

Silisyum'un Jeokimyası ve Silisli Oluşukların Kökeni İçin Yeni Görüşler

ALİ UYGUN Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara

GİRİŞ

Silisyum gerek kabuk, gerekse mantonun egemen elementlerinden birisidir. Oysa jeolojik ortamlar gözönüne alınacak olursa, silisin gerek denizde, gerekse tatlı suda oldukça az oranda bulunduğu göze çarpar. Kumtaşı, şeyl gibi kırıntılı kayalar bir kenara bırakılacak olursa, silisli çökellerin karbonatlara oranla çok az olduğu görülmüştür. Çört, porselanit, tripolit v.b. silisli oluşuklar az gözlenmekle birlikte, oluşum yönünden kesin olarak açıklanamamış, kökenlerinin biyojen veya anorganik olduğu uzun yıllardan beri tartışılmıştır. Son yıllarda gelişen araştırmalarla bu tür oluşukların kökeni için ortaya yeni olasılıklar atılmıştır.

SİLİSYUM'UN JEOKİMYASI

Çökeltme ortamları için silisin söz konusu olabilecek çeşitlenmeleri α -kuvars, kalsedon ve opal'dır. Tridimit, sözevit ve kristobalit gibi mineraller daha çok yüksek basınç ve sıcaklık kesimleri için ilginç olabilirler. Bununla birlikte röntgen difraksiyonda kristobalit refleksleri biyojen opalde, özellikle diatomitlerde sık sık izlenebilir. Kristobalit ayrıca opalden kripto-kristalen kuvarsa geçişte de bulunabilir (Bramlette, 1946, Ernst ve Calvert, 1969).

Silisyum elementinin çeşitli kayalarda dağılımı Turekian ve Wedepohl' (1961) a göre şöyledir:

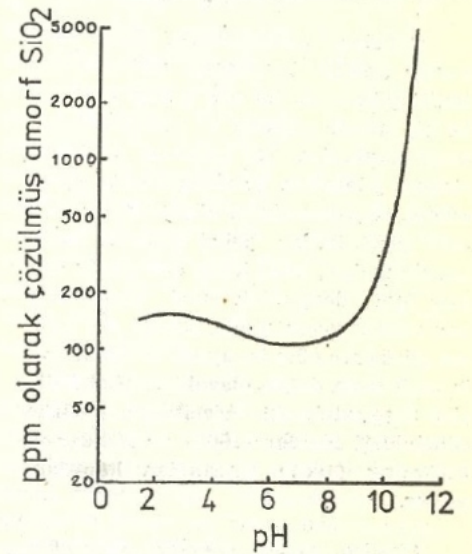
Ultrabaziklerde	% 20.5
Bazaltik kayalarda	% 23.0
Granitik kayalarda	% 31-35
Siyenitik kayalarda	% 29.0
Şeyllerde	% 7.3
Kumtaşlarında	% 36.8
Karbonatlarda	% 2.4
Okyanus kilinde	% 25.0

Denizel ve karasal ortamlarda silisyum'un dağılımında farklı değerler göze çarpar. Deniz suyunda ortalama 6 ppm'e karşı tatlı sularda ortalama 13 ppm erimiş SiO_2 bulunur (Livingstone, 1963). Ancak karalar için bu ortalama değer düşük olmakla birlikte tatlı sular erimiş silis yönünden yersel olarak yüksek değerler de gösterebilirler.

Denizel ortamda silis oranını denetleyen en büyük etken kuşkusuz ki, diyatome, silikoflagellat, sünger, radyolar ya gibi opalden iskelet yapan organizmalarlardır. Bir diğer etken de kil minerallerinin sürekli SiO_2 alıp vermeleridir (Mackenzie v.d. 1967). Gregor (1968), Harris (1966) in verdiği değerleri düzelterek yılda 400 milyon tonu kıtasal akışım, 200 milyon tonu da denizaltı volkanizması yoluyla 600 milyon ton SiO_2 in okyanus suyuna katıldığını, bunun kısmen pelajik organizmalarca kullanıldığını ve kısmen de organik çamurlarla birlikte çöktüğünü açıklar.

Öte yandan zemin ve yeraltı suları bağıl olarak yüksek silis içeren ilginç ortamlar oluşturabilirler. Ayrıca çökeltilerin gözenek suları da üzerlerindeki su dikmesinden 4 kat fazla silis miktarları gösterebilirler.

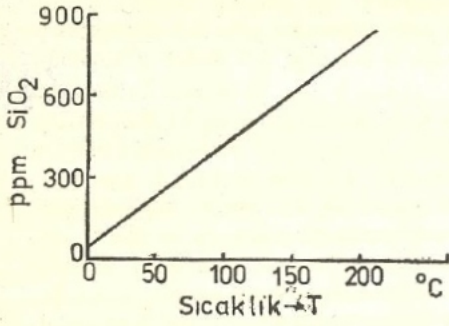
Silisyum'un sudaki teorik erirliği oldukça yüksektir. Denetleyici en önemli etkenler pH ve sıcaklıktır. Alexander v.d. (1954), Krauskopf (1956), Okamoto v.d. (1957) den derlenmiş şekil 1 ve 2 bu ilişkileri gösterirler. Duraylı olmayan formların erirliği, duraylı formlara göre oldukça yüksektir. 25°C da erimiş 120-140 ppm dolayındaki amorf silise karşı, kuvarsin erirliği 6-14 ppm arasındadır. pH a bağıl olarak SiO_2 in erirliği 0-9 arası fazla değişmemekle birlikte pH 9 un üzerinde H_4SiO_4 ün iyonlaş-



Şekil: 1: pH-değerinin amorf silisin çözünürlüğüne etkisi.

ması yüzünden birden artmakta, pH 11 de 30-50 katına ulaşmaktadır.

Silisyum doygunluk sınırının altında gerçek çözeltide bulunur, bunun üzerinde ise kolloidal şekle geçer. Ters yönde aşırı doygun çözeltilerden sıcaklık veya pH ın düşmesi ile silis jeli açığa çıkabilir. Bu biçimde kuvarsin da kristallenmesi teorik yönden olası olmakla birlikte, bu tepkimenin çok yavaş yürütülmesi sonucu güncel ve fosil çökeltilerde senjenetik kuvarsa rastlanmaz. Bu yüzden silisin doygunluk sınırı ötesindeki derişimlerde çözeltide kalabilmesi, diyajenez sonucu oluşacak silisli oluşukların kökenine ışık tutar (Degens, 1968).



Sekil 2: Amorf silisin sıcaklığa bağlı olarak çözünürlüğü.

ÇÖKELME ORTAMLARINDA SİLİSYUM VE SİLİSLİ OLUŞUKLAR

Çökeltme ortamlarında silisin devri Siever (1957) tarafından özetlenmiştir. Silisli çökeltilerde iki ana gurup ayrılabilir ki, bunlar organik ve anorganik kökenli olanlardır. İki gurubun arasında oluşum yönünden genelleştirilmiş ayırım etkeni, organizmaların düşük doygunlukta çözeltiye silisi çekerek kavkı kapabilmeleri, buna karşın anorganik oluşum için doygunluk ötesi çözeltilerin var olması gerektiğidir. Ancak son gelişen görüşlere göre bu ayırım etkenini kaldırmak daha doğru olacaktır; çünkü düşük doygunlukta çözeltiye silisin çökebildiği Harder (1965) ve Harder ve Flehming (1967) tarafından kanıtlanmıştır.

Biyogen silisli çökeltiler diatomlar, radyolaryalar ve sünger spiküllü gibi amorf silisden yapılmış organizma kavkularının öldükten sonra yığılması ile oluşmuştur. Sudaki düşük derişime karşın canlı kavkularının çözülmemesi kavkı içindeki karmaşık organik bileşiklere bağlanmaktadır. Ayrıca sudaki çeşitli katyonların varlığı çözülme için büyük bir etkindir (Lewin, 1961). Silis kavkulu organizmaların fazlaca gelişmeleri magmatizma ile de ilgilidir. Pek çok diatomların volkanik kayalarla ardışıklı bulunması, radyolaritlerin ofiyolit kuşaklarını sürekli izlemesi bu bağıntıyı ortaya koyar. Burada geçerli olan görüş suda erimmiş silisin volkanizmanın etkinliği ile arttığı ve kavkuların yüksek doygunluktan ötürü ölüm sonrasında da çözülmeden dibe çöktüğüdür.

Organik silisli oluşukların tanımları ve tanımlanmaları oldukça kolaydır. Buna karşın aynı deyim anorganik kökenliler için söylenemez; çünkü başta

çört olmak üzere bu tür oluşukların kökeni tartışmalıdır. Bu nedenle çeşitli adlarla anılan silisli oluşukların Füchtbauer ve Müller'e (1970) göre kısa bir tanımlamalarını yapmak yerinde olacaktır.

Diyatomit (diatomaceous chert, diatomite; Diatomit, Kieselgur) Diyatomelelerden yapılmış, sert, gözeneksiz kayaç. (Diyatomit, teknolojik anlamda gevşek, yüksek gözenekli kayaçlar için de kullanılır.)

Radyolarit (radiolarian chert, radiolarite; radiolarit): Radyolaryalardan yapılmış, sert, gözeneksiz kayaç.

Spikülit (spiculite, spicular chert; spiculit): Sünger spiküllerinden oluşan, sert gözeneksiz kayaç.

Tripolit (tripoli; Tripel): Anorganik kökenli, kuvars pelitlerden oluşan, hafif, sonradan yüksek gözeneklilik kazanmış kayaç.

Porselanit (porcellanite; Porzellanit): Fazla gözenekli, porselen görüntülü, organik veya anorganik kökenli, az sert kayaç.

Gayzerit (geyserite; geysirite): Kaynak sularından açığa çıkan silisden oluşan gevşek veya sert, gözenekli kayaç.

Novakülit (novaculite, novaculit): Az karasal gerecin ulaştığı bir şelfte başta radyolaryalar gibi pelajik organizmaların yığılmasıyla oluşmuş, diyezenez sonrası biyojen yapıyı yitirmiş, çok küçük kuvars taneceklerinden oluşan, sert, tabakalı bir çört. (A.B. Devletleri'nde Arkansas ve Ceballos novakülitleri).

Jaspilit, İtabirit, Takonit (Jaspilite, itabirite taconit; Jaspilit, Itabirit, Taconit). Prekambriyen formasyonlarında, demir veya mangan cevherleri ile oluşan ardışıklı çörtlü kayaçlar.

Çört (chert, Hornstein): (dar anlamda) Tabakalı veya yumrulu, çok sert, gözeneksiz, organik bir yapının mikroskopik olarak da gözlenmediği kayaç.

Çört (chert, Hornstein): (geniş anlamda) Çok sert, gözeneksiz, organik veya anorganik kökenli kayaç. (Radyolarit, diyatomit, spikülit de bu kavramın kapsamındadır.)

Çakmaktaşı (flint, Feuerstein): Özellikle Üst Kretase'nin yumrulu çörtleri verilen ad.

ÇÖRT OLUŞUMU

Kesin tanımlamaları yapılan silisli oluşuklar bir kenara ayrılırsa, ortada yalnız dar anlamdaki çört kavramının kaldığı görülecektir. Klâsik olarak çörtün oluşumu için şu görüşler ileri sürülmüştür:

Organizmaların ölümü sonucu kavkıdaki silis eriyiğe geçerek diyajenez sırası hareketlenmekte, bir iyon çözeltisi şeklinde kayaç içinde dolaşarak düşük erirlik noktalarında kuvars olarak kristallenmektedir (Bramlette, 1946). Çörtlerin özellikle denizel karbonat kayalarında gelişmiş olması, kalsit ve kuvarsın pH ve sıcaklık koşullarına göre ters olarak çözülme ve kristallenme göstermeleri bu görüşü tamamlayıcı gerçeklerdir. Bu durumda sıcaklığın yükselimi kuvarsın çözülüp kalsitin çökmesine, sıcaklığın düşmesi ise ters yönlü bir olaya yol açacaktır. Dolayısı ile bir kayaçta çeşitli jeolojik devirler boyunca değişik kuvars ve kalsit nesilleri oluşabilir. Ayrıca yüksek pH-lı gözenek akışkanları da silisi çözümlenerek kayaç içinde yer değiştirmeye uğratabilirler. Düşük pH noktalarında ise yeniden çökeltme gerçekleşebilir. Ayrıca kireçtaşlarında çörtle dolmuş çatlaklar, yumruların düzensiz şekilleri, yumruların karbonatlı kayaç artıkları, silisleşmiş fosiller bu yönde doğrulayıcı gözlemlerdir.

Organik kökenli silisin çörte dönüşümü (opal → kuvars) özellikle Amerika'da Kaliforniya'nın Monterey Formasyonu'nda izlenmiştir. Miyosen yaşlı formasyonun tavanında diyatomit, ortalarında porselanit kristobalit yapılı, tabanında da kriptomakristal kuvarşlı çört yer almaktadır. Ernst ve Calvert' (1969) in deneylerine göre porselanitin çörte dönüşmesi için 20°C sıcaklıkta, 180, 50°C de ise 4.5 milyon yıl gereklidir. Dolayısı ile Mesozoyik öncesi çörtlerinin organik opal'den doğrudan diyajenez sonucu oluşabileceği açıktır. Monterey Formasyonu için bu tam geçerli olmasa bile yine dipte sıcaklık ve basınç yüksekliği çörtleşmeye elverişli ortam hazırlamıştır. Burada çörtleşme büyük oranda düşey kanallar boyunca bazik eriyiklerin dolaşımına bağlanmaktadır.

Yumrulu çörtler için genel görüş silisin organizma kavkularından çıkarak bir tür ornatma sonucu karbonatların içine sokulmuş olduğudur. Bir diğer olasılık da silisin epifenetik olarak volkanizma veya termal sularla ortama geti-

rilmiş olduğudur. Bu belki de çöرتün ana kayaca oranının yüksek olduğu ve tabaka biçiminde bulunduğu zamanlar daha geçerlidir. Tabakalı çörtlerin bir yandan da radyolarit, spikülit gibi biyöjen kayalardan diyajenez sonrası ilkel özelliklerini yitirerek oluştuklarını söylemek de gereklidir. Buna en iyi örnek biyöjen tortul özelliği kanıtlanmış olan Arkansas Novakülit'i'dir (Park ve Cronas, 1969).

Burada üzerinde durulması gereken bir nokta da Prekambriyen formasyonlarının itabirit, jaspilit ve takonit gibi kayalardır. Bu devir denizlerinde silisin organik bünyede bulunduğu söyleyemez. Dolayısı ile Prekambriyen denizlerinde SiO₂ -derişimi ve silis çökmesi olasılığı daha yüksekti. Bugün için geçerli görüş itabiritlerin anorganik yolla çözteldiki silisten gel-gitli sığ sularda çökelmiş olduğudur. Ayrıca pH değerlerinin de atmosferdeki CO₂ yüzünden düşük olduğu ileri sürülmektedir (Sokamoto, 1950). Takonit, jaspilit gibi kayaların ise mağmatizma veya volkanizma yoluyla sokulmuş silisten oluştukları düşünülmektedir (Schneiderhöhn, 1962).

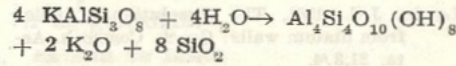
Epijenetik yoldan silisin ortama sokulması üzerine bir kaç noktayı daha belirtmek gereklidir. Kaynak sularında silisin 400 ppm'e ulaşabileceğini Siever (1957) belirtmiştir. Sıcak suların deniz veya göl suyuna karışmasında silis jel haline gelip çökelmektedir. Öte yandan volkanların püskürttükleri uçucu gazlardan birisi de SiCl₄ dür. Bunun deniz suyu ile tepkimesi sonucu kolloid SiO₂ oluşarak opal halinde çökebilir. Almanya'nın Lahn-Dill demir yataklarındaki silisli demir cevherlerinin oluşumu da bu yoldan açıklanmıştır (Schneiderhöhn, 1962).

Silisin ortama biyöjen veya epijenetik olarak sokulmasında önemli bir ayırım izotop dağılımıdır. Biyöjen kökenli kayalarda, mağmatiklere oranla ³⁰Si/²⁸Si ve ¹⁸O/¹⁶O oranları yüksektir. Degens ve Epstein (1962) çört oluşumu, paleosıcaklık ve diyajenez üzerine oksijen izotoplarının nasıl kullanılabileceğini açıklamışlardır.

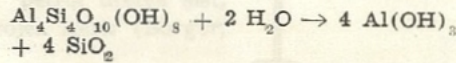
Çört ile ilgili klâsik görüşlerin ardından çökme ve ayrışma ortamında silisin açığa çıkabilme olanaklarını görmekte yarar vardır; çünkü bu erimiş silis organizma kavkalarına girip diyajenez sonucu çört haline gelebilmekte, ayrıca jel halinden doğrudan opal olarak da çökelebilmektedir.

Silisin ana çıkışı kesinlikle silikatların ayrışmasına bağlıdır. Bu konuda ilk anda söz konusu olabilecek mineraller feldspatlar ve volkanik camlardır. Yüksek pH-lı ortamlar silikat ayrışımı için daah elverişlidir. Bazik ortamdaki abrazyon (kimyasal yenme) değerleri doğal sularda ender olmakla birlikte, hidrolize olan mineral ile su moleküllerinin sınırında kolaylıkla ortaya çıkabilir. SiO₂ oranı ile çözülme hızı da ters orantılıdır. Örneğin olivin veya anortit en kolay ayrışabilen minerallerdir. Ayrıca silisyum pH 5-10 arasında hiç etkilenmeyen Al veya ayrışma yüzeyinde kalan Mg ve Fe'e oranla daha kolay çözeltilmeye geçer.

Feldspatların ayrışması sonucu önemli miktarda silis açığa çıkabilir. Potasyumlu feldspatın kaolinit'e dönüşmesinde bir molekül K-lu feldspatın 2 molekül SiO₂ yi açığa verdiği görülmektedir:



Boksit ve laterit oluşumu için öne sürülen görüşlerden birisi de kil minerallerindeki silis yitiminin son aşaması olduğudur. Dolayısı ile bir molekül kaolinit'in gibbsit'e dönüşümünde 4 molekül SiO₂ açığa çıkabilir:



Silisin açığa çıkmasında diğer bir olasılık da manyezit oluşumudur. Magnezyumlu silikatların yüksek CO₂-li sularla hidrolizi ve ayrışması sonunda silis hareketli hale gelerek açığa çıkabilmektedir.

Önemli oranda silisi açığa verebilecek bir diğer grup da duraylı olmayan volkanik camlardır. Örneğin bazaltik cam sideromelan'ın palagonit tüflerine dönüşümünde silisin 1/3 ü serbest kalabilmektedir (Hay ve Ijima, 1968). Volkanik tüflerden sualtı ayrışması (halmiloliz) sonucu analsim veya filipsit gibi zeolitlerin oluşumunda da bu minerallerin kökenleri olan feldspat veya camlara oranla daha az SiO₂ kapsamaları yine bir miktar silisin açığa çıkmasına neden olabilmektedir.

Yukarıda verilen örnekler silisyumun değişik yollardan açığa çıkabileceğini kanıtlamaktadır. Bu silis eriyiğe geçerek organizmaların yapısına katılabilir, ölüm sonucu yine çözülerek devreye karışabilir ve diyajenez sonrası çörte

dönüşebilir. Öte yandan, örneğin camların suda soğuması gibi ani dönüşümlerde doğrudan opal jeli olarak çökebilir.

Ancak silisin çökmesi üzerine diğer bazı olasılıklar daha vardır. Harder (1965), Harder ve Flehming (1967) e göre 0.4 - 2.0 ppm'lik SiO₂ li çözteldiklerinin etkisi ile hidroksit ve amorf silis çökelmekte, burada silis oranı sıcaklık ile Al-Si oranına bağlı olarak %80 e kadar çıkabilmektedir. Ayrıca demiroksitlerin etkisiyle silis, kuvars ve kristobalite dönüşebilmektedir. Bu sürecin doğada gerçekleştiği kesin olarak bilinmemekle birlikte, anorganik çört oluşumu konusunda önemli bir yeniliktir.

Yeni görüşlerden birisi de Eugster'in (1967, 1969) Kenya'nın Magadi gölünde yaptığı gözlemlere dayanmaktadır. Gölde çökelmiş olan magadiit, kenyait ve makatit sulu sodyum silikatlarıdır. Çökellerin tabanında ve kenyait yumrularının ortasında sert çört bulunmuştur. Göl suyunda pH in 6 veya daha aşağı düşmesi ile Na açığa çıkmış, arta kalan silisli hidrat mikrokristalen yumrulu veya örtü biçimli çört olarak çökelmiştir. Bu süreç özellikle kapalı havzalarda çört oluşumları için geçerli bir açıklama olabilir.

Bir diğer olasılık da evaporasyon sonucu opal ve kristobalit oluşumudur. Kurak yörelerde yüzeye doğru yükselen sulardan silisin yüzeyde veya yüzeyin altında çökebildiği bilinmektedir. Almanya'da Permyen-Triyas sınırının karneollu dolomitlerinin de bu tür bir süreç ile oluştuğu sanılmaktadır (Füchtbauer ve Müller, 1970).

Buharlaştırma sırasında diğer katyonların da bulunuşu silisten çok silikatların çökmesine yol açmaktadır. Ancak Peterson ve von der Borch (1965) Güney Avustralya'nın yazın kuruyan karbonatlı göllerinde ince kabuklar halinde kristobalit yansıma (refleks) li, porselelen görüntülü opal gözlemişlerdir. Gölde pH 8.2 ile 10.2 arasında değişmekte, yüksek pH da silis çözülmekte, düşük pH da ise derhal çökelmektedir.

SONUÇ

Silisyum yeryuvarının yaygın bir elementi olmakla birlikte, silis çökme ortamlarında oldukça azdır. Ayrıca silisli oluşukların kökeni de uzun yıllardan beri tartışmalıdır. Çökme ortamlarında silis, silikat ayrışmasının çeşitli yollarından, pH ve sıcaklık gibi iki büyük denetleyici etkenin kontrolünde açığa çıkabilmektedir.

Klasik olarak çöртün kökeni biyogen veya epijenetik silise bağlanmakta, ayrıca diyajenez de önemli bir etken olarak kabul edilmektedir. Çörtün tabaka-

lı veya yumrulu oluşu üzerine değişik görüşler ileri sürülmektedir. Buna karşı yakın zamanlarda çört oluşumu için hidroksit etkisinde çökeltme, sodyumlu sili-

katlardan ayrılma ve buharlaşma ürünü gibi anorganik kökenli yeni olasılıklar ortaya atılmıştır. Bu yeni görüşler gelişmesi ile klasik görüşlerin bir yönde yeniden gözden geçirilmesi gerekecektir.

DEĞİNİLEN BELGELER

Alexander, G.B., Heston, W.M., Iler, H.K., 1954, The solubility of amorphous silica in water: Journ. of Phys. Chem. 58.

Bramlette, M.N., 1946, The Monterey Formation of California: U.S. Geol. Survey, Prof. Paper, 212.

Degens, E.T., Epstein, S., 1962, Relationship between O₁₈/O₁₆ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites: Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. 46.

Degens, E.T., 1968, Geochemie der Sedimente, Stuttgart.

Ernst, W.G., Balvert, S.E., 1969, An experimental study of the recrystallization of porcellanite and its bearing on the origin of some bedded cherts: Am. Jour. Sci. 267-A.

Eugster, H.P., 1967, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Science, 157.

———, 1969, Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya: Contr. Miner. Petr., 22, (Füchtbauer ve Müller'de değinilmiş).

Füchtbauer, H., Müller, G., 1970, Sedimente und Sedimentgesteine, Stuttgart.

Gregor, B., 1968, Silica balance of the ocean: Nature, 219, No. 5152.

Harder, H., 1965, Experimente zur Ausfällung der Kieselsäure: Geoch. Cosmoch. Acta, 29,5.

Harder, H., Flehming, W., 1967, Bildung von Quarz aus verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen: Naturwiss., 54.

Harris, R.C., 1966, Biological buffering of the oceanic silica: Nature, 212,5059.

Hay, Ijima, 1968, Nature and origin of palagonite tuffs of the Honolulu group on Oahu, Hawaii: Stud. in Volcan. Geol. Sec. of America Mem. 116, (Füchtbauer ve Müller'de değinilmiş).

Krauskopf, K.B., 1956, Dissolution and precipitation of silica at low temperatures: Geoch. Cosmoch. Acta, 10.

Lewin, J.C., 1961, The dissolution of silica from diatom walls: Geoch. Cosmoch. Acta, 21,3/4.

Livingstone, D.A., 1963, Chemical composition of rivers and lakes: Geol. Survey Prof. Paper, 440-G.

Mackenzie, F.T., Garrels, R.M., Bricker, O. P., Bickley, F., 1967, Silica in sea water: Control by silica minerals: Science, 155, 3768, (Füchtbauer ve Müller'de değinilmiş).

Okamoto, G., Okura, T., Goto, K., 1957, Properties of silica in water: Geoch. Cosmoch. Acta, 12.

Park, D.E., Cronels, C., 1969, Origin of Caballos and Arkansas Novaculite formation: Am. Assoc. of Petroleum Geol. Bull., 53.

Peterson, M.N.A., von der Borch, C.C., 1965, Chert: Modern inorganic deposition in a carbonate-precipitating locality: Science, 149.

Schneiderhöhn, H., 1962, Die Erzlagerstätten, Stuttgart.

Siever, R., 1957, The silica budget in the sedimentary cycle: Am. Miner., 42.

Sokamoto, T., 1950, The origin of the Precambrian banded iron ores: Am. Jour. of Science, 248, (Füchtbauer ve Müller'de değinilmiş).

Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961, Distribution of elements in some major units of the earth crust: Geol. Soc. America Bull, 72.