

DOĞU KARADENİZ BÖLGESİ KİL MİNERALLEŞMELERİNİN OLUŞUMU VE KÖKENİ

Necati KARAKAYA¹, Muazzez Çelik KARAKAYA¹ ve Kevin FAURE²

¹Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, KONYA

²Institute of Geology & Nuclear Sciences 30 Gracefield Rd/PO Box 31-312 Lower Hutt, NZ

ÖZET: Doğu Karadeniz provansı boyunca volkanojenik masif ve damar tip sülfür yatakları ile ilişkili durumda yaygın ve yoğun hidrotermal alterasyon gözlenmektedir. İnceleme alanından derlenen numuneler üzerinde tüm kaya ve kil numunelerinin X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskop (SEM) ve enerji dispersiv spektrometre (EDS) çalışmaları ve kimyasal analizler yapılmıştır. Kil mineral toplulukları Geç Kretase volkanik kayalar (bazaltik, andezitik, dasitik, riyodasitik ve riyolitik lavlar ve piroklastikler) içerisinde gözlenmiştir ve özellikle de Geç Kretase-Paleosen intrüzyonları ile ilişkilidir. Geç Kretase volkanizması den oluşmuştur. Volkanik kayaların hidrotermal alterasyonu; propillitik, fillitik (serisitik) alterasyonlar, hematitleşme, silisleşme ve alunitleşme şeklinde gelişmiştir. Alunit, kaolinit, jips ve nabit sülfür yüksek sülfitleşme zonlarında, kaolinit ve silis polimorfları killeşme zonlarında ve serisit (illit) ise fillitik zonda gözlenmiştir. Bazı kaolinit oluşumları silis polimorfları ve kısmen illit içerirken, bazıları kaolinitler saf olup 5-30 cm lik bantlar halinde, beyaz-açık yeşil renklidirler.

İllit genellikle 2M politipinde olup kristalinitesi iyidir. İllitlerin oksijen izotop değerleri ‰ 6-8 (V-SMOW) arasında olup, deniz suyundan yüksek sıcaklıklarda (200-300°C) oluştuğunu göstermektedir. Volkanik kayalar içinde gözlenen, bindirme fayına paralel olarak gelişmiş 1-2 m genişlikteki bir zonda gözlenen hidrotermal, beyazımsı- çık yeşil renkli kaolinitin oksijen izotop değerleri ‰ 16-17 arasındadır ve bu değerlere göre muhtemelen deniz suyunun benzer değerleri ile denge halindeki 75-100°C arasındaki sıcaklıklarda oluşmuştur. Alterasyon zonlarında genellikle Ca-montmorillonitten oluşan iki tür bentonit oluşumu belirlenmiştir. Yeşilimsi-sarımsı yeşil renkli olan birinci tür bentonit oluşumu hemen hemen saf montmorillonitten oluşurken, ikinci tür beyazımsı-pembe renkli olanlar az miktarda (%5-10) silis polimorfları içerir. Her iki tür bentonit oluşumunun oksijen izotop değerleri (‰ 23-29), bu bentonitlerin halmrolizle oluştuğunu gösterir. Ca-montmorillonit türü simektitlerde tabaka aralarında Na veya K bulunmasında bölgeler arasında bir farklılık gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğu Karadeniz, hidrotermal alterasyon, illit, kil, kaolinit, montmorillonit.

ABSTRACT: Widespread and intensive hydrothermal alteration is associated with volcanogenic massive sulfide and vein type sulfide deposits are generally observed throughout the Eastern Black Sea province. Samples were collected from many localities in the province for bulk-rock and clay fraction X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray (SEM-EDX), dry chemical analyses were made.

Clay mineral assemblages are observed in and around of Late Cretaceous volcanic rocks composed of basaltic, andesitic, dacitic, rhyodacitic and rhyolitic lavas and pyroclastics are often spatially associated with Late Cretaceous-Paleocene granitoid intrusion. Hydrothermal alteration of the volcanic rocks resulted in the formation of propylitic, phyllic (sericitic) and, argillic alteration along with hematite, silica polymorphs and, alunite mineralization. Alunite, kaolinite, gypsum, pyrite and native sulfur are abundant in high sulfidation zones, kaolinite and silica are abundant in the argillic alteration and sericite (illite) dominates in the phyllic alteration. Some of kaolinite occurrences are composed of kaolinite, silica polymorphs and partly illite. Other kaolinites were seen as veins and their thickness are between 5 to 30 cm and white to light green in color.

Illite minerals are generally 2M polytype and their crystallinity are good. Oxygen isotope values of illite minerals range between 6 and 8 ‰ (V-SMOW) and suggest deposition from seawater at elevated

temperatures (200-300 °C). Oxygen isotope values of the kaolinite veins range between 16 and 17 ‰. The veins were most likely formed at temperatures of 75 to 100 °C in equilibrium with water that has values similar to those of seawater (0 ‰). Two type of bentonite occurrences in the alteration were defined zones and generally contain Ca-montmorillonite. First type of the bentonite deposits which are greenish yellow colored consists of nearly pure montmorillonite whereas second type which is white to purple ones contain minor amounts of silica polymorphs (% 5-10) besides to Ca-montmorillonite. Oxygen isotope values of montmorillonite from the bentonite deposits range between 23 and 29 ‰ clear evidence of formation by halmyrolysis. Na and K are found in Ca-montmorillonites in generally all of bentonite occurrences.

Key words: Black Sea, clay minerals, hydrothermal alteration, illite, kaolinite, montmorillonite.

GİRİŞ

Pontidler, Anadolu'nun tektonik birliklerinden biri olup, kuzeyde Karadeniz kıyı dağları ile Marmara Bölgesi, Ege Kıyıları ve Karaburun yarımadasına kadar uzanan Kuzey Batı Anadolu bölgesini kapsar (Ketin, 1966). Bu birlik batıda Çekoslovakya'da Karpatlar'dan başlayıp, Romanya-Yugoslavya-Bulgaristan'ı kat ederek tüm Karadeniz güney kıyıları boyunca, Türkiye'yi geçen ve doğuya doğru uzanan Alpin Dağ oluşumunun bir parçasıdır. Alpin dağları sistemi, plaka tektoniği kuramlarına göre ada yayı ve kıtaların çarpışması sonucu oluşmuştur. Çarpışma orojenik kuşağı olan Alp sistemi, eski Tetis okyanusunun yok oluşu ürünüdür (Şengör, 1980 ve 1982).

Pontidlerde yaygın olarak gözlenen Üst Kretase-Eosen volkanikleri, Tokel'e (1972, 1973 ve 1997) göre kuzeye doğru dalan (Lütesiyen) bir yitim zonundan türemiş adayayı ürünler ve kalkalkalen karakterli, silisçe doymuş, sodik ($\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$) ve Al_2O_3 'ce zengindirler. Bölgede cevherleşme masif ve ağimsı damarlar şeklinde oluşmuş olup, polimetallik özellikte, piritçe zengindir. Novoviç (1979)'a göre hidrotermal-epijenetik kökenlidir ve volkanizmanın yanında tektonizma da etkin rol oynamıştır. Doğu Karadeniz Bölgesi'nde çeşitli rezervlerde masif ve ağimsı damarlar şeklinde sülfür yatakları oluşmuş olup, bunların bir kısmı işletilmiş, bir kısmının da işletmesi yapılmaktadır (Çağatay, 1977 ve 1993). Doğu Pontidler'de Üst Kretase volkanizmasının özellikle Üst Kretase-Paleosen yaşlı grantoyidlerle olan dokanaklarındaki cevherleşmenin ve alterasyonun oluşumunda

granitoidlerden türeyen metal katyonlarınca zengin hidrotermal çözeltilerin rol oynadığını belirtilmiştir (Ayan, 1991; Ayan ve Dora, 1993). Bölgede çeşitli rezervlerde en az 40 masif sülfür yatağının varlığı söz konusudur. Bu yatakların gerek mineralojik gerek kimya ve gerekse de yayılım tipi ve türleri yönünden Japon Kuroko tipi yataklara birçok yönden benzerlik göstermektedir (Çağatay, 1993).

JICA (1998) raporunda ise, cevherleşmenin önce masif, daha sonra ise ağ tipinde geliştiği, Lahanos, Kızılkaya ve Killik (Giresun, Espiye) cevherleşmelerinin masif türde olduğu belirtilmiştir. Cevherleşme ile ilişkili olarak önemli boyutlarda hidrotermal alterasyon zonları gelişmiştir (Çelik vd. 1997, Çelik ve Karakaya, 1997a ve b; Çelik vd. 1999; Çelik ve Karakaya, 1998; Çelik ve Karakaya, 1999; Çelik vd., 1999; Karakaya ve Karakaya, 2001; Karakaya ve Karakaya, 2001a, b; Karakaya vd., 2005). Hidrotermal alterasyon zonlarında özellikle killeşme yanında alunitleşme, hematitleşme, turmalinleşme vb. alterasyonlar gözlenmiştir. Çoğunluğu kuvvetli asidik karakterli sularla yapılan ön incelemede yer yer Fe, Co, Al, Ba, Sr katyonları yanında özellikle SO_4^{2-} içeriklerinin yüksek veya çok yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde çeşitli boyutlarda oluşmuş olan maden yatakları çevresinde gelişen yaygın alterasyonlar sonucu gelişen killeşmeler oluşmuştur. Oluşan kil mineralleşmeleri bazen saf kil minerallerinden bazen de birkaç kil mineralinin bir arada bulunduğu zonlar şeklinde gözlenmiştir. Bu çalışmada bölgede geniş bir alanda yayılım gösteren hidrotermal alterasyon zonlarından

alınan kil minerallerinin özellikleri incelenmiştir.

BÖLGESEL JEOLJİ

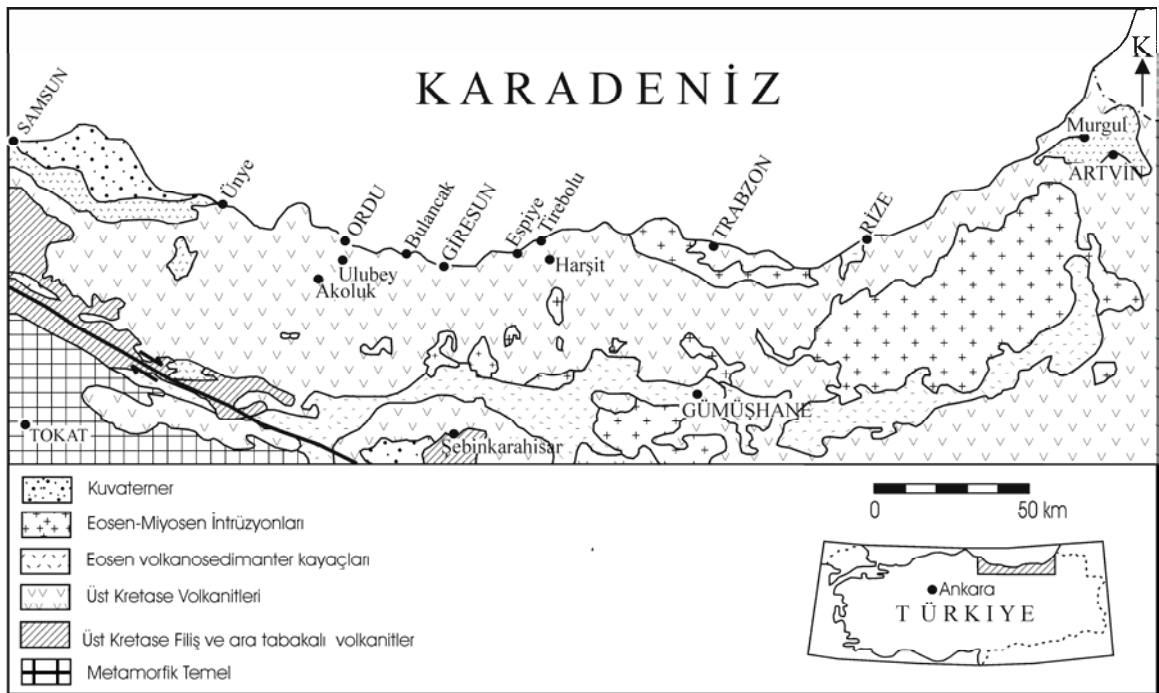
İnceleme alanı, Kuzey Anadolu Fayı'nın kuzeyinde, Pontid yapısal birliği içinde yer almaktadır (Ketin, 1966) (Şekil 1). Genel anlamda farklı jeolojik karakterler sunan Doğu Pontidler kuzey ve güney zon olarak ikiye ayrılmıştır (Özsayar vd., 1981). Her iki zonda da değişik yaş ve litolojik özelliklerde kayaç toplulukları yüzeylemiştir. Kuzey zonda volkanik, güney zonda ise plütonik ve sedimanter kayaçlar egemendir (Gedikoğlu vd., 1979). Kuzey zondaki volkanitler, tamamen yay magmatizması karakterinde olup, yaşlıdan genç doğru "Alt Bazik Seri", "Dasitik Seri" ve "Üst Bazik Seri" şeklinde bir sınıflama önerilirken, güney zon için bir sınıflama benimsenmemiştir.

Malm-Alt Kretase'de deniz tabanı volkanizması karakteri gösteren spilitik bazalt, bazalt, bazaltik andezit, andezitik tüf ve aglomeralarla temsil edilen volkanitler "Alt Bazik Seri" olarak isimlendirilmiştir (Gedikoğlu vd., 1979). Söz konusu kayaçlar, kuzeye doğru

dalan okyanus kabuğunun oluşturduğu yay magmatizmasının ürünü (Gedikoğlu vd., 1979), güneye doğru dalan Paleotetis okyanus kabuğuna ait eski yitim zonunun ürünü (Erçan ve Gedik, 1983), Kimmer kıtası ile Avrasya arasında yer alan Paleotetis okyanusunun, Kimmer kıtası altına dalarak ergimesi sonucunda meydana gelen magmatizma ürünü (Şengör, 1982) olarak tanımlanmıştır.

Dasitik seri ise, Üste Kretase yaşlı alta yaygın dasit, riyodasit, latit türde lavlar ile tüf ve aglomeralardan oluşmuştur. Doğu Pontidlerde masif ve damar tipi cevherleşmelerle "cevherli dasitler" olarak da isimlendirilmiştir (Köprübaşı, 1993). Üst Bazik seri ise, spilitik bazalt, bazalt, andezit, traki andezit bileşimli volkanitler ve piroklastiklerden oluşur. Dasitik seri kalkalkalen karakterdedir, üst bazik seri ise adayı volkanizması ürünleri olarak kabul edilmiş, ancak volkanizmanın ne zaman sona erdiği tespit edilememiş, yer yer Paleosen'e geçtiği belirtilmiştir (Gedikoğlu vd., 1979).

Doğu Pontidlerde Üst Kretase volkanizması gibi Eosen volkanizması da etkin olmuş ve "Üst Dasitik Seri" olarak isimlendirilmiştir (Terlemez ve Yılmaz, 1980).



Şekil 1. Doğu Karadeniz Bölgesi'nin genelleştirilmiş jeoloji haritası.

Ercan ve Gedik (1983)'e göre bazalt, andezit, dasitik lav ve piroklastikleri ile temsil edilen volkanizma ürünlerinin yitim zonundan türemiş kalkalkalen, yer yer alkalen ve şoşonitik nitelikteki ada yayı ürünleri oldukları, Terzioğlu (1985)'e göre ise, volkanitler kalkalkalen eğilimli, toleyitik karakterli olup, kıtasal levha içinde sıkışma ile oluşmuştur.

Doğu Pontidlerde Miyosen volkanizması ise, bazalt ve andezitik lav ve piroklastikleri ile temsil edilmiş olup, bu volkanitler yitim zonu ile ilişkili olmayıp, kıtasal levha içinde oluşmuş kalkalkalen karakterli volkanizma ürünleridir (Terzioğlu, 1985).

Miyosen volkanizmasının devamı şeklinde izlenen Pliyo-Kuvaterner volkanizması (Ercan ve Gedik, 1983), yer yer kalkalkalen, yer yer de alkalen özellikte (Tokel, 1981; Terlemez ve Yılmaz, 1980), ender olarak da şoşonitik türdedir (Ercan ve Gedik, 1983). Terzioğlu (1985)'e göre volkanitler kıtasal kabuk kökenli, Ercan ve Gedik (1983)'e göre ise volkanitler ada yayı ürünü olmayıp çarpışma ile ilişkilidir.

MATERYAL VE METOT

İnceleme alanında alterasyonun yoğun olduğu kesimlerden alınan numunelerin mineralojik bileşimleri XRD ile tüm kaya ve kil fraksiyonu çekimleri yapılarak belirlenmiştir. Kil boyu çekimlerde kil minerallerinin içerikleri (%) pik şiddetleri dikkate alınarak, tüm kayaç çekimlerinde ise Gündoğdu'na (1987) göre belirlenmiştir. Kil minerallerinin tüm kaydan ayrılması sırasında kurutma, öğütme, kimyasal çözme (karbonat, sülfat gibi fazların uzaklaştırılması) ve sifonlama (kil fraksiyonun kazanılması) işlemleri uygulanmıştır. Sedimentasyon sonucu ayrılan kil fraksiyonundan (tane boyu $2 \mu\text{m}$ nin altında) kil minerallerinin sağlıklı bir şekilde tanımlanabilmesi için $2-35^\circ$ arasında üç ayrı difraksiyon kaydı (normal, fırınlı ve etilen glikollü) alınmıştır. X-ışınları çekimleri Philips PW 1140 (Hacettepe Üniversitesi) difraktometresinde yapılmıştır. Çekimlerde kullanılan difraktometre grafit monokromatörlü, Cu ($\text{CuK}\alpha=1.5186$) tüplü, Ni filtreli olup, gerilim 40 kV, akım ise 18mA dir.

Goniometre hızı $2^\circ/\text{dak}$, duyarlık 4.10^2 , kağıt hızı $2 \text{ cm}/\text{dak}$ 'dır. İncelenen numunelerin mineralojik bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla çekimler genellikle $2\theta = 2-45^\circ$ arasında, oksit ve sülfür grubu mineralleri içeren numunelerde ise $2\theta = 5-60^\circ$ arasında yapılmıştır.

SEM çalışmaları ile minerallerin şekilleri, kristallenme durumları, dönüşümleri, tane büyüklükleri ve benzeri özellikleri incelenmiş ve enerji dağıtıcı spektrometre (EDS) analizleri yapılarak minerallerin yarı nicel bileşimleri belirlenmiştir. Numuneler 50°C da 2 saat bekletilip nemi uzaklaştırıldıktan sonra, mineral görüntülerinin daha net olması amacı ile altınla kaplanmıştır. SEM analizleri çoğunlukla Kırıkkale Üniversitesi Elektron Mikroskop Laboratuvarında Jeol JSM-5600 model ve ayrıca, Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi Zeiss Supra 50VP model elektron mikroskoplarda yapılmıştır.

İnceleme alanından derlenen ana kaya, az altere ana kaya ve alterasyon ürünü killeşmelerin ana element oksit, iz ve REE analizleri yapılmıştır. Analizler Kanada'da (Acme Lab.) da yaptırılmıştır. Ana elemen analizleri ICP-emisyon ve iz elementleri ise ICP kütle spektrometresinde lityum metaborat/teraborat füzyonu ile yapılmıştır.

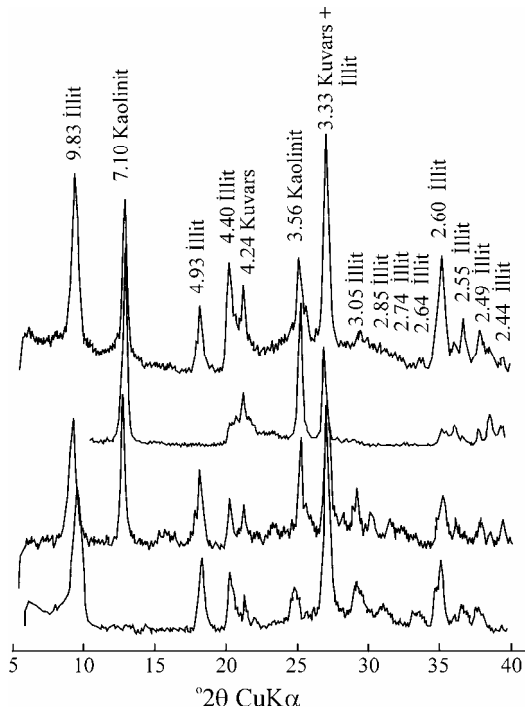
MİNERALOJİK İNCELEMELER

X-ışınları incelemeleri

İncelenen alterasyon mineralleri içinde en bol bulunan kil mineralinin illit olduğu, özellikle birçok eski maden işletmesinde bu mineralin yalnız bulunduğu, bir kısmında bu minerale kaolinitin eşlik ettiği, simektitin ise cevher oluşumlarının en dış kesimlerinde bulunduğu, işletilebilir boyutlarda bentonit yataklarının Ordu çevresinde olduğu tespit edilmiştir. İllit birçok cevherleşmede özellikle pirit oluşumu ile girift halde gözlenmiştir. Klorit minerali ise çok sınırlı oranda sadece Karaerik maden yatağında, Şahinyuva (Espiyeye) civarında tali oranda belirlenmiştir. Kil minerallerinin kısmen cevherleşme çevresinde bir zonlanma gösterdiği tespit edilmiştir. İnceleme alanında XRD analizi

yapılan bazı numunelerin difraktogramları Şekil 2’de gösterilmiştir.

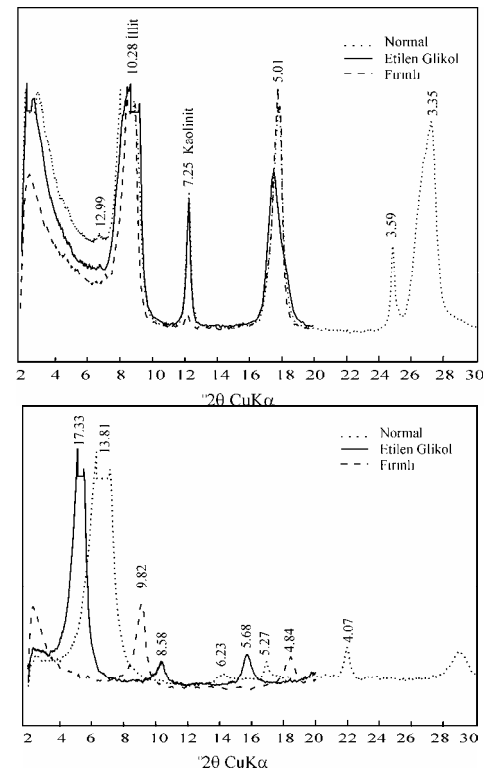
İllitin en bol bulunduğu cevherleşme Şahinyuva cevherleşmesine yakın olan bölgedir. Bu bölgede kuvars veya kaolinitle birlikte bulunan illit mineralinin çoğunlukla kuvarsla birlikte bulunduğu parajenezlerde kristalinitesinin daha iyi olduğu, genelde ise orta düzeyde olduğu gözlenmiştir. Kaolinitle beraber veya kısmen de tek bulunduğu numunelerde düşük açı yönünde bir asimetri gözlenmiştir (Şekil 2 ve 3). Asimetri 12 Å yönünde ilerleyip parajenezde illit ⊕ illit-simektit varlığını göstermiştir. Önemli yansımalarına ait mesafeler 9.97, 4.97, 3.33 ve 2.56Å dur. Ancak, bu değerlerde bazı numuneler için kısmen yükselmeler tespit edilmiştir. Belirlenen pik değerlerine göre illitler çoğunlukla 1M karakterindedir. Murgul cevherleşmesinin alterasyonlarında (özellikle cevher alt zonlarında) ve Akoluk ve Sayaca (Ordu) yöresinde saf illit oluşumları belirlenmiştir. Murgul illitleri gri veya pembe renkli iken, Akoluk ve Sayaca illitleri beyaz renklidir. Her iki yörenin de illitleri iyi kristalin ve 2M polimorfudur.



Şekil 2. Alterasyon zonlarından (Giresun yöresi) alınan bazı numunelerin X-ışınları toz difraktogramları ve belirlenen mineraller.

XRD sonuçlarına göre simektitlerin büyük bir kısmı Ca simektit olup, kristaliniteleri iyi-orta arasındadır. En önemli yansıma değerleri 14-15 Å (d_{001}) olup, Na-ca zengin montmorillonitlerde ise bu yansıma 12.60 Å civarındadır. Etilen glikolleme sonrasında her iki montmorillonitte de bu yansıma 17-18 Å arasında gözlenmiştir (Şekil 3). $d(001)$ yansımasında özellikle kristaliniteleri orta düzeyde olan montmorillonitler için düşük açı yönünde asimetri izlenmiştir. Asimetrisinin artması mineralin illit-simektit arakatman içermesi ile ilişkilidir. Simektitlerin $d(060)$ parametrelerinin 1.499-1.501 Å arasında gözlenmesi dioktaedrik karakteri belirtir.

Kaolinit ikinci derecede bol bulunan kil mineralidir. Çoğunlukla illitle beraber gözlenmiştir. Kristalinitesi orta-kötü arasındadır. $d(001)$ yansıması 7.2-7.4 Å arasında olup düşük açı yönünde asimetri gösterir, $d(002)$ yansıması ise 3.58-3.60 Å’da gözlenmiştir. Fırınli çekimlerde genellikle tamamen yıkılma gösterir.

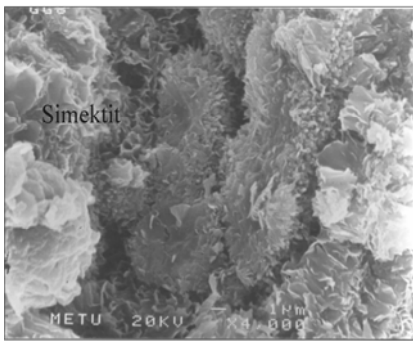
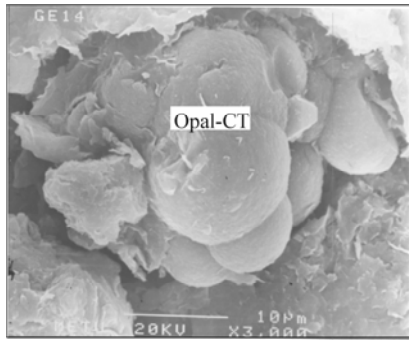


Şekil 3. İncelenen illit ve Ca-montmorillonit numunelerinin yönlü çekimleri (Ordu yöresi).

Kil mineralleri yanında belirlenen diğer mineraller, kuvars, silis polimorfları (kristobalit, tridimit, opal, vb.), feldispat, kalsit, dolomit, alunit, jips ve zeolittir. Kimyasal analizde kloritin Mg'ca zengin olduğu belirlenmiştir. Jips minerali sadece Murgul maden sahasında özellikle cevherin üst zonlarında, kısmen de tabanda illitle birlikte tespit edilmiştir (Tablo 1).

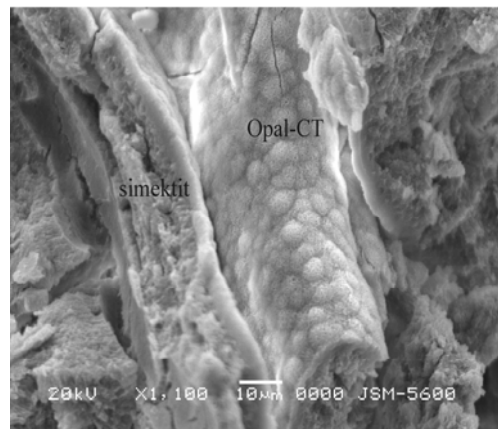
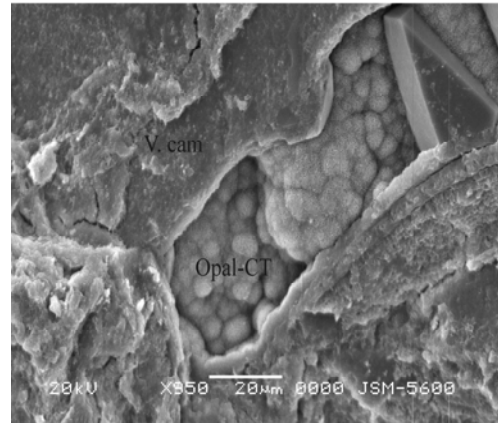
Elektron Mikroskop İncelemeleri

Kil minerallerinin SEM incelemeleri sırasında otojenik oluşumu belirten tespitler elde edilmiştir. Simektit minerallerinde volkanik camdan itibaren mineralleşmenin özgün bal peteği görünümlü bir yapı şeklinde geliştiği, partiküllerin oldukça ince, yaprağımsı, paralel dizilimler halinde bazen de çubuk görünümler sergiledikleri izlenmiştir. Silis polimorflarının (opal[®] opal-CT) simektite dönüşümü şeklinde ilişki tespit edilmiştir (Şekil 4, 5). Asidik koşullarda volkanik cam, amorf yapıdan yarı amorf yapıya ve daha sonrada killeşeme (simektite dönüşüm) ve zeolitlenme şeklinde dönüşüme uğramıştır.



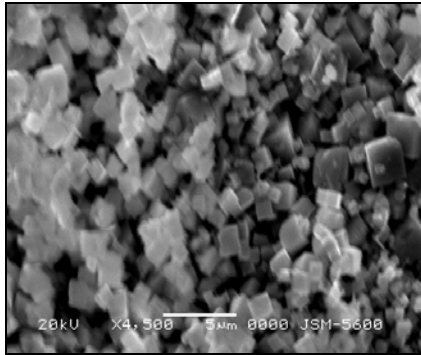
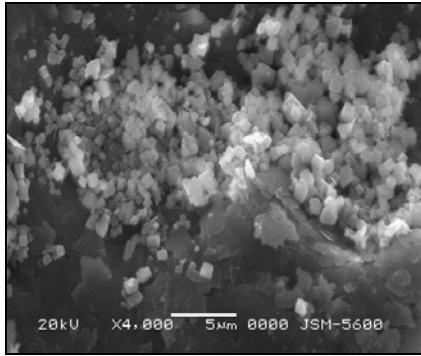
Şekil 4. Amorf silis oluşumlarının (yumrumsu opal, kristobalit) simektite dönüşümleri izlenmiştir (Giresun, Espiye).

Alterasyon zonlarında özellikle pirit kristallerinin yoğun olduğu ve kükürt kabuklarının gelişiminin gözlemlendiği kesimlerde turuncumsu sarı renklerde jarositlenme izlenmiştir. SEM çalışmalarında jarosit kristalleri özgün kübik-romboedrik kristalleri ile tanımlanmıştır. EDS analizlerinde de yüksek oranda Fe ve K içerikleri belirlenmiştir. Jarosit gelişimi Fe içeriğinin zayıf olduğu lokasyonlarda alunit lehinde gelişmiş ve alunitler özellikle kaolinitle birlikte oluşmuştur. Gerek jarosit ve gerekse da alunit özgün romboedrik kristaller halinde oluşmuştur (Şekil 6). Kaolinitle beraber gözlenen alunit oluşumlarının K yanında az miktarda Na içerdiği tespit edilmiştir. Ortamda K yetersizliği kristal kafese Na yerleşimi ile dengelenmiş, ancak Na un ortamdaki konsantrasyonunun yeterli olmaması sebebiyle natroalunitin oluşumu gerçekleşmemiştir.



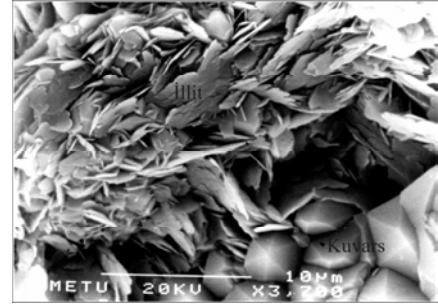
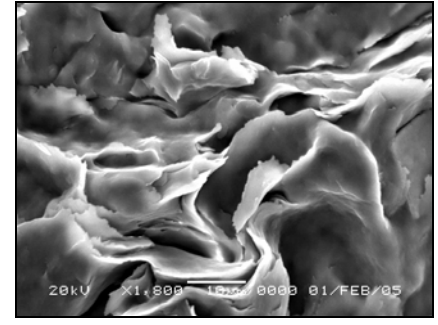
Şekil 5. Volkanik camın çözünerek amorf silis oluşumlarının (yumrumsu opal-CT, kristobalit) simektite dönüşümleri izlenmiştir (Giresun, Tirebolu).

İllit oluşumunun en yaygın olduğu bölge Şahinyuva ve Murgul Maden sahasıdır. Her iki sahada da genellikle cevherleşmenin taban zonlarında gözlenen illit SEM incelemelerinde özgün yaprağımsı sekilerde ve genelde simektitik bir malzemeden dönüşüm şeklinde izlenmiştir. EDS ve kimyasal analizlerde K_2O içeriği yüksek (%5-6.90) bulunmuştur (Şekil 7). Bu ise, kristallenme düzeyinin orta-iyi düzeyde olması ile ilişkilidir. Diğer tabaka arası element (Na, Ca) içerikleri ise genellikle %0.5 in altındadır.

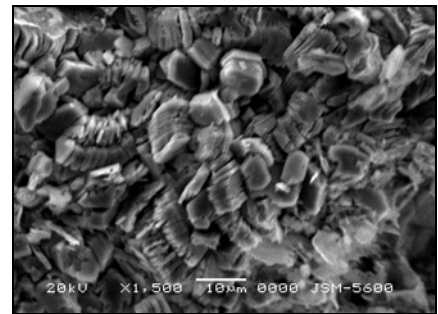
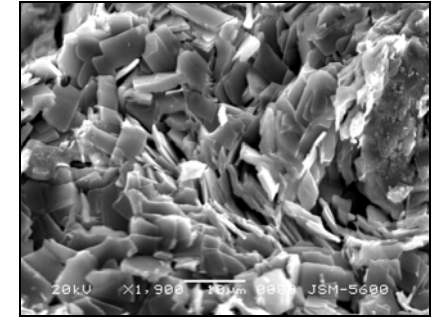


Şekil 6. Killik Madeninden alınan illitik alterasyona oluştuğu numunede öz şekilli jarosit kristalleri (Giresun, Espiye).

SEM incelemelerinde kaolinit özgün hegzagonal şekilli levhalar veya kitap şekilli plaka toplulukları halinde izlenmiştir (Şekil 8). EDS analizlerinde teorik kimyasal bileşimine yakın bileşim elde edilen kaolinitlerde %0.5 in altında Fe içeriği bulunmuştur. Kaolinit kristallerinin düzgün şekillerde gelişimi kristallenmenin orta-iyi düzeyde olması ile ilişkilidir.



Şekil 7. Yaprığımsı, cipsimsi otojenik illit plakalarının görünümü (Ordu, Akoluk). Sağda amorf bir malzemeden itibaren plakaların gelişimi izlenmektedir (Artvin, Murgul).



Şekil 8. Kitap yapısı sergileyen öz şekilli kaolinit oluşumları (Giresun, Tirebolu).

İnceleme alanında özellikle Murgul maden sahasında cevher üst ve kısmen alt zonlarında açık pembe renkte gözlenen mikrokristalin jipslerden yapılan SEM çalışmalarında kristallerin öz şekilli (monoklinik) keskin kenarlı olduğu, EDS analizinde ise Ca yanında Ba ve As elementlerini de içerdiği tespit edilmiştir. Gerek X-ışınları ve gerekse de SEM incelemelerinde jips kristallerinin illitle beraber olduğu tespit edilmiştir.

KİMYASAL ANALİZLER

İnceleme alanından alınan numuneler genellikle illit, kaolinit, montmorillonit mineralleri ile bu minerallerin karışık parajenezi yanında kil dışı minerallerden kuvars, kristobalit, opal-CT yaygın olarak, alunit, jarosit, feldispat mineralleri ise nadir olarak tespit edilmiştir. Aşağıda verilen tabloda saf kil minerallerinden oluşan alterasyon topluluklarının kimyasal bileşimleri verilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Saf ve safa yakın kil minerali içeren numunelerin ana element oksit içerikleri (%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	AK	Mineral	Yöre
59.01	27.59	0.83	0.61	1.08	0.10	5.73	0.34	0.10	0.01	5.08	İllit	Ordu
60.03	25.97	1.15	0.27	0.19	0.20	5.21	0.23	0.10	0.01	5.79	İllit	Ordu
51.29	32.73	0.71	0.41	0.62	0.11	6.03	0.43	0.10	0.01	6.14	İllit	Ordu
51.23	31.28	0.78	0.80	1.10	0.21	7.78	0.24	0.10	0.01	5.88	İllit	Ordu
62.19	20.00	2.68	1.69	1.33	0.36	5.32	0.14	0.01	0.01	5.47	İllit	Ordu
64.27	19.34	2.76	1.57	0.96	0.30	6.18	0.10	0.01	0.01	5.10	İllit	Ordu
66.27	16.80	2.29	1.20	0.51	0.66	6.12	0.19	0.01	0.01	6.04	İllit	Ordu
49.54	32.26	3.11	0.97	0.39	1.40	6.75	0.33	0.01	0.01	6.14	İllit	Ordu
45.90	29.28	4.84	1.08	0.01	0.12	6.84	1.48	0.04	0.01	9.80	İllit	Giresun
54.07	25.19	2.28	1.13	0.96	0.18	6.49	0.42	0.03	0.01	9.20	İllit	Giresun
56.53	25.04	2.78	0.93	0.20	0.20	6.79	0.54	0.01	0.01	6.90	İllit	Giresun
59.56	20.72	3.51	1.55	0.02	0.15	5.88	0.74	0.13	0.01	6.80	İllit	Giresun
47.93	24.58	9.13	1.00	0.11	0.18	6.89	0.54	0.02	0.01	9.2	İllit	Artvin
47.91	25.53	4.82	0.61	0.11	0.25	6.20	0.59	0.01	0.01	13.2	İllit	Artvin
53.07	23.19	2.28	1.13	3.96	0.18	6.49	0.42	0.03	0.01	9.2	İllit	Artvin
67.54	17.76	1.36	1.04	0.50	0.15	4.88	0.35	0.03	0.01	6.3	İllit	Artvin
56.53	25.04	2.78	0.93	0.20	0.20	6.79	0.54	0.01	0.01	6.9	İllit	Artvin
49.05	30.31	0.98	1.69	0.04	0.15	9.65	0.61	0.01	0.01	7.2	İllit	Artvin
52.24	23.7	3.38	0.07	0.02	0.01	0.25	0.21	0.05	0.01	12.8	Montmorillonit	Giresun
67.71	10.76	4.72	0.76	1.03	0.60	0.46	0.46	0.02	0.01	13.0	Montmorillonit	Giresun
62.58	12.63	6.11	2.76	0.33	0.19	0.14	0.46	0.03	0.02	14.2	Montmorillonit	Giresun
66.28	11.76	1.15	2.98	1.38	0.56	0.83	0.11	0.01	0.03	13.9	Montmorillonit	Giresun
60.93	15.45	0.9	2.46	1.65	0.57	0.47	0.14	0.01	0.01	16.7	Montmorillonit	Giresun
51.25	16.39	2.85	4.93	2.36	0.37	0.21	0.24	0.14	0.01	21.0	Montmorillonit	Ordu
63.25	14.38	0.96	2.12	1.28	0.88	0.52	0.14	0.01	0.01	16.4	Montmorillonit	Ordu
63.45	18.92	5.11	3.62	1.26	0.06	0.10	0.61	0.05	0.01	6.74	Montmorillonit	Ordu
69.01	16.42	1.32	4.43	1.97	0.10	0.15	0.04	0.01	0.01	6.76	Montmorillonit	Ordu
66.28	11.76	1.15	2.98	1.38	0.56	0.83	0.11	0.01	0.03	13.9	Montmorillonit	Ordu
60.93	15.45	0.90	2.46	1.65	0.57	0.47	0.14	0.01	0.01	16.7	Montmorillonit	Ordu
51.34	22.39	0.84	0.51	2.59	0.15	0.17	0.25	0.03	0.01	21.3	Kaolinit	Giresun
60.68	27.34	1.10	0.51	2.92	-	0.23	0.28	0.02	0.01	17.31	Kaolinit	Giresun
51.99	31.75	0.13	0.01	0.02	0.02	2.1	0.1	0.01	0.01	13.7	Kaolinit	Giresun

Tabloda da görülebileceği gibi Ordu yöresindeki montmorillonitlerin kimyasal bileşimleri arasında belirgin bir farklılık ve/veya düzenli bir değişim gözlenmemiştir. Giresun yöresi montmorillonitlerin MgO içerikleri Ordu yöresine oranla düşük iken, Fe₂O₃ içeriklerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ordu yöresi montmorillonitlerin CaO içerikleri Giresun yöresi montmorillonitlere oranla daha yüksektir. Her iki yörenin montmorillonitlerinin tabaka aralarında başlıca Ca daha sonra Na ve bazı numunelerde de ise K bulunur.

İllitlerin kimyasal bileşimleri her üç yöre için de değerlendirilmiş, genelde tüm ana element oksit içeriklerinde belirgin bir farklılığın olmadığı görülmüştür (Tablo 1). Artvin yöresinden alınan illitlerin kristalinitesinin daha iyi olması yanında K₂O içeriklerinin de daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu bölgeden alınan illitler Murgul cevherleşmesinin hemen altında ve/veya yan dokunağında tespit edilmiştir. Cevherin altında bulunanların yan dokunağa oranla K₂O içerikleri daha düşük bulunmuştur. İncelenen illitlerin tabaka yükünün 0.65-0.95 arasında değiştiği ve tabaka arası K'un ise 0.67-0.90 arasında olduğu tespit edilmiştir. Yan dokunaktaki illitlerin çok ince yapraklanma gösterdiği tespit edilmiştir. Bazı illit minerallerinin Fe₂O₃ içeriklerinin yüksek olması mikrokristalin boyutta pirit kristallerinin mineralin içinde bulunmasından kaynaklanmıştır.

Seçilen üç ana element oksit içeriklerine az altere ana kayaya göre SiO₂ içerikleri yönünden kaolinit ve simektitte fakirleşme olduğu; illit ve kaolinit+illitte ise belirgin bir değişiklik olmadığı, Al₂O₃ içeriğinin ise ana kayaya oranla yüksek olduğu belirlenmiştir. Fe₂O₃ içeriği yönünden ise az altere anakaya göre genelde fakirleşme olduğu görülmüştür. Bu durum ana kayadan yıkanan demirin özellikle asidik koşullarda sularla taşındığını göstermektedir.

Az altere ana kayaya göre simektit hariç diğer tüm faktörlerin içeriğinin düşük, K₂O içeriğinin özellikle illit en fazla olmak üzere kaolinit ve illit+kaolinitte yüksek diğerlerinde çok düşük olduğu tespit edilmiştir. İllit içeriğinin yüksek olduğu numunelerde K₂O

içeriğinin yüksek olduğu (%5.89-6.90) belirlenmiştir.

MnO içeriği tüm kil minerallerinde az altere ana kayaya oranla düşük çıkmıştır. P₂O₅ içeriğinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. CaO içeriğinin en düşük olduğu kil minerali illit iken Na₂O içeriğinin en düşük olduğu bileşen illit-kaolinittir. Bu durum illitlerin tabaka aralarında Na zayıflığı ve ana kayada Na içeriğinin oldukça düşük olması ile de ilişkilidir. Zira az altere ana kayada da Na₂O içeriği oldukça düşük bulunmuştur. Benzer şekilde az altere ana kayaya göre (simektitik alterasyon hariç) ana elementlerin içeriğinin düşük, K₂O içeriğinin özellikle illit en fazla olmak üzere kaolinit ve illit+kaolinitte yüksek diğerlerinde çok düşük olduğu tespit edilmiştir.

Ağır element içeriklerinin değişiminin izlenmesi amacı ile yapılan karşılaştırmalarda Cu, Pb, Zn, Cd ve As içeriklerinin yosunlarda diğer bileşenlere oranla önemli oranda konsantre olduğunu göstermiştir. İkinci derecede ise çökellerde konsantrasyonlar belirlenmiştir. Bu veriler SEM ve EDS çalışmaları ile de teyit edilmiştir. Bu ağır elementlerin üçüncü sırada konsantre olduğu numuneler ise simektitçe zengin minerallerdir.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Cevherleşmenin oluşumunda rol oynayan hidrotermal çözeltiler, özellikle piroklastiklerde olmak üzere tüm volkanitlerde yaygın ve etkin alterasyonlara sebep olmuştur. Alterasyonlar cevherin üst ve alt zonlarında izlenir. Çalışma alanının değişik kesimlerinde izlenen bu alterasyonlar; silisleşme (çeşitli silis polimorfları halinde), serisitleşme, kaolenleşme ve limonitleşme-hematitleşme türlerinde ve değişik oranlarda etkili olmuşlardır. Az altere ana kayada ise kuvars, feldispat (albit, labrador, ortoklaz), biyotit, amfibol ve muskovit fenokristalleri içerir. Ana kayanın alterasyonunda gözlenen mineraller epidot, klorit, kalsit, alunit, jarosit, pirit, hematit, silis mineralleri (kuvars, tridimit, kristobalit, opal-CT) ve yanı sıra kil fazı mineralleri illit, kaolinit, montmorillonit, sepiyolit, paligorskit ve illit-

simektittir. Alterasyon minerallerindeki grup ve/veya birliklerini a-montmorillonit, b- kaolinit, c- illit, d- montmorillonit+illit, e- kaolinit+illit, f- montmorillonit+illit-kristobalit, g- kaolinit+kuvars ve/veya alunite+opal-CT, h- illit+jips şeklinde ifade etmek olasıdır.

Söz konusu mineral toplulukları genellikle asidik-zayıf nötr koşullarda cevher kayalarının yan kayacının hidrotermal alterasyonu ile oluşmuşlardır. Ayrıca, piroklastik malzemenin halmrolitik veya yüzeysel alterasyonu ile bazı montmorillonitlerin oluşumu gerçekleşmiştir. Özellikle bu tür oluşumlarda kırıntılı malzemenin montmorillonitler arasında kısmen korunmuş olduğu gözlenmiştir. Silis polimorflar, jips, pirit, kaolinit, alunite grubu mineraller (alunite ve jarosit) kuvvetli asidik, illit ve montmorillonit zayıf asidik ve zayıf alkalın koşullarda oluşmuştur. Jips, alunite ve/veya pirit sülfat iyonlarınca zengin çözeltilerden itibaren oluşmuştur. Murgul bölgesinde cevherin üst zonlarında yaklaşık bir metre kalınlıkta mikrokristalin saf jips oluşumları tespit edilmiştir. Bu durum cevher zonunun üst kesimlerinde kükürtlü çözeltilerin zenginleştiğini ve ana kayanın alterasyonu sonucu açığa çıkan Ca iyonu ile jipsi çökelttiği şeklinde yorumlanabilir. Öte yandan alterasyon sonucu ana kaya kimyası önemli oranda değişmiş olup, bu değişimler doğaldır ki sonuç mineral türlerine büyük ölçüde bağlıdır. Cevherin üst zonlarında gözlenen illitlerin diğer illitlere oranla K_2O içeriklerinin ve kristalinitelerinin daha yüksek olduğu, elektron mikroskopta ise levhamsı şekilde gözlemlendiği tespit edilirken, taban zonlarda gözlenenlerin ise elektron mikroskopta çok daha ince yaprağımsı şekillerde olduğu ve kenarlarının keskin olmadığı belirlenmiştir.

Nötr veya alkalın tür hidrotermal alterasyonlarda önemli miktarlarda alkali toprak elementleri çözeltide bulunur (Utada, 1980). İncelenen montmorillonitlerin ana kayaya oranla SiO_2 ve kısmen Al_2O_3 , MnO ve CaO zenginleşmesi yanında, Na_2O ve K_2O içeriği yönünden fakirleşme göstermiştir. Bölgede genelde ortaç bileşim sergileyen volkanik

kayaçların bozunması sonucu oluşan montmorillonitin illite dönüşümünü sırasında Ca ve Mg hidratasyon enerjilerinin yüksek olması nedeniyle çözeltiye geçmektedir. Ana kayacın K_2O içeriği %3.0-5.35 arasındadır. Montmorillonitlerin K_2O içeriğinin düşük (<% 0.5) olması bu elementin hareketliliğinin düşük olmasıyla ilişkilidir.

Volkanik malzemenin bileşiminde bulunan SiO_2 nin hidrotermal çözeltilerle etkileşimi feldispatın kaolinite alterasyonuna neden olmuştur. Asidik ve/veya kuvvetli asidik koşullarda amorf silis ve silis polimorfları öz şekilli kaolinit kristalleri ile birlikte oluşmuştur. Kuvvetli sülfürik asidik çözeltiler siyah cevher mineralleri ve sülfat minerallerinin oluşumunu sağlamış ve bu cevher minerallerinin dış zonlarında çözeltilerin nötr ve/veya zayıf alkalın olmasıyla illit çökelmiştir. Özellikle Ordu yöresinde gözlenen illitlerin diğerlerine oranla Fe_2O_3 ve MgO içerikleri daha düşüktür. Genelde ise masif sülfat yatakları ile ilişkili olarak oluşan illitler yüksek Al ve düşük Fe ve Mg içerirler. Fe elementinin içeriğinin düşük olması muhtemelen illitle eş zamanlı olarak oluşan Fe-sülfat ve/veya Fe-oksit minerallerinin oluşumunu sağlayan demirin çözeltiden ayrılmasıdır.

X-ışınları çalışmaları ve SEM incelemeleri sonucunda K_2O içeriği yüksek olan illitlerin kristalinitesinin daha iyi olduğu ve plaka yapısının daha iyi geliştiği belirlenmiştir. Gerek kimyasal analiz sonuçları gerekse de diğer analizler incelenen illitlerin 150-250 °C sıcaklıkta oluştuğunu açıklar. Özellikle Murgul yöresindeki illitlerin K_2O içeriklerinin %9.0 dan yüksek olması yüksek sıcaklıkta kristallenmeyi göstermektedir. Inoue vd. (1987 ve 1992) ve Inoue (1995) montmorillonitin illite olan dönüşümünün doğal hidrotermal sistemlerde montmorillonitin çözünmesi ve illitin kristallenmesi şeklinde olduğunu belirtmiştir. İllitlerin bazılarının K_2O içeriklerinin düşük ve CaO içeriklerinin yüksek olması illitlerin kısmen simektitik tabaka içerdiği şeklinde yorumlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Ayan, Z., 1991, Şebinkarahisar (Giresun) kuzeybatısındaki Pb-Zn-Cu cevherleşmesinin mineralojik-jeokimyasal incelenmesi ve kökensel yorumu. Doktora Tezi, D.E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 186 s., İzmir.
- Ayan, Z. ve Dora, Ö., 1993, Şebinkarahisar (Giresun) kuzeybatısında yer alan granitoid sokulumu ve yöredeki Pb-Zn cevherleşmesi ile olan ilgisi. TJK Bült., 8, 160-168.
- Çağatay, M.N., 1977, Development of geochemical exploration techniques for massive sulphide ore deposits, eastern Black Sea region, Turkey; Unpub. Ph. D. Thesis, Univ. London, 364 p.
- Çağatay, M.N., 1993, Hydrothermal alteration associated with volcanogenic massive sulfide deposits: Examples from Turkey. Econ. Geol. 88, 606-621.
- Çelik, M., Karakaya, N. ve Temel, A., 1997, Giresun Yöresi Alunit, Kaolen ve diğer metal dışı Mineralleşmelerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Ekonomik Önemlerinin Araştırılması, TÜBİTAK, YDABÇAG-139, 172s. (yayınlanmamış).
- Çelik, M. ve Karakaya, N., 1997a, Giresun-Bulancak yöresi kil oluşumlarının incelenmesi. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Kütahya, Türkiye, I. Işık, ed., 59-65.
- Çelik, M. ve Karakaya, N., 1997 b, Ordu ve Giresun civarında gözlenen hidrotermal kil oluşumlarının incelenmesi. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Kütahya, Türkiye, I. Işık, ed., 99-106.
- Çelik, M. and Karakaya, N., 1998, Hydrothermal alteration and spring water geochemistry of Şebinkarahisar (Giresun, NE Turkey), volcanic field, Mineralogic Magazine, 62A, 290-291.
- Çelik, M. and Karakaya, N., 1999, Major- and trace element mobility in Hydrothermal altered of the Şaplıca, Şebinkarahisar (Giresun, Turkey), European Journal of Mineralogy, 11, 48 p.
- Çelik, M., Karakaya, N. and Temel, A., 1999, Clay minerals in hydrothermally altered volcanic rocks, eastern Pontides, Turkey, Clays and Clay Minerals, 47/6, 708-718.
- Ercan, T. ve Gedik, A., 1983, Pontidlerdeki volkanizma: Jeoloji Mühendisliği, 18, 3- 22.
- Gedikoğlu, A., Pelin, S., Özsayar, T., 1979. The main lines of geotectonic development in the East Pontids in the Mesozoic areas: Geochome-I, 555-580.
- Gündoğdu, M.N., 1982, Neojen yaşlı Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi: Doktora tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 386 s. (yayınlanmamış)
- Inoue, A., 1995, Formation of clay minerals in hydrothermal environments. In: Origin and Mineralogy of Clays. B. Velde, ed., Springer, Berlin, 268-330.
- Inoue, A., Kohyama, N., Kitagawa, R. and Watanabe, T., 1987, Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite. Clays and Clay Minerals, 35, 111-120.
- Inoue, A., Utada, M. and Wakita, K., 1992, Smectite-to-illite conversion of smectite to illite. Applied Clay Science 7, 131-145.
- JICA, 1998, Report on the mineral exploration in the Espiye area, the Republic of Turkey, Phase II, III., Japon Int. Coop. Agency Metal Mining Agency of Japon, MTA Report, 10066-10067, 118,119 p.
- Karakaya, N. ve Karakaya, M.Ç., 2001, Hydrothermal Alteration of The Şaplıca Volcanic Rocks, Şebinkarahisar, Turkey. International Geology Review, 43/9, 953-962.
- Karakaya, N. ve Karakaya, M.Ç., 2001, Şaplıca (Şebinkarahisar,Giresun) Volkanitlerinin Hidrotermal Alterasyon Türlerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri: Türkiye Jeoloji Bülteni, 44/2, 75-90.
- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N. ve Ekmekçi, M., 2005, Doğu Karadeniz Bölgesindeki Bazı Maden Yatakları ile Yüzey ve Yeraltısuyu Kimyası Arasındaki İlişkinin Araştırılması TÜBİTAK YDABÇAG-103Y016, 159 s.
- Ketin, İ., 1966, Anadolu'nun tektonik birlikleri: MTA Bülteni, 66, 20-34.
- Köprübaşı, N., 1993, Tirebolu-Harşit (Giresun) arası Jura-Kretase yaşlı magmatik kayaların petrolojisi ve jeokimyası. Türkiye Jeoloji Bült., 36, 139-150.
- Novoviç, T., 1979, Contribution to the knowledge of main types of mineralizations in copper, zinc and lead deposits in Black Sea region, Turkey. Geochome-I, 16-29s.

- Özsayar, T., Gedikoğlu, İ. ve Pelin, S., 1981, Artvin yöresi yastık lavlarının yaşına ilişkin paleontolojik veriler. K.T.Ü. Yerbilimleri Derg., 2/1-2, 2-37.
- Şengör, A.M.C., 1980, Türkiye Neotektoniğinin esasları: Türkiye Jeoloji Kur. Yerbilimleri Özel Dizisi, Ankara, 40s.
- Şengör, A.M.C., 1982, Kimmerid Orojenik sisteminin evrimi: Orta Mesozoyik'de Paleo Tetis'in kapanması olayı ve ürünleri. TJK Kurultayı: 45-46.
- Terzioğlu, M.N., 1985, Reşadiye (Tokat) kuzeyindeki Eosen yaşlı Hasanşeyh plato bazaltlarının mineralojik, petrografik ve jeokimyasal incelenmesi. C.Ü. Müh. Fak. Dergisi, 2/1: 106-133.
- Tokel, S., 1972, Stratigraphical and volcanic history of Gümüşhane region, NE Turkey: Ph. D. Thesis, Colage Univ., London.
- Tokel, S., 1973, Doğu Pontidlerin Mesozoyik ve Tersiyer'deki gelişmesi ve bu gelişmenin Kuzey Anadolu Zonu ile muhtemel ilişkileri: Cumhuriyetin 50. Yılı Yer Bilimleri Kongresi, Tebligler, 1-5.
- Tokel, S., 1977, Doğu Karadeniz Bölgesinde Eosen yaşlı kalkalkalin andezitler ve jeotektonizma. TJK Bült., 20: 49-54.
- Utada, M., 1980, Hydrothermal alteration related to igneous activity in Cretaceous and Neogen Formations of Japan. Mining Geology Japanese Special Issue, 5, 507-522.