.436	4 4 1 6	10 5 7 6	0 3 3 1
35	2.805	2.803	3	3	0						
13	2.735	2.746	2	3	1						
28	2.704	2.695	1	5	1						
12	2.588	2.574	1	1	2						
13	2.536	{ 2.515 2.500	0 2	0 0	2 2						
4	2.411	2.387	1	3	2						
12	2.381	{ 2.382 2.375	3 4	5 0	0 0						
17	2.339	2.332	3	5	1						
14	2.325	2.315	4	2	1						
8	2.299	{ 2.298 2.297	0 4	7 2	0 0						
5	2.280	2.274	1	1	2						
18	2.159	{ 2.156 2.177	2 1	6 7	1 1						
9	2.040	{ 2.041 2.062	2 0	8 8	0 1						
12	2.014	2.021	2	0	2						
5	2.003	{ 2.002 2.010	3 3	7 5	0 1						
4	1.961	{ 1.966 1.968	2 1	8 9	1 0						
12	1.893	1.889	5	1	0						

yunu büyütme yönünde bir etki yapar. Colville ve diğerlerine göre MJ ve M₃ teki Mg⁺² yerine tamamen daha büyük olan Fe⁺² geçtiği zaman c boyundaki büyüme 0.05 Å° olmaktadır. Guleman kromlu tremolite M₁ ve M₃ te Mg⁺², Fe⁺², Al⁺³, Cr⁺³, Fe⁺³ bulunur. Fe⁺² az, Al⁺³, Cr⁺³, Fe⁺³ miktarlarının toplamı ise fazladır. Al⁺³, Cr⁺³, Fe⁺⁴ atomlarının yarıçapları Mg⁺² ninkinden daha küçüktür. Bu bakımdan c boyunda bir kısalma beklenebilir.

Tablo - 4

Bazı Ca lu amfibollere ait birim hücre boyutları

	a, Å°	b, Å°	c, Å°	β	V, Å° ³
Kromlu tremolit (bu çalışıma)	9.819	18.084	5.200	104°40'	893.44
Tremolit Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ J. Papike ve diğerleri	9.818	18.047	5.275	104°39'	904.2
Flortremolit Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ Cameron & Gibbs	9.787	18.004	5.263	104°26'	898.1
Edenit NaCa ₂ Mg ₅ Si ₇ AlO ₂₂ (OH) ₂ Colville ve diğerleri	9.853	18.005	5.236	104°24'	899.8
Pargasit NaCa ₂ Mg ₄ AlSi ₂ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂ Colville ve diğerleri	9.906	17.986	5.265	105°18'	904.7

Bundan başka, F miktarının artması ile birim hücre boyutlarında bir küçülme olduğu saptanmıştır (M. Cameron & G.V.Gibbs). Numunemizde çok az olan F un c boyuna herhangi bir etkisi olacağı düşünülemez.

Tablo 4 teki değerler daha çok uç minerallere aittir. Aralarındaki katı eriyiklerde substitüsyonların birim hücre boylarına etkisi, substitüsyonların çeşitli oluşu ve bunların yapı içinde çeşitli şekillerde yer almalarından dolayı tamamen açık değildir. Bu bakımdan doğal amfiboller için bir genelleme yapmak zordur.

Yayına verildiği tarih, 18 nisan 1974

BİBLİYOGRAFYA

- BUERGER, M.J. (1948): The role of temperature in mineralogy. *The American Mineralogist*, vol. 33, pp. 101-121.
- BORCHERT, H. (1961): Türkiye krom cevheri yataklarında yapılan etütlerden öğrendiklerimiz. *M.T.A. Derg.*, no. 56, Ankara.
- CAMERON, M. & GIBBS, G.V. (1973): The crystal structure and bonding of fluor-tremolite. *Am. Mineral.*, vol. 58, pp. 879-888.
- COLVILLE, P.A.; ERNST, W.G. & GILBERT, M.C. (1966): Relationship between celi parameters and Chemical compositions of monoclinic amphiboles. *Am. Mineral.*, vol. 51, p. 1727.

- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1963): Rock-forming minerals, vol. 2, *Longmans*.
- ENGİN, T. & ANCOTT, J.W (1971): A microprobe study of chromites from the Andızlık-Zımparalık area Southvest Turkey. *Min. Mag.*, 38, pp. 76-82.
- ERNST, W.G. (1968): Amphiboles. *Springer Verlag*.
- HELKE, A. (1962): The metallogeny of the chromite deposits of the Guleman District, Turkey. *Econ.Geol.*, vol. 57, no. 6, p. 954.
- KAADEN, G.v.d. (1959): Güneybatı Türkiye'de peridotit kitleleri içinde zuhur eden kromitlerin kompozisyonu. *M.T.A. Derg.*' no. 52, Ankara.
- KLEIN, C. (1964): Cumingtonite-grunerite series: a Chemical, Optical and X-ray study. *Am Mineral.*, vol. 49, 963-982.
- M.T.A. (1966): Türkiye krom yatakları. *M.T.A. Yayınl*, no. 132, Ankara.
- NORIN, R. (1940): Notes on a chrome amphibole from Turkey. *Geol.Förd.Förh.* Stockholm, vol. 62, p. 98.
- PAPIKE, J. J. ; ROSS, M. & CLARK, J.R. (1969): Crystal-chemical characterization of clinoamphiboles based on five new structure refinements. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 2, 117-136.
- RAYCHAUDHI, B. (1964): Relation of atomic constitution to lattice parameters in some hornblendes from the Black Hills, South Dakota. *Am. Mineral*, vol. 49, p. 198.
- SCHUMACHER, F. (1957): Maden yatakları bilgisinin esasları, *İ.T.Ü.Maden Fakültesi*, İstanbul.
- WIJKERSLOOTH, P. de (1946): Anadolu krom cevherlerinin istihalesi ve bunların magmatik oluşlarla ilgisi. *M.T.A. Yayınl*, no. B. 10, Ankara.
- WITTELS, M. (1951): Structural transformations in amphiboles at elevated temperatures. *Am. Mineral*, v. 36, p. 851.;
- (1952): Structural disintegration of some amphiboles. *Am. Mineral*, vol. 37, p. 28.