



**GEOSOUND**



# YERBİLİMLERİ

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Petrol ve Maden Arama Çalışmalarının Değerlendirilmesinde Bulanık Küme Kuramının (Fuzzy Set Theory) Kullanılması <i>Using Fuzzy Set Theory for Oil and Mine Prospect Data Appraisal</i> Fethi Ahmet YÜKSEL, Ekrem MANISALI, Şakir ESNAF.....	1
Isparta Güneyinde Yeralan Tersiyer Yaşı Türbiditik Birimlerin Fasiyes Özellikleri <i>Facies Characteristics of the Tertiary Turbiditic Units Southern of Isparta, Turkey</i> Fuzuli YAĞMURLU.....	17
Karadağdere-Gümüştuğ (Torul-Gümüşhane) Antimon Zuhurlarının Jeolojisi, Mineralojisi ve Dokusal Analizi <i>Geology, Mineralogy and Structural Analysis of the Karadağdere-Gümüştuğ (Torul-Gümüşhane) Antimony Occurrences</i> Necati TÜYSÜZ, Kemal ÖZDOĞAN.....	29
Delme-Kamalama ve Elmaslı Tel Kesme Mermi Üretim Yöntemlerinin Maliyet Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması <i>The Comparison of Cost Analysis Results of Tripartite Wedge and Diamond Wire-Saw Techniques</i> Ercüment YALÇIN, Yunus KIBAR .....	43
Tokat-Reşadiye-Toklar Bentonitlerinin Teknolojik Özellikleri <i>Technological Properties of Tokat-Reşadiye-Toklar Bentonites</i> Gültekin KAVUŞAN, Turhan ÖZDEMİR.....	53
GRPET: Granitoidlerde Grafiksel Ağırlıklı Bilgisayar Uygulamaları <i>GRPET: Graphically Intensive Computer Applications for Granitoids</i> Fuat YAVUZ, Ali Haydar GÜLTEKİN.....	67
Levent (Malatya) Yöresinde Yüzeylenen Miosen Yaşı Kayaçların Litostratigrafisi <i>Lithostratigraphy of the Miocene Sediments in Levent (Malatya) Area</i> A.Sibel ÖZGÜR.....	83

Kırka Tinkal Cevherinin Dekrepitasyon Yoluyla Zenginleştirilmesi ..... 93

*Concentration of Kırka Tinkal ore by Decrepitation*

Ender SÖNMEZ, M.SADIKOĞLU.....

93

Low-Grade Regional Metamorphism in Eastern Pontides and Its Geotectonic

Significance, Çaykara (Trabzon) Area, NE Turkey

*Doğu Pontid'lerde Düşük Dereceli Bölgesel Metamorfizma ve Jeotektonik*

*Önemi, Çaykara (Trabzon) Yüresi, KD Türkiye*

Salim GENÇ.....

101

Tavra Vadisinin (Sivas Kuzeyi) Hidrojeolojisi ve Yeraltısu Kalitesi

*Hydrogeology and Groundwater Quality of the Tavra Valley (North Sivas)*

Fikret KAÇAROĞLU, Murat ŞAHİN.....

117

Tinkal Cevherinin Döner Fırında Patlatma Yoluyla

Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması

*Experimental Investigation of Concentration Possibility of Kırka-Tincal*

*ore by Decrepitation in Rotary Furnaces*

Turan BATAR, Mustafa AKDAĞ, Bayram KAHRAMAN, M.Selami ALP.....135

Düşük Tenörlü Lityumlu Killerden  $H_2SO_4$  Liçi ve Kavurma-Su

Liçi ile Lityum Kazanımı

*Lithium Recover from Low-Grade Lithium-Bearing Clays by  $H_2SO_4$*

*and Roast-Water Leach Processes*

Hasan MORDOĞAN, Mustafa AKDAĞ, Cahit HELVACI.....141

Mineral Chemistry of Tourmalines from the Gümüşler Sb-Hg-W

Deposits (Niğde Massif, Central Turkey)

*Gümüşler (Niğde Masifi, Türkiye) Sb-Hg-W Oluşuklarında Görülen*

*Turmaliinlerin Mineral Kimyası*

Miğraç AKÇAY.....151

Burial Dolomitization within Atoka Carbonates

*Atoka Karbonatlarında Gömülme Dolomitleşmesi*

Muhsin EREN.....163

**PETROL VE MADEN ARAŞTIRMA ÇALIŞMALARININ  
DEĞERLENDİRİLMESİNE BULANIK KÜME KURAMININ  
(FUZZY SET THEORY) KULLANILMASI**

**Fethi Ahmet YÜKSEL**

*I.Ü., Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Avcılar - İstanbul / Türkiye*

**Ekrem MANİSALI**

*I.Ü., İnşaat Mühendisliği Bölümü, Avcılar - İstanbul / Türkiye*

**Şakir ESNAF**

*I.Ü. İşletme Fakültesi, Üretim Bölümü, Avcılar - İstanbul / Türkiye*

**ÖZET :** Maden ve petrol aramalarında yerbilimlerinin çeşitli verilerinin (tektonik, stratigrafik, jeofiziksel, jeokimyasal, petrografik v.b.) tamamının koordineli olarak yorumlanması veya bazı durumlarda eksik veya yetersiz verilerin kullanılması gerekmektedir. Bu durumlarda elde mevcut verilerin değerlendirilmelerinde bazı klasik istatistiksel yöntemler kullanılmaktadır. Kisılı zaman ve ekonomiklik söz konusu olduğundan, maden ve petrol arama verilerinin değerlendirilmesinde, şimdije kadar, kullanılan klasik yöntemlere alternatif olarak, son yıllarda, farklı bakış açılı yöntemler önerilmiştir.

Bilinen jeoistatistik yöntemler, genellikle, olasılık teorisini esas alır. Olasılık teorisini esas alan bazı klasik yaklaşımardan Monte Carlo simülasyon ve sayısal olasılık yöntemleri, öncelikle istatistiksel verinin istenilen miktarda kullanılabilirliğini kabul eder.

Bulanık küme kuramı ise olasılık kuramından ziyade olabilirlik kuramına dayanmaktadır. Esas olarak Bulanık Kümeler kuramının amacı belirsizlik ifade eden, tanımlanması güç veya anlamı zor kavramlara üyelik derecesi atayarak onlara belirlilik getirmektedir.

Yöntem bazı verilerin eksik, muğlak veya subjektif olduğu durumlarda uygundur. Diğer bir deyişle olasılık teorisine dayanan klasik yöntemlerin yerine bir ikâne değil alternatif bir yaklaşımındır.

Arazi çalışmalarının değerlendirilmesinde amaç arazi çalışmalarının kullanılır hale getirilmesinde, konumuz açısından, cevher ve hidrokarbon potansiyelini incelemektedir. Geçen son on yıl boyunca petrol jeolojisinde sağlanan gelişmelere rağmen biz yerbilimciler hala hidrokarbon dolumlarını verecek jeolojik prosesleri tam olarak anlıyamıyoruz. Böylece, bir petrol aramadaki hidrokarbon miktarının kantitatif ön keşf yöntemleri hala gelişmektektir. Eksiksiz bir kantitatif yaklaşımın hala yetersiz olmasının sebeplerinden biri, ölçülen verilerin duyarlı olmaması ve tam olmayan bilgi ile yorumla gidilmesindeki şeke ve kavram eksikliğidir.

Bu çalışmada, yerbilimlerinin değişik disiplinlerinden elde edilen bilgilere birçok faktörün etkisinin sayısal olarak ifade edilemediği, ancak sözel olarak belirtildiği bilgi sistemlerinde; az, çok, düşük, normal, yüksek, vs. gibi "sözel değişkenler"den bulanık kümeler yardımıyla sayısal sonuçlara nasıl varılabileceği tartışılmaktadır.

## USING FUZZY SET THEORY FOR OIL AND MINE PROSPECT DATA APPRAISAL

**ABSTRACT :** *In this paper new methodology is presented for oil and mine prospect evaluation. This method, based on fuzzy set theory, is especially reasonable when collected data are vague or subjective. The main problem is How to be transformed qualitative data in to quantitative data. It is solved by suggested method.*

*It must be known that this method is just an alternative approach, not a substitute for classical methods based on probability theory.*

### 1. GİRİŞ

İnsan mantığının basit bir düşünce sisteminde olmadığı, tersine çeşitli mantık sistemlerinin konbinasyonu şeklinde olduğu bilinmektedir. Çünkü insan tamamen belirsiz bir ortamda yaşamaktadır. Fakat, insanın ele aldığı herhangi bir konuda olabildiğince mantıklı olması beklenir. İçinde yaşadığımız yüzyılımızın son çeyreğinde mantık kavramı, bilgisayarların son derece hızlı gelişmesine rağmen, hala gerçek anlamda tam olarak kullanılmamaktadır.

İnsan mantığı, bünyesinde Boole mantığıyla semantik (semantics) - kelime anlam bilimi - mantık sistemini birleştirip daha yüksek düzeyde mantık sistemi oluşturur. Bir taraftan, Boole mantık sistemi, entropiyi (entropy) - elde edilemezlik - azaltırken, diğer yandan, semantik sistem tam tersi işlem yapar (Aluja, 1986). Boolean mantık sisteminden, doğal mantık sistemi olan insan düşüncesine geçmek için, özellikle, bu mantık yapısının evrensel olmadığı, aksine kişisel olduğu kabul edilmelidir.

Piaget, Valery, Lukacievicz, Post ve özellikle Russel gibi bir çok düşünür araştırmalarında, insan düşüncesine yakın olabilecek mantık sistemleri aramışlardır (Aluja, 1986). Daha sonra Zadeh (1983) geliştirdiği modelleme sistemiyle, bilgi-işlem

sisteminin özelliklerini bir arada toplayıp gerçekçi bir tutumla doğal manuşa yaklaşmıştır.

Klasik mantıkta, bir iddianın doğruluk değeri önerme doğru ise "1", yanlış ise "0"dır. Genel olarak, P önermesinin doğruluk değerini veren Pv ya "Sıfır" ya da "Bir"dir. Bulanık mantıkta ise, bir önermenin doğruluk derecesinin ifadesi Pv ise "0" ile "1" arasındaki herhangi bir sayı olabilir.

Klasik mantıkta olduğu gibi Bulanık (Fuzzy) mantıkta da bir önermenin doğruluk derecesi ifadesi "Değil", "Ve", "Veya", "Gerekir", "Eğer", ve "Ancak eğer" gibi mantıksal ifadelerin uygulanmasıyla değişir.

Yerbilimlerinde, her türlü saha çalışmalarının değerlendirilmesi için, toplanan bireysel ve kollektif jeolojik bilgi kümelerinin, topluca bir arada ele alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Toplanan arazi verilerinin eksik, muğlak veya subjektif olduğu hallerde, bu verilerin değerlendirilmesini, olasılık teorisine dayanan klasik yöntemlerle yapmak pek mümkün olamamaktadır. Bu durumda, ancak, "olasılık" teorisi yerine, "olabilirlik" teorisini esas alan bulanık küme teorisiyle çözüm bulunabilmektedir.

Cevher ve hidrokarbon potansiyelinin belirlenmesi için kullanılan arazi verilerinin, yeterli duyarlılık olmaması veya bu konuda eksik bilgiye sahip olunmasından dolayı, kantitatif bir ön değerlendirme yapılmasında ciddi problemlerle karşılaşılması kaçınılmazdır.

Hidrokarbon gelişimi, göçü ve toplanmasını, Monte Carlo simülasyonlarıyla birleştiren, çeşitli sayısal olasılık yöntemler, öncelikle, istatistiksel verilerin yeterli miktarda bulunabilirliği ölçüสünde olasılık teorisini kullanmaktadır.

Bulanık kümelerle ilgili olarak, son yıllarda, mühendislik ve işletme konularında birçok araştırma ve değerlendirme çalışmaları yapılmıştır (Türkşen, 1985a; Türkşen, 1985b; Kaptanoğlu ve Özok, 1987; Öcal, 1987; Manisalı, 1993; Baray, 1993a; Baray, 1993b). Yerbilimlerinde (jeoloji, jeofizik, maden, jeomorfoloji v.b) de bu değerlendirme yönteminin kullanılması, konunun uzmanlarına büyük kolaylıklar sağlayabilecektir.

## 2. İKİ TİP BULANIKLIK

Öncelikle iki tip bulanıklığı ayırt etmek önemlidir. Tablo 1 de görüldüğü gibi, temel olarak iki tip belirsizlik vardır. Muğlaklık (vagueness veya fuzziness) ve müphemlik-anlam belirsizliği-(ambiguity).

Tabloda verilen bazı eş anlamlı kelimeler (synonyms) kendini- açıklayan kelimelerdir. Genellikle, muğlaklık, sınıf veya grup sınırlarını kesin veya hassas tanımlamadaki güçlükleri ifade eder. Oysa, müphemlik ise, iki veya daha çok seçenek (alternatif) arasında bir veya pek çok ilişki açısından bir seçim gerektiğinde, çözümlenemeyen bir olayı ifade eder. Belirsizlik kaynakları, bilgi eksikliğinden, yapısal veya hatta bilgisizlikten ortaya çıkabilir.

**Tablo1.** İki tip belirsizlik.

Muğlaklık (Vagueness)	Bulanıklık Dumanlılık Buluşuluk Berraksızlık Keskin olmamazlık	(fuzziness) (haziness) (cloudiness) (unclearness) (sharplessness)
Müphemlik (Ambiguity)	Özgün olmama Sapmalılık Ayrıcalık Genellilik Değişiklik Birden çoka olabilirlik	(nonspecificity) (diversity) (divergence) (generality) (variety) (one-to-many)

### 3. OLASILIK VE OLABİLİRLİK KAVRAMI

Olabilirlik, bulanık kümelerin esasını teşkil eder. Geleneksel olarak, "Muğlaklık" (vagueness) ve "Anlam Belirsizliği" (ambiguity) kavramlarının her ikisi de olasılık (probability) yaklaşımıyla açıklanmaktadır. Olasılık kavram olarak, bir olayın olabileme şansı veya tekerrür sıklığı ile ilişkilidir. Olabilirlik ise, olayın fizibilite düzeyi, olayla ilgili verdigimiz kararın ve olay hakkındaki inancımızın derecesi veya olayı yorumlamadaki kolaylıklar açısından bizim algılamamızla iç içedir. Uzun yıllar, açıkça görüldü ki belirsizliğin bazı önemli kavramları klasik olasılık teorisi ile incelenmemiştir. Gerçek hayatı karşılaşılan bir çok durumlarda olayla ilgili ön bilgiler istatistiksel bir yaklaşımla tahmin için, genellikle, yetersizdir. Böyle durumları etkili bir şekilde ele alabilmek için, değişik tip bir matematik, olabilirlik teorisi, geliştirilmiştir (Dubois ve Prade, 1988). Olasılık ve olabilirlik yaklaşımı, açıkça ve üstü kapalı olarak olasılıklardan ziyade olabilirlik konularıyla ilgilendir. Bu nedenle, her iki metod, kavram olarak farklı olmakla kalmaz matematik olarak da birbirinden ayırdır.

Bu iki kavram aşağıda verilen iki örnekle açıklanabilir. Örneğin, "yarın deprem olacak" ifadesinde olasılıklı bir durum anlaşılrken, "eski bina" ifadesinde ise "eski" kelimesinden kaynaklanan bir bulanıklık söz konusudur. Ama her iki ifadede de bir belirsizlik vardır. Ancak, olasılığın doğruluk değeri zamana bağlıdır. Ayrıca, gerçekleşmesi ümit edilen durum bu zaman sonunda sınanabilir ve önermenin doğruluk değeri kesinleşir. Oysa, "eski bina" ifadesinde, zamana bağlılık ve zaman sonunda varılan durumun sınanması, bu önermenin doğruluk değerini etkilemeyecektir. Ayrıca, olasılık dağılımı olayla ilgili belli sayıda tekrarlanan gözlem sonuçlarından elde edilirken, olabilirlikte böyle bir durum genellikle söz konusu değildir.

Olabilirlikte genelde uzmanların bilgilerine başvurulmaktadır. Olasılıkta ise böyle bir şey sözkonusu değildir, mümkün olduğu kadar, olayın geçmişiyle ilgili yeterli düzeyde veri toplanmalıdır.

#### 4. BULANIK KÜME TEORİSİ

Belirsizlikleri, özellikle bulanıklılığı (fuzziness), incelemek için, 29 yıl önce Zadeh (1965) tarafından önerilen ve olabilirlik teorisinin çekirdeği sayılan bulanık küme teorisi (fuzzy set theory) tanımlacaktır. Bulanık kümeler (fuzzy sets) ve geleneksel kümeler (crisp sets) arasındaki fark aşağıda açıklanmıştır. Örneğin,  $N=(1,2,3,4,5)$  bildiğimiz klasik bir küme olsun. Bu küme, pozitif tam sayılı beş elemanlı bir kümedir. Burada, bir elemanın ana özelliği onun üyeliğidir. Yani, kümeye aittir veya değildir. Bu kümeye üye olmakla olmamak arasındaki bağlantı bellişsiz değildir. Böylece,  $N$  kümelerinde, her bir elemanın üyelik derecesi (1,2,3,4 ve 5) "1" dir. Diğer tam sayılar ise "0" üyelik derecesine sahiptir. Diğer taraftan, bir  $A$  fuzzy kümeleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$A = \left\{ \frac{0.1}{1}, \frac{0.3}{2}, \frac{0.5}{3}, \frac{0.7}{4}, \frac{0.9}{5} \right\}$$

Gördüğü gibi, denklem (1) de, "Paydalar"  $N$  kümelerinin elemanı olan tamsayılar ve "paylar" bu paydalarda verilen tamsayıların ondalık sayılarla ifade edilen üyelik dereceleridir. Bulanık kümeler, üyelik derecesinin, geleneksel kümelerdeki gibi, yalnızca, 0 yada 1 şeklinde değil, bunun 0 ve 1 arasındaki ondalık değerlerle ifadesi esasına dayanır. Böylece, bulanıklık kavramında, herhangi bir nesne, tam olarak, bir kümeye ait olması gerekmek, fakat, bu kümeye, kısmen, ait olabilir. Yukarıda verilen örnekte, 2 için üyelik derecesi 0.3 dir. Bu, 2 nin  $A$  kümelerinin bir elemanı olması konusundaki kesinliğin 0.3 olduğu anlamındadır. Olabilirlik ve olasılıkların aynı değerleri alır görünümlerine rağmen üyelik derecelerinin olasılıklar olmadığını bilmek önemlidir. Olasılıkla olabilirlik arasındaki en belirgin bir diğer fark da, olasılıkların toplamının 1'e eşit olması gereklidir, üyelik dereceleri için, böyle bir şartın olmamasıdır.

#### 5. BULANIK SAYILAR VE MATEMATİĞİ

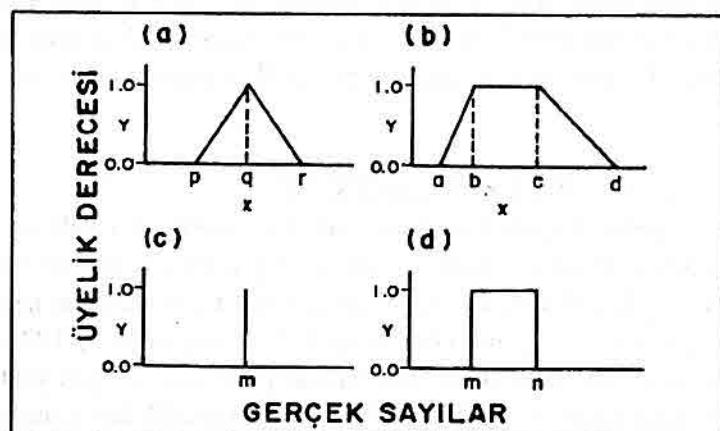
Bulanık sayılar bulanık kümelerin özel bir halidir. Bulanık sayıların en çok kullanılanlarını iki şekilde ifade edebiliriz: "Üçgen bulanık sayılar" (triangular fuzzy numbers) ve "Yamuk bulanık sayılar" (trapezoidal fuzzy numbers) tanımı. Bir üçgen bulanık sayı, üç parametre ile Şekil (1a) daki gibi tanımlanabilir. Şekilden de görüldüğü gibi eğer,  $q$  bulanık sayısını ele alıyorsak bunun anlamı,  $q$  sayısı yaklaşık olarak  $q$  değerine eşittir demektir. Şekil (1)'de  $Y$  ekseni  $q$ 'nın üyelik derecesini gösterir. Tam  $q$  değerinde üyelik derecesi 1 dir.  $p$  ve  $r$  değerlerinde ise 0 dir. Bir üçgen bulanık sayı,  $A= (p,q,r)$  nin üyelik fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\begin{aligned}
 \mu(x/A) &= 0 & x < p \\
 &= (x-p)/(q-p), & p \leq x \leq q \\
 &= (r-x)/(r-q), & q \leq x \leq r \\
 &= 0 & x > r
 \end{aligned}$$

Eğer bulanıklığı "yaklaşık olarak  $X_1$  ve  $X_2$  arasında" şeklinde ifade etmeyi tercih ediyorsak bu durumda ise, "yamuk bulanık sayıları" (trapezoidal fuzzy numbers) kullanabiliriz (Şekil 1b). Yamuk bulanık sayıyı tanımlamak için ise, dört parametre gerekmektedir.  $A=(a,b,c,d)$  yamuk bulanık sayının üyelik fonksiyonu ise aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\begin{aligned}
 \mu(x/A) &= 0, & x < a \\
 &= (1/\alpha)(x-a), & a < x < b \\
 &= 1, & b \leq x \leq c \\
 &= (1/\beta)(d-x), & c < x < d \\
 &= 0, & x > d
 \end{aligned}$$

Burada,  $\alpha=b-a$  ve  $\beta=d-c$  dir.  $X_1=b$  ve  $X_2=c$  aralığındaki üyelik derecesi 1 dir. Bir karşılaştırma için, aynı olaylarla ilgili geleneksel bir sayı Şekil 1c) de (Şekil 1a ile kıyaslayınız) ve geleneksel bir aralık ise Şekil 1d) de verilmiştir.



Şekil 1. Geleneksel ve bulanık sayıların gösterilmesi.

Bulanık sayılar özel bir çeşit de olsa sonuç olarak rakamlardır. Bu nedenle bu rakamlarla da aritmetik işlemler yapmak mümkündür. Burada, "üçgen bulanık sayı" yaklaşımını kullanarak bulanık sayıların bir çarpımını göstereceğiz.

$$A_1 = \text{yaklaşık olarak } 2=(0.6/1 , 1.0/2 , 0.7/3)$$

$$A_2 = \text{yaklaşık olarak } 4=(0.8/3 , 1.0/4 , 0.7/5)$$

$$A_1 \times A_2 = (0.6/1 , 1.0/2 , 0.7/3) \times (0.8/3 , 1.0/4 , 0.7/5)$$

$$= (0.6/3, 0.6/4, 0.6/5, 0.8/6, 1.0/8, 0.7/9, 0.7/10, 0.7/12, 0.7/15)$$

Yukarıdaki  $A_1 \times A_2$  işleminden de kolayca görüleceği gibi,  $A_1$  için, 1 den 3'e kadar ve  $A_2$  için, 3 den 5'e kadar olan dizi çarpıldığında  $A_1 \times A_2$  için, işlem sonucu 3 den 15'e kadar oldukça genişler. Bu, istatistik ve olasılıktaki hatanın ne kadar geniş bir aralıktan yayılacağını göstermektedir.

## 6. YERBİLİMLERİNDE SÖZEL DEĞİŞKENLER, BULANIK KÜMELER VE BULANIK KÜME KAVRAMIYLA YORUMLAMA

Yerbilimleride, maden ve petrol arama verilerinin değerlendirilmesinde, bulanık kümeler, son yıllarda, klasik değerlendirme yöntemlerine bir alternatif olarak kullanılmaktadır (Rabinowitz ve Eck, 1988; Fang ve Chen, 1990 Kovalevsky ve Kharchenko, 1992; Chen ve Fang, 1993). Yerbilimlerinde bulanık kümeleri kullanabilmek ve bulanık küme kavramıyla yorumlama yapabilmek için, sözel değişkenler, kullanılan yöntem ve işlemlere ait bazı kavramlar verilen örneklerle açıklanmıştır.

Sözel (Linguistic) değişken deyiminden, değerlerin sayılarından çok kelimelerle ifade edildiği anlaşılmalıdır. Örneğin, kaynak kayacın organik madde içeriği "çok zengin, zengin, o kadar zengin değil, fakir, v.b" gibi kelime tariflerle karakterize edilmiş olabilir. Sözel değişkenler kavramı, klasik sayılarla birlikte, oldukça karmaşık veya kötü tanımlanmış olan jeolojik faktörler veya özelliklerin yaklaşık olarak, ortaya konması olanağını sağlar. Daha açık bir ifadeyle, sayılar yerine kelimeler kullanmak, bir değişkenin değerlerinin karakterize edilmesinde daha düşük bir duyarlılıkla ortaya koyacaktır. Bazı durumlarda, duyarlığın daha yüksek derecelerine gereksinim olmamasından dolayı, belirsiz olma durumu seçilebilir. Bellman ve Zadeh (1970)'in belirttiği "Bir sistemin karmaşaklılığı arttıkça, sistemi kantitatif olarak incelemek yeteneğimiz, duyarlık (kantitatif analizle elde edilebilen) ve uygunluk, çoğunlukla bir birini dışlayan özellikler oluncaya kadar devam eden bir eşik değer oranında azalmaktadır".

Bununla birlikte, birçok durumlarda, ölçümlerle ilişkili olarak veya kıyas ve mantık sonucu elde edilmiş değerler konusunda büyük miktardaki belirsizlikler sebebiyle Fuzzy durumunu düşünmek zorunda kalırız. O halde sözel değişkenler, Fuzzy

muhakemede bir temel olarak görev yaparlar. Bununla beraber, bu açıklamalardan hattırınlmalıdır ki sözel yaklaşım aslında tamamen kantitatif değildir. Belki hesaplamalar "görünenin ötesinde" gerçekleştirilmektedir. Ve sonuç olarak sözel yaklaşım, sayıları tekrar sözlere dönüştürmek için kullanılmaktadır.

Fuzzy muhakeme (Fuzzy reasoning) belirsizlik altında bulanık küme teorisinden elde edilmektedir. Fuzzy muhakeme ile bulanık olayların kolleksiyonundan sonuçlandırılan fuzzy netice bulmayı kast ediyoruz. Örnek olarak, kaynak kayacın TOC (toplam organik karbon) örneğidir. Kaynak kayacın TOC' si tamdır, rezervuar kayacın porozitesi oldukça yüksek, kapan antiklinal ve şapka kayaç biraz faylı, böylece, sözkonusu aramanın oldukça yüksek potansiyelde hidrokarbon vereceği sonucuna ulaşabiliriz. Aslında, kalitatif olarak muhakeme konusundaki ve terimlerin arasındaki manaları fark etme kabiliyetidir ki insan beyini makina beyinden ayırr. Fuzzy muhakemesini gerçekleştirmek için, aşağıda gösterildiği gibi, mantıksal gereklilik işlemlerini yaparız.

Eğer  $X \wedge A$  ise (bir bulanık olaysa), o halde  $Y, B$  dir (bir bulanık sonuç).

TOC örneğinde yukarıdaki işlem şöyle olacaktır.

Eğer: kaynak kayacın TOC' si ( $=x$ ) tam ise, o halde arama ( $=y$ ) ümit vericidir. Bu mantık gerekliliği işlemini,  $A \rightarrow B$  ( $A, B$  yi gerektirir). Zadeh (1975) in geliştirdiği yöntemle gerçekleştirilir.

Bir kümedeki kısmi üyeliğe olanak veren bir bulanık küme (Zadeh, 1965) geleneksel küme kavramının bir genellemesidir. Örneğin fayların geleneksel (crisp)kümesi {Normal, Ters, İlerleyen, Antitistik} olarak tanımlanabilir. Bu kümede bir elemanın üyelik derecesi 0 veya 1 dir. Yani sadece bir fay bulunabilir. Fakat, ne tip kaynağa sahip olduğumuza kesin olarak emin değilsek ne olacaktır? Bu problemi her elemana kısmı üyelik fonksiyonu olanağı veren bulanık küme çözer. O halde şunu yazabilirim.

{0.5/Normal, 0.9/Ters, 0.3/İlerleyen, 0.1/Antitistik}

Burada ondalıklı sayılar, mevcut olabilir her tip fay konusunda kişinin ne derecede inandığını göstermektedir.

Bu nedenle, bulanık küme gerçekte karşılaştığımız problemler için bazı faydalı özellikler taşımaktadır. Birinci genellemeye olanak tanırlar. Çünkü çok geniş durumlara uygulanabilir. İkinci olarak, müphem durumları rasyonel bir şekilde ele alabilirler. Son olarak, sınırların açıkça belli olmadığı problemlerde muğlaklığa uğraşırlar.

Bulanık kümelerde küme olduklarından küme tanımından bilinen işlemlere sahip olmalıdır. Bulanık kümelerdeki işlemler (örneğin, kümelerin birleşimi) bileşik kümelerdekilerden farklıdır. Örnek olarak eğer iki klasik kümemiz varsa,

A={kuvars, ortoklas, muskovit}

ve

B={kuvars, plajiolas, biyotit}

- o halde  $A \cap B$  kümelerinin kesişimi  
 $A \cap B$  {kuvars} kümesidir.

Kesişim her iki kümede bulunan bütün elemanları kapsayan küme olarak tanımlanmıştır. Bu örnek özel mineralleri ihtiyâ eder ve şahane bir şekilde klasik küme teorisiyle yönetilebilir. Ancak, kesin çizgilerle ayrılmamış ve yapısı itibariyle hassas olmayan olaylarla ilgilenmek için bulanık kümelere kullanmak zorundayız. Bulanık kümelerin kesişim işlemi yukarıda verilen geleneksel kümelerle yapılan işlemlerle aynı değildir. Daha önce ifade edildiği gibi, bulanık kümedeki bir eleman kısmı üyeliğe sahiptir. Örneğin, bir rezervuarın porozitesi aşağıdaki gibi bir bulanık küme olarak ifade edilebilir.

Porozite = {0.6/çok iyi, 0.5/iyi, 0.3/zayıf}

burada rezervuarın porozitesinin çok iyi olduğu ve porozitenin çok iyi olmasının şansları (veya inançları) 0.6 dir (subjektiflik ve muğlaklık bulanık kümenin iki karakteristiğidir). Aynı şekilde, permeabiliteyi de bir bulanık küme olarak aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.

Permeabilite = {0.4/yüksek, 0.6/orta, 0.3/düşük}

Eğer bunlar bulanık kümeler olmasalardı, permeabilite ve porozitenin geleneksel kesişimi, bu iki set ortak elemanlı olmadıkları için boş bir küme olacaktır. Ancak bunlar bulanık küme oldukları için bulanık kesişim bir başka bulanık kümeyi verecektir (bulanık küme kuramında dikotomi yoktur. Her şey belirlilik derecesiyle değişen bir yerlerdedir).

## 7. YÖNTEM

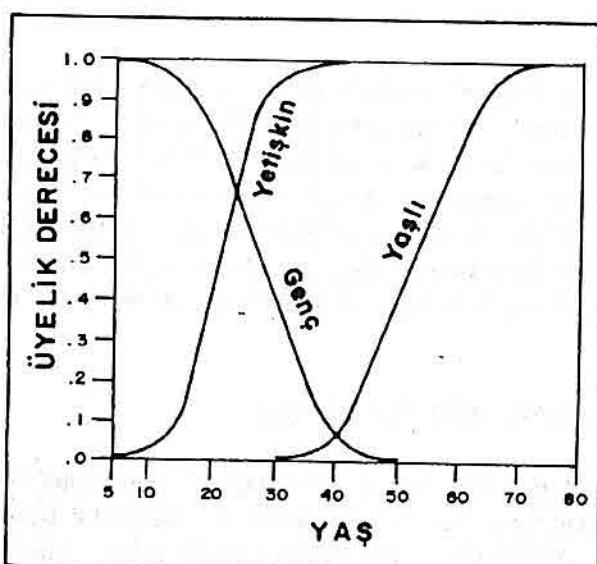
Klasik yöntemlerden, bu çalışmada önerilen yöntemi, ayıran anahtar özellik, bir değerlendirmecinin nihai sonucu (örneğin, hidrokarbon hacmi) ne tek bir sayı ile ne de tahminler aralığı şeklinde ifade etmektir; belli ki bundan da öte değerlendirme sonucu bir eğri şeklinde bulanık küme olarak ifade edilmesidir. Arama büyük ölçüde, daha sonra açıklanacağı gibi, bu eğrinin şekline bağlıdır. Bu bağımlılığı ortaya çıkarmak için öncelikle, bir şablon olarak kullanılmak üzere bir elverişlilik diyagramı oluşturulur.

Diyagramın oluşturulmasını açıklamadan önce bir benzetim (analogy) yapmak yerinde olacaktır. Bu amaçla Zadeh (1975) den aşağıdaki örnek alınmıştır.

$X$  geleneksel yaş kümesini ve  $A$  bulanık kümeyi aşağıdaki gibi tanımlayalım.

$$X = \{5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80\}$$

$$A = \{\text{genç}, \text{yetişkin}, \text{yaşlı}\}$$



Şekil 2. Sözel değişken "yaş" üyelik fonksiyonu.

Şekil 2 de görüldüğü gibi yatay eksen yaş, dikey eksen üyelik derecesini göstermektedir. Böylece  $A$  bulanık kümesinde bir eleman "yaşlı" 30 dan 80 e kadar giden bir eğri dağılımıyla ifade edilmektedir. Oysa her bir klasik küme elemanı farklı üyelik derecesine sahiptir. Eğer 45 yaşındaki bir şahsin yaşılık üyelik derecesi 0.15 ise, 60 yaşına geldiğinde üyelik derecesi 0.80'e yükselir.

Bu kavramı kullanarak, öncelikle bir arama uygunluk diyagramı oluşturulur. Gerçi bu çalışmada beş seviye kullanılmaktadır (harika, çok iyi, iyi, söyle böyle, fakir) seviye sayısı isteğe bağlıdır. Daha sonra arama değerlendirmesinde ele almak üzere bir jeolojik faktörler kümesi seçilir. Bunlar da daha sonra alt faktörler şeklinde ele alınacaktır. Örneğin, kaynak kaya bir faktördür ve kaynak kaya / organik madde bir alt faktördür. Her alt faktör bir alt bulanık kümeyi oluşturur. Bu bulanık alt kümeleri birleştirilip değerlendirilerek nihai yorumu varılır.

Oldukça sık bir şekilde arama işlemlerinde elde edilebilen jeolojik bilgi kalitatif (soft) ve eksiktir. Basit olması için, değerlendirilecek arama çalışmalarında sadece iki faktör 10

(kaynak ve rezervuar) alınır. sözel bir ölçütler (kriterler) kümesi, aşağıdaki gibi yazılabilir.

d: Eğer kaynak kayanın içeriği organik madde miktarı zengin ve rezervuarın kesim yüzeyleri gözenekli ise, o halde, bu arama iyidir.

Sözel değişkenler için değerler (yani, jeolojik faktörler ve alt faktörler) kesin olmayan ve hatta müphem olduğundan dolayı "soft" dur denilir. Fark olarak, sayısal değerler, örneğin  $x=1.5, 2.8$  v.b, "hard" dir. Örneğin,  $G_1$ 'i "kaynak kayanın organik madde içeriği",  $G_2$ 'yi "rezervuar fasiyesinin gözenekliliği" ve  $G_3$ 'ü "kaynaktan kapana göç (migration) mesafesi" olarak alalım. Aynı zamanda, sözel değişkenle (maden arama için) gösterilen bir takdirin sonucunu  $F$ 'le gösterilir. Sonra, bu şekilde verilen bilgiyi göstermek için Yager (1982) tarafından tasarlanan sonuç çıkarma yapısı aşağıdaki gibi kullanılır:

$d_1$ : "Eğer  $G_1 = \text{Zengin}$  ve  $G_2 = \text{Gözenekli}$  ise,  $F = \text{İyidir}$ ".

Ikinci küme ise aşağıdaki gibi verilirse:

$d_2$ : "Eğer  $G_1 = \text{fakir}$  ve  $G_3 = \text{vasat}$  ise,  $F = \text{fakir} \text{ dir.}$ "

elde edilir.

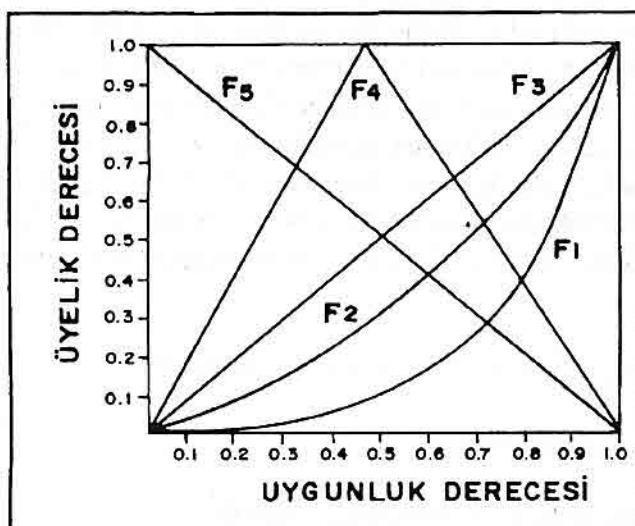
Bu yolla, araştırma sonucunda, gerekli görülen bilginin birçok ölçüt kümesini tanımlayabiliyoruz. Bu, çok ölçülü bir kümeyi kullanmak için karar vermiş olan bir jeofizikçi, jeolog veya hatta bir yerbilimci grubunun değerlendirme ölçüt kümesidir. Sonraki işlemde de, bulanık küme arakesit işlemiyle ölçütün her bir kümesi için uygunluk derecesini değerlendirmeye imkan veren toplam veri ve bilgiyi birleştirmek (veya toplamak)dır. Ve son olarak, sonuç değerlendirmesine ulaşmak için bir defa daha bütün ölçüt kümelerini birleştirmektir. Bu iki adım önerilen yöntemin özünü oluşturur.

Yöntem, her biri aşağıda tanımlanan, yedi adımdan oluşmaktadır.

#### Adım 1. Uygunluk Diyagramının Oluşturulması

Bulanık kavramı kullanarak, tahmin aralığından iki düz çizgiyle ifade edilen "iyi" ve "kötü" şeklinde bir maden ve/veya petrol aramanın değerlendirme sonucu açıklanır (Şekil 3 de  $F_3$  ve  $F_2$  fonksiyonu). Bu grafikte, düşey eksen üyelik dereceleri ve yatay eksen ise tahmin aralığıdır (uygunluk dereceleri).

Şekil 3 de gösterilen  $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5$  fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanır.

mükemmel ( $F_1$ ):  $Y=x^4$ ;çok iyi ( $F_2$ ):  $Y=x^2$ ; iyi ( $F_3$ ):  $Y=x$ orta ( $F_4$ ):  $Y=\begin{cases} 2x & <0.5 \\ 2(1-x) & \geq 0.5 \end{cases}$ kötü ( $F_5$ ):  $Y=1-x$ Şekil 3. Uygunluk Eğrileri:  $F_1$  (Mükemmel),  $F_2$  (Çok iyi),  $F_3$  (İyi),  $F_4$  (Orta),  $F_5$  (Kötü).**Adım 2. Jeolojik Faktörler ve Altfaktörler**

Jeolojik faktörler ve altfaktörlerin, bu çalışma için, kısmi listesi Tablo 2'de verilir. Her bir jeolojik faktör, ona uygun şartları tanımlayan bulanık bir alt kümedir. Örneğin, kaynak kaya / organik madde ilişkisi aşağıda ki gibi verilsin.

Kaynak kayaç/organik madde=(çok zengin, zengin, fakir, çok fakir) veya sembolik olarak,

$$G_4 = (A_1, A_2, A_3, A_4)$$

şeklinde sözel elemanlarla tanımlanır. "oldukça zengin ile daha çok veya daha az zengin" şeklinde ifade edilmeye tanımlama, ayrıca, daha ayrıntılı sözel düzenleme yapılabilir. "oldukça zengin ile daha az zengin fakat, kötüden çok daha iyisi" ifade etmekle, tanımlamaya, ayrıca, iyi ahenk verilebilir. ondan sonra, aşağıdaki gibi, daha önce açıklanan üyelik derecesi fonksiyonu kullanılır.

$$G_1 = \{ 0.9/A_1, 0.6/A_2, 0.2/A_3, 0.1/A_4 \}$$

Rezervuar ve Gözeneklilik ilişkisini veren bir başka örnek de aşağıdaki gibidir.

Rezervuar/Gözeneklilik=(çok gözenekli, gözenekli, orta gözenekli, gözeneksiz)

Bu sözel değişkenler ise  $G_2 = \{A_1, A_2, A_3, A_4\}$  şeklinde sembolik olanak gösterilir. Bu şekilde, kaynak kayadaki organik maddenin zenginliğini kalitatif değerlendirmeleri yerbilimciler (jeofizikçi, jeolog v.b.) tarafından, çok daha rahat, yapabilirler.

### **Adım 3. Karar Ölçüt Kümesi**

Bu adımda, karar vermede kullanılan ölçütlerin bir kümesi inşa edilir. Maden ve/veya petrol arama değerlendirmesi çok ölçülü karar verme işlemiyle incelenir. Örneğin, ölçütün biri aşağıdaki gibi ifade edilsin.

d: Eğer kaynak kayacın organik madde içeriği( $G_1$ ) zenginse ( $A_2$ ), ve Rezervuar ( $G_2$ ) oldukça gözenekliyse ( $A_3$ ), arama ( $F_3$ ) iyidir.

Bizzat her bir d'nin bir ölçütkümesi olduğu belirtilmelidir. Böylece, arama tahmini çok ölçülü karar vermeyle tahlil edilir.

Değerlendirme sonucunda, yerbilimcilerin bireysel veya toplu olarak yaptıkları çalışmaları kullanmak için her ölçüt kümesiyle ilgili olan uygunluk düzeylerinin derecesi ölçüt listesinde verilir (Tablo 3).

**Tablo 2. Jeolojik Faktörlerin Kısmi Listesi**

<b>Jeolojik Değişkenler</b>	<b><math>G_i</math></b>	<b><math>A_{ik}</math> Mümkin Şartlar kümesi</b>
Kapan		
Tip	$G_1$	{ideal, iyi, yeterli}
boyut	$G_2$	{çok büyük, büyük, orta, küçük}
kapanma	$G_3$	{iyi, yeterli, kötü}
Rezervuar		
Gözeneklilik	$G_6$	{çok iyi, iyi, o kadar iyi değil}
Geçirgenlik	$G_7$	{iyi, olasılıkla iyi, iyi olmaya bilir}
Derinlik	$G_9$	{sığ, orta, derin}
Sızdırma		
Bütünlük	$G_{11}$	{Sızmaz, bazı faylarla kesilme, sızıntılı}
Kaynak kaya		
Zenginlik	$G_{12}$	{çok zengin, zengin, zayıf}
Kalınlık	$G_{15}$	{çok kalın, kalın, orta ince}
Alan	$G_{16}$	{çok büyük, büyük, orta, küçük}

**Tablo 3.** Örnek Bilgi Parçaları

$d_m$	Bilgi Parçaları
$d_5$	Eğer kapan / Tip = iyi, kapan / zamanlama = Hidro karbon gücünden önce biçimlenmiş, kapan/uzaklık = orta, Rezervuar/Gözeneklilik=O kadar iyi değil, Rezervuar/Geçirgenlik= iyi, Rezervuar/kalınlık=kalın, Rezervuar/Doygunluk=iyi, sızdırmazlık/Bütünlük = sızmaz, kaynak/zenginlik=yüksek ve kaynak / olgunluk = olgunlaşmışsa, F=iyidir.
$d_{16}$	Eğer, kapan/uzaklık=çok uzak ve sızdırmazlık/bütünlük=sızıntılı ise, F=kötü 'dür.

**Adım 4.** Bireysel Karar Fonksiyonları

Bu adımda, karar fonksiyonları olarak isimlendirilen matematiksel notasyonlar haline, ölçütün bu sözel ifadeleri (Adım 3'te ki d) çevrilir. Diğer bir deyişle, bulanık kümelerde her bir eleman için üyelik fonksiyonları hesaplanır ve her d için, kişisel karar fonksiyonlarına varmak için, bu üyelik fonksiyonları birleştirilir. Örneğin, Adım 3 de verilen örnek kullanılarak, eğer 0.9 olarak "zengin" üyelik derecesi verilirse,  $\mu_{A_2}$  (zengin)=0.9 olarak yazılır. "Oldukça gözenekli" nin değeri  $\mu_{A_3}$  (oldukça gözenekli)=0.4 dür. Sonra bu aramanın "iyi" olabildiği aşağıdaki gibi hesaplanır.

$A(m)=\min(\mu_{A_2}(\text{zengin}), \mu_{A_3}(\text{oldukça gözenekli}))=\min(0.9, 0.4)=0.4$   
0.4 üyelik fonksiyonu ile "iyi" değerlendirilen bir arama çevirme kuralı kullanılarak tahmin aralığı üzerinde diyagramı çizilebilir.

$$H(m,v)=\min \{ 1, [(1-A(m)+F_p(v)] \} \quad 0.0 \leq v \leq 1.0 \text{ ve } 1 \leq P \leq 5$$

X-ekseninde işaretlenen uyumluluğa göre memnunluk derecesini veren  $H(m,v)$  kişisel karar fonksiyonu olarak isimlendirilir.

**Adım 5.** Ayrıntılı Karar Fonksiyonu

Maden ve/veya petrol aramanın ayrıntılı bir karar fonksiyonunu D ile gösterelim. Bütün kişisel karar fonksiyonlarının bulanık küme arakesitleri alınarak D hesaplanır. Burada D aynı zamanda bir bulanık alt kümedir. Bir anlamda, bu adımda, bütün yerel "ortalamalar" bir araya getirilerek global "ortalama" almaya eşdeğer olur.

**Adım 6.** Son Değerlendirme

Bu adım, incelenen alanın, arama değerlendirmesinin mükemmel, çok iyi, iyi, orta veya kötü olup olamayacağına karar verir.

**Adım 7.** Maden ve/veya Petrol Aramanın Takdir Edilen Değeri.

Son adım, aramanın bütün jeolojik ve jeofiziks olarak altfaktörlerinin değerlendirimesidir. Bu değerlendirmeler ya kantitatif ya da kalitatif olabilir.

**8. SONUÇ**

Bu çalışmada, Bulanık Küme Kuramı ve çok ölçütlü karar vermeyi esas alan arama değerlendirmelerinin diğer klasik yöntemlere bir alternatif olarak kullanılabileceği önerildi. Bu alternatif yaklaşımda sözel değişkenlerin kullanılabileceği gösterilmiştir. Yöntem, aynı zamanda, kesin olmayan veri ve eksik bilginin kullanılmasını da olanaklı kılar. Yöntem kendiliğinden kararlar vermez. Yalnızca, takdir işleminin tamamlayıcısıdır. Ölçüt kümesinde (çeşitli ağırlıklarla) yerbilimcilerin kabulünü (öznel) ve bu kabullerin sonucunu objektif olarak hesaplar.

Olasılık kuramını esas alan klasik yöntemlerin yerine olabilirlik teorisini temel alan bu alternatif yaklaşım, kullanılması halinde, arama değerlendirmelerinde zaman ve ekonomiklik sağlar.

**9. KAYNAKLAR**

- Aluja, G., 1986. "La theorie des sous-ensemble flous". C.E.P.I.A., Versailles, 2-30.  
Baray,A., 1993a. "Kesikli Üretim Sistemlerinde Çok Amaçlı İşyeri Düzenlemesi ve Bir Hastane Uygulaması". İ.Ü. Sosyal Bilimler Enst., Doktora Tezi (Yayınlanmamış), 178s.  
Baray,A., 1993b. "Bulanık Kümeler Kuramı ve İşletme Uygulamaları". İ.Ü. İşletme Fakültesi Dergisi, 22(2), 91-1104.  
Bellman,R.E. and Zadeh,L.A., 1970. "Decision Making In A Fuzzy Environment". Management Science, 17, 141-164.  
Chen,H.C. and Fang,J.H., 1993. "A New Method for Prospect Appraisal". The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 77(1), 9-18.  
Dubois,D. and Prade,H., 1988. "Passibility theory". New York, Plenum Press, 263s.  
Fang,J.H. and Chen, H.C., 1990. "Uncertainties ar Better Handled by Fuzzy Arithmetic". The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 74(8), 1228-1233.  
Kaptanoğlu,D. ve Özok,A.F., 1987. "İnsan-Makina Sistemlerinde Bulanık Kümeler Kuramının Uygulamaları". XI. Yöneylem Araştırması Kongresi Bildiri Kitabı Cilt II., XII 57-65.  
Kovalevsky,E.V. and Kharchenko,V.I., 1992. "Integrated Interpretation of Marine Engineering Geological and Geophysical Data On the Principles of Expert System Technology". Geophysical Prospecting, 40, 909-923.  
Manisalt,E., 1993. "İnşaatta Bulanık Planlama ve Programlama". İnşaat Mühendisliğinde Gelişmeler I. Teknik Kongre, Cilt 1, 538-555.

- Öcal,S., 1987. "Bulanık Alt-Kümeler Teorisiyle Bilgisayar Destekli Karar Analizi Uygulaması". XI. Yöneylem Araştırması Kongresi Bildiri Kitabı Cilt II, XII 66-78.
- Rabinowitz,N. and Eck,T., 1988. "A Note on the Fuzzy Set Theory Concept. with an Application to Seismic Hazard Analysis". *Bulletin of the Seismological Society of America*, 78(4), 1603-1610.
- Türkşen,İ.B., 1985a. "Bulanık Kümeler Kuramı ve Uygulamaları", *Yöneylem Araştırma Dergisi*, 4(1), 1-15.
- Türkşen,İ.B., 1985b. "Bulanık Kümeler Kuramı ve Uygulamaları'na Ek Açıklamalar". *Yöneylem Araştırma Dergisi*, 4(2), 109-111.
- Yager,R.R., 1982. "Multicriteria decision with soft information an application of fuzzy set and possibility theory". *Fuzzy Mathematics*, 2, 21-28.
- Zadeh,L., 1983. "Fuzzy Sets and Decision Analysis". North-Holland 3-7.
- Zadeh,L., 1965. "Fuzzy Sets". *Information and Control*, 8, 338-353.
- Zadeh,L., 1975. "The concept of a linguistic Variable and its Application to Approximate Reasoning. Part I". *Information Science*, 8, 199-246.

## **ISPARTA GÜNEYİNDE YERALAN TERSİYER YAŞLI TÜRBİDİTİK BİRİMLERİN FASİYES ÖZELLİKLERİ**

**Fuzuli YAĞMURLU**

*S.D.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Isparta / Türkiye*

**ÖZ :** Isparta güneyinde yaşları Lütésyen ile Burdigaliyen arasında değişen iki farklı türbidit birim yeralır. Yörede Kayıköy formasyonu olarak adlandırılan Lütésyen istifi daha çok karbonat düzeyleri ile aralanan dört farklı türbidit lithofasiesinden oluşur. Herbir fasiyeste yeralan türbidit tortulları çoğunlukla benzer bileşim ve doku özelliği gösterir.

Ağlasun formasyonu olarak tanımlanan Burdigaliyen yaşlı türbidit istifi, tortul bileşenlerine ve iç yapı özelliklerine dayanılarak, değişik lithofasieslerle simgelenen üç farklı bölüme ayrılmıştır. Bunlar alttan üste doğru, (1) şeyl fasiyesi, (2) kumlu fasiyes ve (3) olistostromal fasiyesten oluşur. Kalkerli şeyl ve laminit aradüüzeyleri şeyl fasiyesi içinde yaygın olarak bulunur. Kumlu fasiyes, orta ile kalın düzenli katmanlı kumtaşı ve şeyl ardalanmasından yapıldır. Olistostromal fasiyesi oluşturan bloklar ve düzensiz iç yapıya sahip tortullar, alttaki türbidit düzeyleri aşınmamalı bir dokanakla üstler.

Yörede Tersiyer yaşlı türbidit istifileri içinde yeralan tortul fasiyeleri, daha çok bölgede orta Eosen'den itibaren gelişen ofiyolit nap yerleşimleriyle ilgili olmalıdır. Diğer taraftan Miyosen başından itibaren bölgede yeniden etkili olmaya başlayan ve bindirmeli yapılarla simgelenen sıkışma tektoniği rejimi, özellikle Burdigaliyen türbidit istifi içinde saptanan tortul fasiyelerin gelişiminde önemli rol oynamıştır.

### **FACIES CHARACTERISTICS OF THE TERTIARY TURBIDITIC UNITS SOUTHERN OF ISPARTA, TURKEY**

**ABSTRACT :** Two different turbiditic assemblages occur in the south of Isparta which vary between of Lutetian and Burdigalian in age. The Lutetian sequence has been named as Kayıköy formation in this district and include four different turbiditic lithofacies which are mostly separated with carbonate horizons. Turbiditic sediments within the each facies mostly have similar sedimentary texture and compositional characteristics.

*The Burdigalian turbidite sequence which has been described as Ağlasun formation, is divided into three different facies based on the sedimentary composition and internal features. These are in ascending order; (1) shale facies, (2) sandy facies and (3) olistostromic facies. Calcareous-shale and laminite interbeds are widespread within the shale facies. The sandy facies composed mainly of medium to thick and regular bedded sandstone and shale alternation. The blocky and unregular internal organized sediments of the olistostromic facies rest with an erosional contact on the underline turbiditic sequences.*

*These sedimentary cycles within the Tertiary turbiditic sequences in the south of Isparta, are probably related to emplacement of ophiolite nappes, began the middle Eocene period. On the other hand, under the last compressional tectonic regime this region uplifted during the Miocene period and symbolized with overthrust fault systems. These new tectonic conditions probably resulted the developing of the different sedimentary facies within the Burdigalian turbiditic sequence during the deposition.*

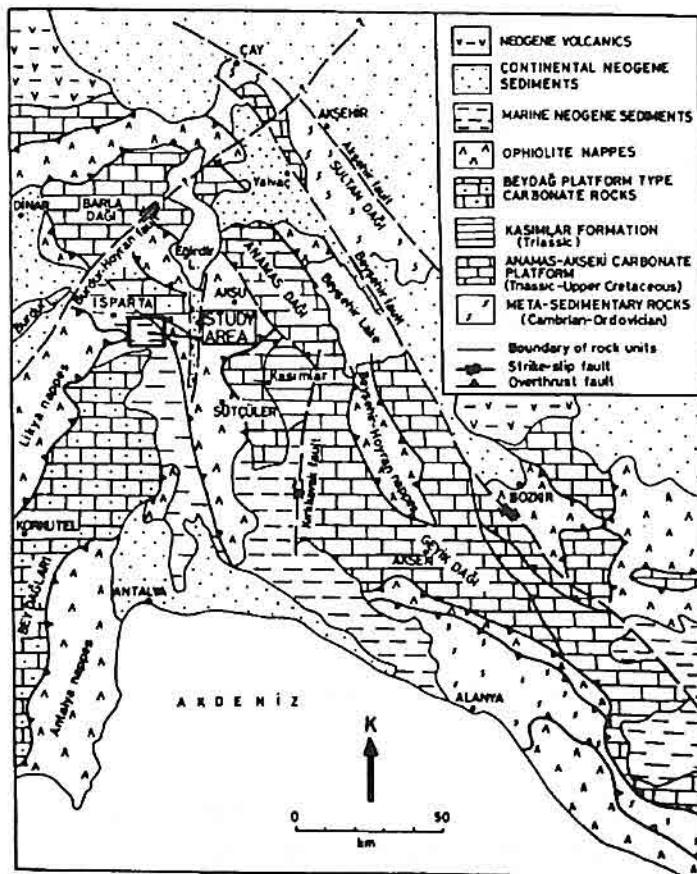
## 1. GİRİŞ

Çalışmanın yapıldığı alan Güneybatı Anadolu'da Isparta bükümü olarak bilinen bölgesel ölçekli tektonik bir yapının iç kısmında yer almaktır (Şekil 1). Antalya körfezinin şecline uygun bir geometrik yapı özelliği gösteren Isparta bükümü, genellikle KB ve KD gidişli Beyşehir ve Burdur-Hoyran fayları ile biçimlendirilmiştir. Büklümün batı kanadı otokton Beydağları karbonatlarından oluşur. Doğu kanadı ise yaşıları Triyas ile Üst Kretase arasında değişen Anamas-Akseki karbonat istifinden yapılmıştır (Yağmurlu, 1992). Isparta bükümünün iç kısmında yer alan ve önceki araştırmacılar tarafından (Poisson ve diğ., 1984; Özgül, 1984; Şenel, 1984), bölgeye Üst Kretase'de yerleştiği belirtilen Antalya napları, egemen olarak ofiyolit ve pelajik tortul bileşenlerinden yapılmıştır. Likya napları olarak bilinen allokton ofiyolit küteleri, Isparta bükümünün batı kanadı üzerinde yer almaktır. Diğer taraftan büklümün doğu kanadı Beyşehir-Hoyran napları ile üzerlenir. Beyşehir-Hoyran ve Likya naplarının yerleşim yaşı olarak Erken Eosen ile Orta Miyosen zaman aralığı değişik araştırmacılar tarafından (Poisson ve diğ., 1984; Özgül, 1984; Şenel, 1984; Yalçınkaya, 1989 ve Karaman, 1990) öngörülmüştür.

Isparta bükümünün iç kısmında yer alan Neojen yaşılı birimler, Yalvaç havzası hariç olmak üzere, çoğunlukla denizel fasyeste depolanmış tortul bileşenlerden oluşur. Büklümün dış kısmında yer alan Neojen tortulları büyük bölümyle karasal koşullarda çökelmiş bileşenlerden yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, yörede tipik görünümler sunan ve geniş bir alan içinde yüzeyleyen farklı yaşlardaki türbiditik kökenli kıritılı tortulların ayrıntılı stratigrafi ve sedimentolojik özelliklerinin belirlenmesi ve istifler içinde yer alan tortul sekansların ve bunların tektonizma ile olan ilgilerinin ortaya çıkarılmasıdır. Bu nedenle bölgede 18

türbidit tortul içeriği ile simgelenen Kayıköy ve Ağlasun formasyonları dışında kalan diğer kaya birimlerinin jeolojik konum ve özellikleri, bu yazı kapsamında çok öz olarak değerlendirilecektir.

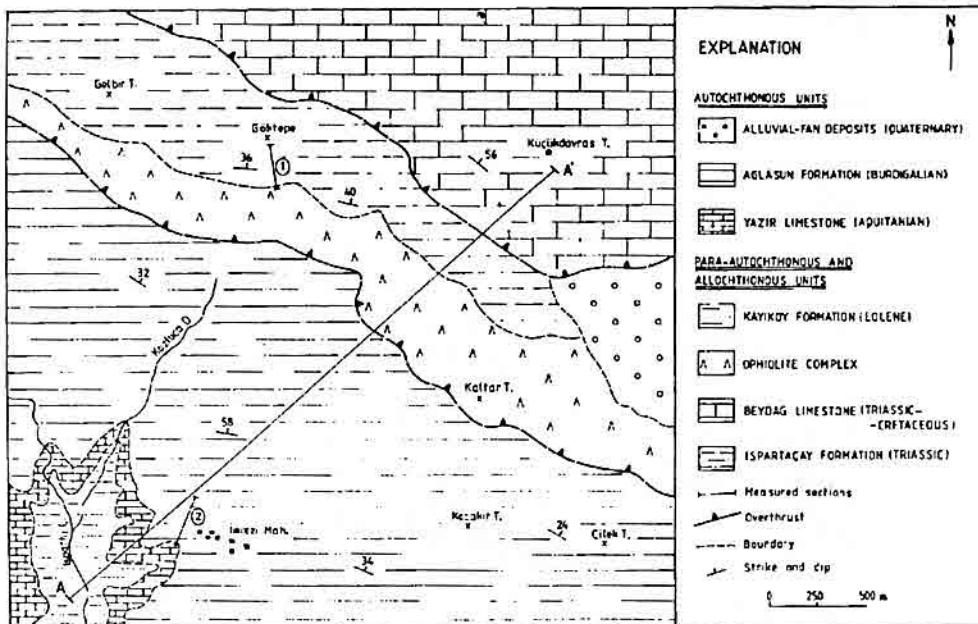


**Şekil 1.** Çalışma alanının yeri ve jeoloji konumu (Özgül, 1984 ile Poisson ve diğ. 1984'den değiştirilerek alınmıştır).

## 2. BİRİMLERİN JEOLOJİK KONUMU

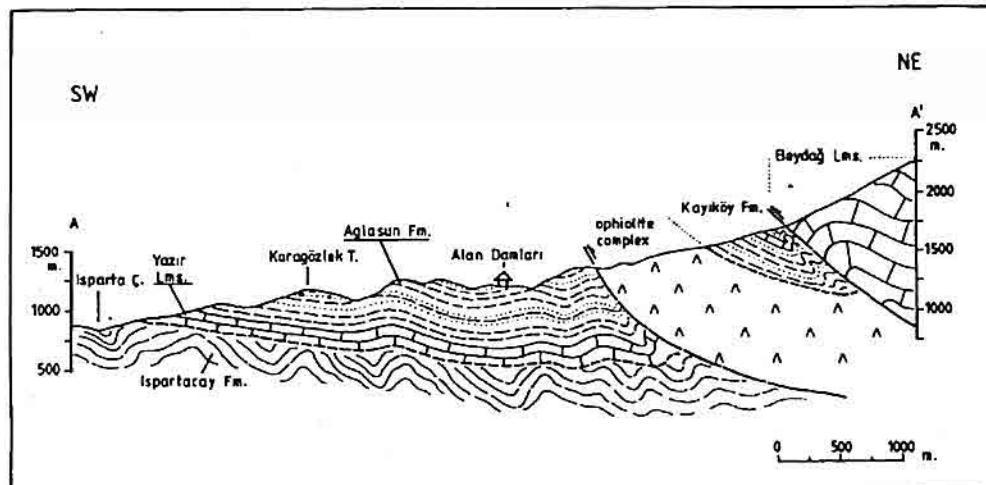
Yaşları Orta Eosen (Lütesiyen) ile Alt Miyosen (Burdigaliyen) arasında değişen türbiditik kökenli kıritılı tortullar, Isparta güneyinde geniş alanlar kapsarlar. Bu tortulların çalışma bölgesindeki yayılımları ve jeolojik konumları Şekil 2 ve 3'de verilen jeoloji haritasında ve enine kesitte gösterilmiştir. Buna göre Davras kütlesini oluşturan Triyas-Üst Kretase yaşı Beydağ Kireçtaşları, Lütesiyen yaşı türbiditik tortullardan oluşan Kayıköy formasyonunu bindirmeli bir dokanakla üzerler (Şekil 4).

Lütesiyen yaşı Kayıköy formasyonu tarafından uyumsuz bir dokanakla üstlenen allokton ofsiyolit kütlesi, Burdigaliyen yaşı Ağlasun formasyonu üzerine bindirmeli bir dokanakla oturur (Şekil 2). Yazır kireçtaşları alttaki Triyas yaşı Ispartaçay



Şekil 2. Çalışma alanının basitleştirilmiş jeoloji haritası.

formasyonuna ait pelajik tortulları açılı bir uyumsuzlukla üstler. Egemen olarak *Halobia* sp. içeren plaketli kireçtaşı, çört, radyolarit ve diyabazik arakatkılardan oluşan birim, önceki araştırmacılar tarafından (Poisson ve diğ., 1984; Dumont, 1977) "Ispartaçay Formasyonu" olarak isimlendirilmiştir. Ispartaçay vadisinde tipik görünüpler sunan bu birim,其实 Antalya naplarına ait olup, bölgeye Üst Kretase'de gelip yerleşmiş olmalıdır. Nitekim, Eğirdir güneyi Çayköy yöresinde Ispartaçay formasyonuna ait bileşenler, Üst Kretase yaşı pelajik karbonatlar üzerine doğrudan bindirmeli bir dokanakla oturur. Diğer taraftan Isparta'nın kuzeybatısında Gökçebağ yöresinde, Orta Eosen yaşı turbiditik tortullar alta bulunan Likya naplarına ait ofsiyolit kayalarını uyumsuz bir dokanakla üstler. Bu durum Likya naplarına ait allokton ofsiyolit kütelerinin Lütesiyen öncesi dönemde bölgeye yerleşmiş olabileceğini göstermesi bakımından önemlidir.

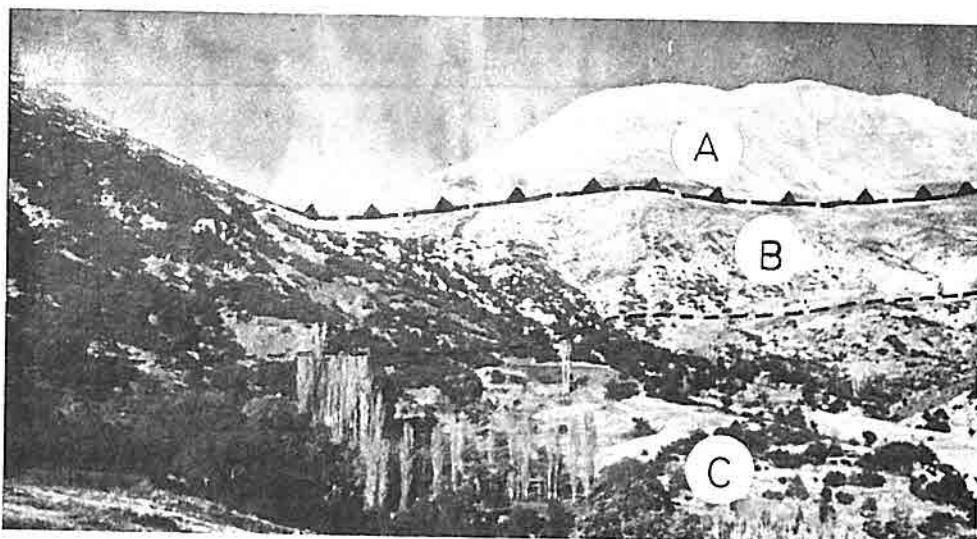


**Şekil 3.** Çalışma bölgesinde yeralan kaya birimlerinin jeoloji konumlarını yansitan enine kesit.

### 3. KAYIKÖY FORMASYONU VE TORTUL FASIYESLERİ

**TANIM:** Başlıca kumtaşı, ince taneli çakıltaşı, şeyl, kireçtaşısı ve çörtlü kireçtaşısı bileşenlerinden oluşan tortul kaya topluluğu, bu çalışmada Kayıköy formasyonu olarak ele alınmıştır. Formasyon adı Karaman (1990) tarafından Isparta'nın kuzeybatisında Kayıköy yöresinde yayılım gösteren benzer litoloji özüğine sahip tortullar için kullanılmıştır. Yazar tarafından karbonatlı tortul düzeyler içinden saptanabilen bentik foraminifer içeriğine göre (*Alveolina* sp., *Assilina* sp., *Discocyclina* sp. vb.) birime ait tortullar Isparta'nın kuzey ve güney bölgelerinde geniş bir alan içinde yüzeyler ve bazı kesimlerdeki kalınlığı 600 metreye ulaşır. Formasyona ait tipik görünüler Kayıköy yöresinin yanısıra, Isparta güneyinde Küçük Davras Tepe kesiminde ve Isparta kuzeyinde yer alan Senirce Köyü çevresinde yaygın olarak bulunur.

Kayıköy formasyonuna ait tortullar Isparta'nın güneyinde ve çalışma alanı içinde kalan bölgede Antalya naplarına ait ofsiyolitleri uyumsuz bir dokanakla üstler. Isparta'nın kuzey bölgelerinde, örneğin Senirce Köyü yöresinde ve Söbüdağbatisındaki alanlarda Kayıköy formasyonuna ait tortullar, Üst Kretase yaşı pelajik karbonatlar üzerine koşut uyumsuzlukla oturur. Dokanak aralığında kalınlığı 10-30 m arasında değişen kırmızımsı çamurtaşları yer almaktadır. Isparta'nın kuzeyindeki Gönen ve Gümüşgün yörelerinde Oligosen yaşlı post-orojenik molas oluşukları, Kayıköy formasyonunu uyumlu ve dereceli bir dokanakla üstler.

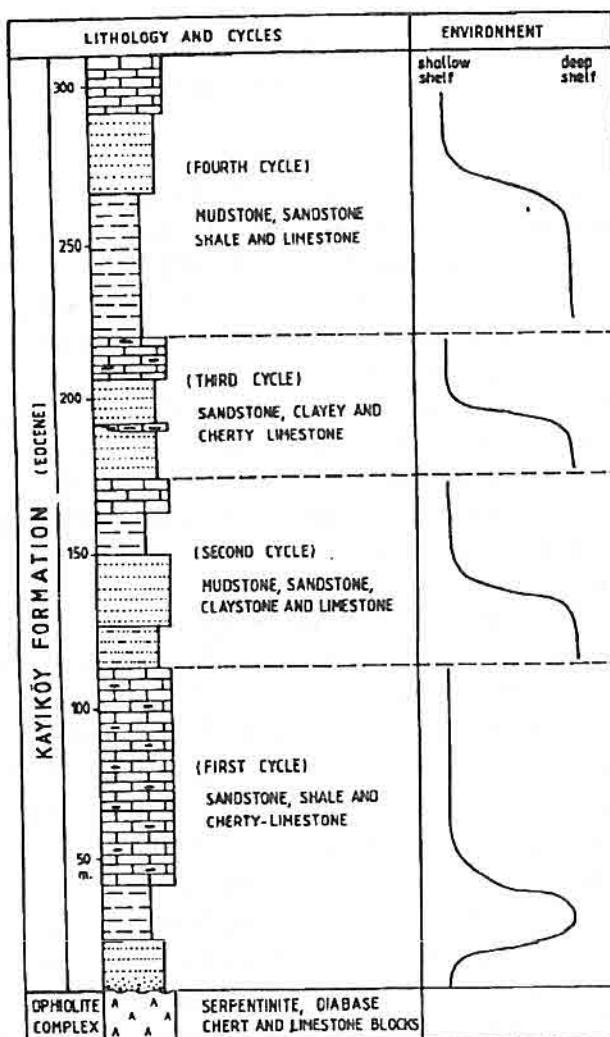


**Şekil 4.** Triyas-Kretase yaşı Davras kireçtaşı ile diğer kaya birimleri arasındaki ilişkileri gösteren fotoğraf. (A) Davras kireçtaşı masifi, (B) Kayıköy formasyonu, (C) Ofiyolit karmaşığı. Yer: Davras Dağı batısı.

Kayıköy formasyonuna ait ölçülmüş bölgümsel tipik kesit Şekil 5'de verilmiştir. Birime ait ölçülmüş kesit içinde alttan üste doğru dört farklı devresel tortul düzey (cycle) ayırtedilmiştir. Herbir devresel katman kümesi benzer tortul kaya bileşenlerinden yapılı olup, genellikle alttan üste doğru kıırıntılarından kimyasal tortullara derecelenen bir istiflenme özelliği gösterir. Ölçülen istif içindeki devresel tortul katman kümeleri çoğunlukla kimyasal tortul çökeliminden kesiklilik yüzeyleri ve litofasiyes değişim sınırları ile birbirlerinden ayrılır. Yerde kireçtaşları ile simgelenen kimyasal tortul düzeyleri ile bunları üstleyen kumtaşları arasında çoğunlukla derecelenmesiz bir dokanak yeralır.

Kayıköy formasyonunun en alt bölümünü oluşturan birinci devresel katman kümesine ait tortullar, Isparta güneyindeki çalışma bölgesinde ofiyolit karmaşığı üzerine doğrudan uyumsuz olarak oturur. Dokanak aralığında, ofiyolitten türemiş ince taneli çakıltaş düzeyleri ve ayırmaya ürünü regolitik oluşuklar olağan olarak bulunur. Birimin yaygın bileşeni olan kumtaşları yeşilimsi gri, ince ile kaba taneli, orta ile kalın düzenli katmanlı ve şeyl arakatkılıdır. Egemen olarak ofiyolitten türemiş kaya kıırıntıları içeren kumtaşları çoğunlukla litarenit bileşimli ve üste doğru tane incelmeliidir. Kumtaşlarının tabanında gözlenen akıntı ve gereç yapıları olağandır. Tortullaşma ile yaşıt gelişen oluşuk içi biçim değiştirme yapıları yersel gözlenir. Kayıköy formasyonunun egemen bileşeni olan şeyller, genellikle açık-orta grimsi, soluk yeşilimsi, düzensiz yarınlımlı ve laminit arakatkılıdır. Kömürleşmiş bitki kalıntıları ve organik maddece zengin çamurtaşı arakatkıları şeyl kesiti içinde yersel olarak bulunur.

Kireçtaşları açık-orta grimsi, pembemsi, ince ile orta düzenli katmanlı, afanitik dokulu ve yersel çörtlüdür. Çoğunlukla vaketaşı ile istiftaşı arasında bileşime sahip olan kireçtaşları seyrek olarak türbiditik kumtaşı arakatkıları içerir.



**Şekil 5.** Kayıköy formasyonuna ait ölçülmüş stratigrafik kesit ile ayırtedilen tortul sekanslar.

**YORUM :** Kayıköy formasyonu içinde yer alan tortul bileşenler Dzulynski ve Walton (1965) tarafından belirlenen filiş fasiyesine ait tanıtman özelliklerin bir bölümünü

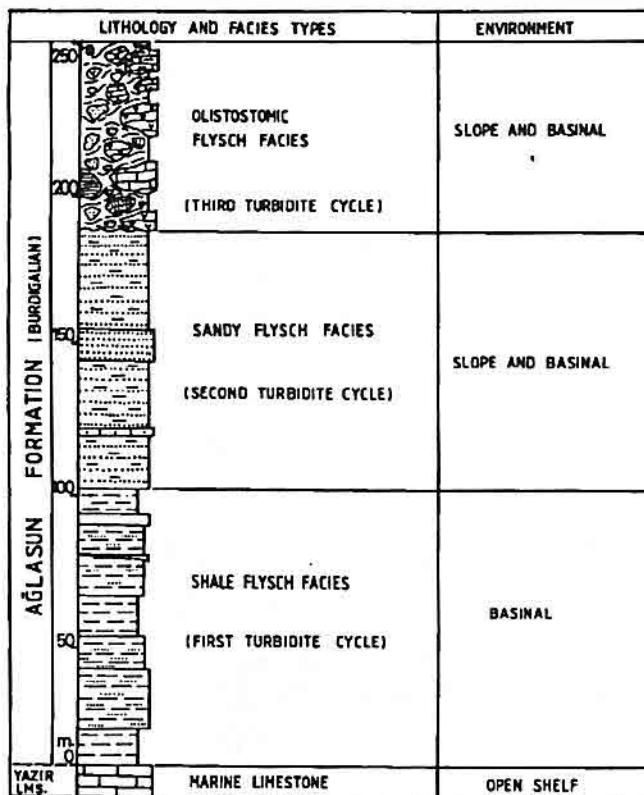
yansıtır. Birime ait kumtaşları ve ince taneli çakıltashları içinde yaygın bulunan *Nummulites sp.* ve diğer bentik foraminiferler, sıç şelf ortamında gelişen bir çökelmenin varlığını öngörür. Diğer taraftan Kayıköy istifi içinde yeralan ve şeyl filisi olarak tanımlanabilecek tortul düzeyler, derin şelf bölgesinde çökelen distal türbiditler olarak değerlendirilebilir. Birim içinde yeralan tortullaşma ile yaşıt biçimde değiştirmeye yapıları, çökelme sırasında gelişen duraysız havza koşullarını yansıtır. Havza tabanının çökmesine bağlı olarak çökelme dönemi boyunca sıç şelf ve daha sonra derin şelf koşulları ortaya çıkmış olmalıdır.

#### **4. AĞLASUN FORMASYONU VE TORTUL SEKANSLARI**

**TANIM:** Egemen olarak şeyl, kumtaşı, kalkerli şeyl ve sualtı oturma ürünü olistostromal oluşuklardan yapılı olan tortul istifi bu çalışmada Ağlasun formasyonu olarak tanımlanmıştır. Formasyon adı Karaman (1990), tarafından Isparta güneyinde yeralan benzer litolojiye sahip tortullar için kullanılmıştır. Aynı araştıracı tarafından birim içinde saptanan mikrofauna içeriğine göre, Ağlasun formasyonu Burdigaliyen (Alt Miyosen) olarak yaşılmıştır. Birime ait tipik kesitler Isparta'nın güneyindeki Kışla köyü ve çevresi ile Ağlasun çevresinde yeralır. Ağlasun formasyonuna ait tortullar, alttaki Akitaniyen yaşı denizel fasiyeste çökelmiş kireçtaşlarını (Yazır kireçtaşı) uyumlu ve dereceli bir dokanakla üstler. Çalışma bölgesinde ve Isparta güneyinde kalan diğer yörelerde, ofiyolit karmaşığına ait oluşuklar, Ağlasun formasyonunu bindirmeli bir dokanakla üstler (Şekil 3).

Ağlasun formasyonuna ait ölçülmüş bölgümsel tipik kesit Şekil 6'da verilmiştir. Çalışma bölgesinde içinde Kışla köyünün kuzey kesiminde yeralan birime ait istif içinde alttan üste doğru üç farklı devresel tortul düzeyi (cycle) ayırtedilmiştir. Sahada kumtaşı/şeyl içeriği, katman kalınlığı ve iç yapı özellikleri ile simgelenen bu tortul fasiyesler dereceli ve aşınmalı olabilen tortul dokanaklarla birbirlerinden ayrılır. Ağlasun formasyonu içinde çok belirgin litofasiyes özellikleri ile birbirinden kolaylıkla ayrılabilen tortul düzeyler alttan üste doğru; (A) şeyl filisi, (B) kumlu filişi ve (C) olistostromal filişi litofasiyeslerinden yapılidir (Şekil 6, 7).

Şeyl-filiş fasiyesine ait tortullar, egemen olarak şeyl, kalkerli şeyl, kalkerli çamurtaşları bileşenlerinden ve ince taneli kumtaşı arakanmanlarından oluşur. Bu fasiyesin ana bileşenini oluşturan şeyller çoğulukla soluk yeşilimsi, ince-düzgün yarınlımlı ve yersel kömürleşmiş bitki kalıntılarıdır. Büyüük olasılıkla *Nereites* fasiyesinde daha çok *Helminthoides* sp.'ye ait biyoturbasyon izleri şeyl düzeyler içinde yaygın olarak bulunur. Toplam kalınlığı 90 metreye ulaşan şeyl-filiş fasiyesine ait tortullar Akitaniyen yaşı Yazır kireçtaşı olarak isimlendirilen denizel karbonatları uyumlu ve dereceli bir dokanakla üstler. Dokanak aralığında kalkerli şeyl ve kalkerli çamurtaşından oluşan tortul bileşenler yaygın olarak bulunur.

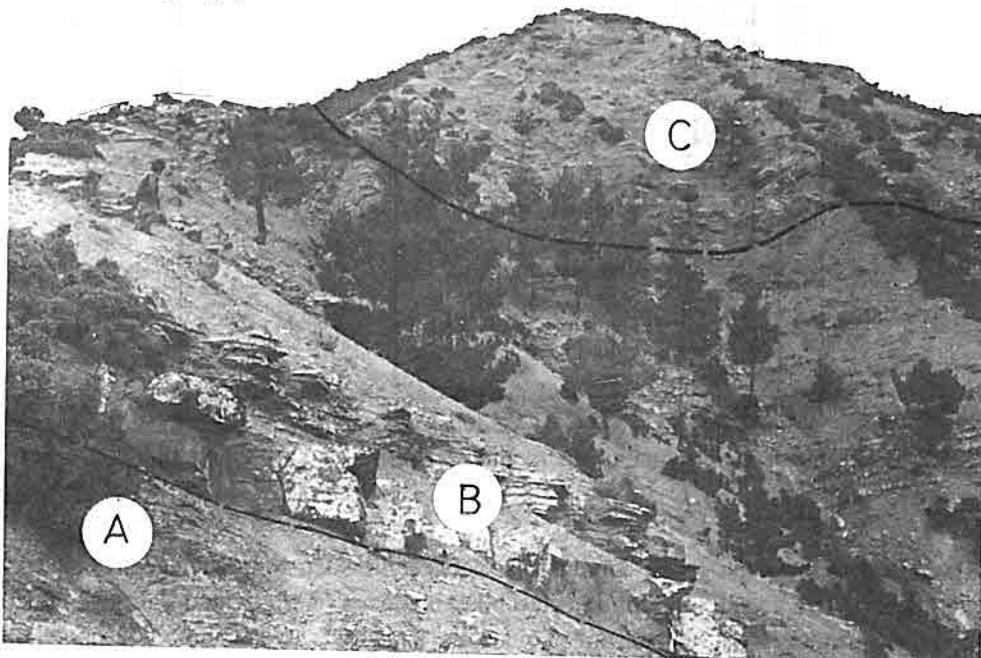


**Şekil 6.** Ağlasun formasyonuna ait ölçülmüş stratigrafik kesit ile ayırt edilen fasiyeler tipleri.

Ağlasun formasyonu içinde kumlu filiş olarak ayırt edilen tortullar, egemen olarak kumtaşı, şeyl ve yersel türbidoitik kireçtaşları bileşenlerinden oluşur. Kumtaşları genellikle açık-orta grimsi, ince ve kaba taneli, ince ile kalın düzenli katmanlı ve çok kötü boylanmalıdır. Egemen olarak ofiyolit ve karbonat kayalardan türemiş kaya kırıntıları içeren kumtaşları bileşim bakımından Folk'un (1968) kumtaşı sınıflaması içinde litarenit alanına düşer. Üste doğru tane incelmesi, keskin ve derecelenmesiz alt sınır ile akıntı ve gereçlerin neden olduğu tortul yapılar ve yük kalıpları kumtaşlarının tabanında yaygın olarak gözlenir. Tümsel gelişmiş Bouma istifinin özellikle "Tc" bölümü içindeki çapraz laminalanma ile Td ve Te bölgelerinde yer alan paralel laminasyon katmanlarında oldukça belirgin gelişmiştir. Kumtaşlarının üstleyen şeyl ile olan dokanakları sönümlü ve geçişlidir. Eksikli gelişmiş Bouma istifleri içinde daha çok Ta, Tb ve Tc bölgeleri korunmuş olarak bulunur.

Ağlasun formasyonunun en üst bölümü, olistostromal filiş fasiyesindeki düzensiz iç

yapılı ve bloklu tortullardan oluşur. Olistostromal iç yapılı sekansa ait tortullar, alttaki kumlu-filiş fasiyesini aşınmalı ve düzensiz bir dokanakla üstler, allokton ofiyolit karmaşığı tarafından bindirmeli bir dokanakla üzerlenir (Şekil 3). Olistostromal filiş sekansında ölçülebilen toplam tortul kalınlığı 60 m civarındadır. Bu filiş fasiyesi, yeşilimsi ile sarımsı arasında değişen şçyl matriksi içinde gömülü bulunan düzensiz ve yanal yönde sürekli olabilen çögünlüğü kumtaşı, killi kireçtaşları, kalkerli şeyl, kırmızımsı kalkerli şeyl ile ofiyolitten türemiş spilitleşmiş volkanik kaya bloklarından yapıldır. Blokların büyük bölümü köşeli ile yarı köşeli ve içörgütlenmesiz olup, 1-2 cm ile 10 metreye ulaşan büyüklük sınırları içinde yeralır. Çökelme ile yaşıt biçim değiştirme yapıları ile blok uzun eksen yönlenmeleri olistostromala ait tortullar içinde gözlenen olağan yapılardır.



**Şekil 7.** Ağlasun formasyonu ve ilgili fasiyes tiplerini yansitan arazi fotoğrafı. (A) şeyl filiş, (B) kumlu filiş, (C) olistostromal filiş. Yer: Kışla köyü kuzeyi.

**YORUM :** Büyük bölümyle türbidit akıntı ürünü tortullar içeren Ağlasun formasyonu alttan üste doğru farklı türbidit fasiyesleri simgeleyen tortul düzeylerinden yapıldır. Belli başlı türbidit fasiyesler ve bunların tanıtman özellikleri, değişik araştırmacılar tarafından (Ör., Dzulynski ve Walton, 1965; Walker, 1985; Mutti ve Ricci, 1975) ayrıntılı biçimde tanımlanmışlardır. Buna göre Ağlasun formasyonunun alt bölümünü oluşturan şeyl fasiyesine ait ince taneli tortullar havza koşullarında depolanan distal türbidit oluşuklarını simgeler. Bu bölümdeki ince kumtaşı

katmanlarının tabanında gözlenen *Helminthoides* sp. iz fosilleri bu varsayıımı destekler yönde değerlendirilebilir. Diğer yandan kumlu filiç fasiyese ait tortullar büyük bölümü ile orta ile kalın düzenli katmanlı kumtaşı bileşenlerinden ve daha az oranda şeyl aradüzyelerinden yapılmıştır. Kumtaşlarının tabanında yeralan büyük ölçekli yük kalıpları ve seyrek bulunabilen akıntı ve gerek izleri, proximal fasiyeste gelişen hızlı bir türbidit çökeliminin varlığını yansıtır. Ağlasun biriminin en üst bölümünde yeralan olistostromal-filiç fasiyese ait tortullar, tektonik yönden duraysız olan birikim alanının varlığını yansıtır. Düzensiz ve karmaşık iç yapı, sualtı tortul akmalarına bağlı olarak gelişmiş olmalıdır.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Isparta güneyinde yeralan denizel fasiyeste çökelmiş Tersiyer yaşı türbidit tortulları, Kayıköy ve Ağlasun formasyonları olarak adlandırılan iki farklı birimden oluşur. Lütesiyen yaşı Kayıköy ile Burdigaliyen yaşı Ağlasun formasyonları egemen litofasiyes özelliklerine dayanılarak kendi içinde tortul düzeylere bölünmüştür. Her bir tortul düzey birikim ve beslenme alanında etkili olan özgül tektonik ve depolanma koşullarını öngörür.

Isparta güneyindeki kalınlığı 400 metreye ulaşan Kayıköy formasyonu, karbonat düzeyleri ile aralanan dört farklı devresel tortul düzeye ayrılmıştır. Birimi oluşturan devresel düzeyler çoğunlukla benzer tortul kaya bileşenlerinden yapılmıştır. Kayıköy formasyonu içinde yeralan tortul düzeyler aynı zamanda çökelme dönemi boyunca gelişen su düzeyindeki değişimleri yansıtır. Her bir devresel düzeye ait tortullar büyük bölümyle sıç şelf ile derin şelf arasında değişen çökelme koşullarını öngörür (Şekil 5).

Burdigaliyen yaşı Ağlasun formasyonuna ait istif içinde belirli litofasiyes özellikleri ile ayrılabilen üç farklı tortul fasiyesin varlığı saptanmıştır. Bunlar alttan üste doğru; (1) şeyl filiç, (2) kumlu filiç ve (3) olistostromal filiç litofasiyelerinden oluşur. Bunlardan şeyl filisi havza fasiyesini simgelemesine karşın, kumlu filiç ve olistostromal filiç fasiyese ait tortullar daha çok kita yamacı ve havza ortamını yansitan bileşenler kapsar.

Ağlasun formasyonunun en üst bölümünü oluşturan olistostromal filiç fasiyese ait düzensiz iç yapılı ve bloklu tortullar, sualtı oturma ve kaymaları (slumps) ile döküntü akmalarının (debris-flow) egemen olarak geliştiği havza koşullarını simgeler. Bu fasiyese ait tortul istif içinde yaygın olarak bulunan ofiyolitten türemiş bloklar, bölgedeki allokton ofiyolit nap yerleşimlerinin, olistostromal fasiyesin depolanma süresi boyunca devam etmiş olduğunu yansıtır. Diğer taraftan, Ağlasun formasyonuna ait üste doğru kabalaşan ve bloklaşan tortul istif, havza ekseninin, tortullaşma ile yaşıt olarak, birikim alanında giderek sıç kesimlere doğru kaymış olduğunu gösterir. Yörede Ağlasun formasyonunun çökelimiyle yaşıt olarak gelişen ofiyolit nap yerleşimleri ve bunlara bağlı ortaya çıkan büyük atımlı bindirmeler, havza ekseninin yer değiştirmesine neden olan önemli bölggesel jeolojik olaylardır. Paleocografik veriler (Becker ve Platen, 1970), Anadolu'nun güney bölümünde türbiditik fasiyesteki tortulların çökelimine

neden olan Burdigaliyen (erken Miyosen) havzasının yaklaşık olarak D-B gidişli bir uzanım gösterdiğini belgeler. Bölgede ofiyolit yerleşimlerine ve bindirmeli tektonik hareketlere bağlı olarak havza ekseninin büyük olasılıkla kuzeye doğru göç etmesi, Ağlasun formasyonunda üste doğru kabalaşan farklı tortul sekansların ortayamasına neden olmuştur. Beslenme alanında gelişen her yükselme evresi, birikim alanında değişik tortul sekansların çökelmesini sonuçlamış olmalıdır.

Isparta bölgesinde yer alan oldukça genç sayılabilecek (Orta Miyosen) bindirmeli tektonik yapılar (Yağmurlu, 1991), bölgeyi kontrol eden sıkışma rejiminin Ağlasun formasyonunun çökelmesini izleyen dönemde etkinliğini sürdürmüş olduğunu belgeler. Bu dönemde ortaya çıkan kompresyon rejimine bağlı olarak, Triyas-Üst Kretase yaşı Beydağ karbonat platformuna ait kütleler (Örg. Barla, Akdağ ve Davras dağları), ofiyolitlerle birlikte Tersiyer yaşı tortulları üzerine itilmişlerdir.

## 6. KAYNAKLAR

- Becker-Platen,J.D., 1970. Lithostratigraphische untersuchungen im Kanozoikum Südwest Anatoliaus (Turkei): Beih. Geol., Ib., 97, 1-244.*
- Dumont,J.F. and Kerey,E., 1875, Eğirdir Gölü güneyinin temel jeolojik etüdü: Türkiye Jeol. Bült., 18/2, 169-174.*
- Dzulynski,S. ve Walton,E.K., 1965. Sedimentary features of flysch and greywackes: Development in Sedimentology, 7, Elsenier Pub., 274 pp.*
- Folk,R.L., 1968. Petrology of sedimentary rocks: Hemphill's Austin, 170 pp.*
- Karaman,M.E., 1990. Isparta güneyinin temel jeolojik özellikleri: Türkiye Jeoloji Bült., 33/2, 57-69.*
- Mutti,E. ve Ricci-Lucchi,F., 1975. Turbidite facies and facies associations. In: E.Mutti et al. (Editors). Guidebook Field Trip All. IX Int. Congr. Sedimentol. Nice, pp.21-36.*
- Özgül,N., 1984. Stratigraphy and tectonic evolution of the central Taurides. In: Geology of Taurus Belt. (Ed. by O.Tekeli and C.Göncüoğlu), 77-90, Ankara.*
- Poisson,A., Akay,E., Dumont,J.F. and Uysalı,S., 1984, The Isparta Angle; a Mesozoic paleorift in the western Taurides. In: Geology of the Taurus belt. (Ed. by O.Tekeli and C.Göncüoğlu), 11-26, Ankara.*
- Şenel,M., 1984. Discussion on the Antalya Nappes. In: Geology of the Taurus Belt. (Ed. by O.Tekeli and C.Göncüoğlu), 41-51, Ankara.*
- Yağmurlu,F., 1991. Yalvaç-Yarikkaya Neojen Havzasının Tektono-Sedimanter Özellikleri ve Yapısal Evrimler: MTA Derg., 112, 1-13.*
- Yağmurlu,F., 1992. Petrographic Characteristics of the Dolomitic Reservoir Rocks in the Mesozoic Carbonate Sequence, in Suothern Eğirdir, SW Turkey: 9th Petroleum Congres and Exhibition of Türkiye, Proceedings, Geology, 102-113, Ankara.*
- Yalçınkaya,S., 1989. Isparta-Ağlasun (Burdur) Dolaylarının Jeolojisi: İ.U. Fen Bil. Ens. Doktora Tezi, 176 s., İstanbul.*
- Walker,R.G., 1985. Facies Models. Geosci. Can., Reprint Ser.1:317 pp. (2nd ed.).*

**KARADAĞDERE - GÜMÜŞTUĞ (TORUL-GÜMÜŞHANE) ANTİMON  
ZUHURLARININ JEOLOJİSİ, MINERALOJİSİ VE DOKUSAL ANALİZİ**

**Necati TÜYSÜZ**

*K.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, 61080-Trabzon/Türkiye*

**Kemal ÖZDOĞAN**

*M.T.A. Doğu Karadeniz Bölge Müdürlüğü, Trabzon/Türkiye*

**ÖZET :** Karadağdere ve Gümüştuğ antimon zuhurları yapısal kontrollu olup, Üst Eosen yaşlı kuvars porfirler içinde yer alırlar. Coğrafik konumları itibarıyle birbirlerine yakın olan ve benzer jeolojik özellik gösteren bu zuhurlarda farklı mineral parajenezleri görülür. Mineral parajenezleri Karadağderede antimonit-pirit, Gümüştuğ'da pirit I-antimonit-realgar-zinober ve pirit II şeklindedir. Karadağderedeki yankayaç alterasyonları; silisleşme, serizitleşme ve karbonatlaşma, buna karşılık Gümüştuğ'da daha ziyade silisleşme şeklindedir. Her iki zuhurda da süperjen olarak yaygın limonitleşme ve yersel kaolinleşme görülür.

Cevherleşmelere eşlik eden kuvarslarda yapılan sıvı kapanım çalışmalarına göre, Karadağdere zuhurunun ortalama homojenleşme ısısı  $270^{\circ}\text{C}$ , Gümüştuğ zuhurunun ise  $170^{\circ}\text{C}$ 'dir. Mineral parajenezleri ve homojenleşme ıslarına göre Karadağdere zuhurunun mezotermal, buna karşılık Gümüştuğ zuhurunun epitermal koşullarda olduğu söylenebilir.

Antimonitler, 5 ayrı deformasyon tekstürü gösterir. Bunlar; basınç lamelleri, kink bantları, basınç lamellerinin mikro kırıklar veya faylarla biribirinden ayrılması, rekristalizasyon ve herhangi bir deformasyon izi taşımayan tanelerin oluşması şeklindedir. Antimonitlerdeki K60B yönlü basınç lamelleri, K15B ve K75D yönlü makaslama kırıkları ile kesilmiştir. Bu deformasyonlar, muhtemelen Pontid adayının Eosen sonrasında devam eden K-G veya BKB-DGD yönlü sıkışmasını ve yersel ısı yükselmesinin bir sonucudur.

**GEOLOGY, MINERALOGY AND STRUCTURAL ANALYSIS OF THE  
KARADAĞDERE - GÜMÜŞTUĞ (TORUL- GÜMÜŞHANE) ANTIMONY  
OCCURRENCES**

**ABSTRACT :** *The stibnite mineralizations in the Karadağdere and Gümüştuğ areas are structurally controlled and are associated with quartz porphyries of Upper Eocene age. Although these occurrences are spatially close to each other and occur in the similar geologic environments, they show different paragenesis, which is as pyrite and stibnite association in the Karadağdere, whereas as pyrite I, stibnite, realgar, cinnabar and pyrite II association in the Gümüştuğ. Wall rock alterations are also somewhat different. Silicification, sericitization and carbonatization dominate in the wall rocks at the Karadağdere, while silicification is the only alteration product at the Gümüştuğ. Limonitization widely occurs as a weathering product of pyrite. In addition, kaolinite is locally observed as a supergene alteration product.*

*Fluid inclusion studies from the quartz associated with stibnite mineralization reveal on the average 270°C homogenization temperature for the Karadağdere occurrence, whereas 170°C for the Gümüştuğ occurrence. Based on the mineral paragenesis and fluid inclusion data, it may be concluded that the Karadağdere mineralization is mesothermal in origin, while the Gümüştuğ is epithermal.*

*Stibnite locally displays well-developed quasi-plastic deformation textures such as pressure lamellae, kinking, annealing, microfractures and crystals without any deformation textures. The deformation in these occurrences can be explained by the continuing N-S or WNW-ESE convergence in the Pontides after Eocene resulting internal compressive forces and local increase in the temperature of the environment.*

## 1. GİRİŞ

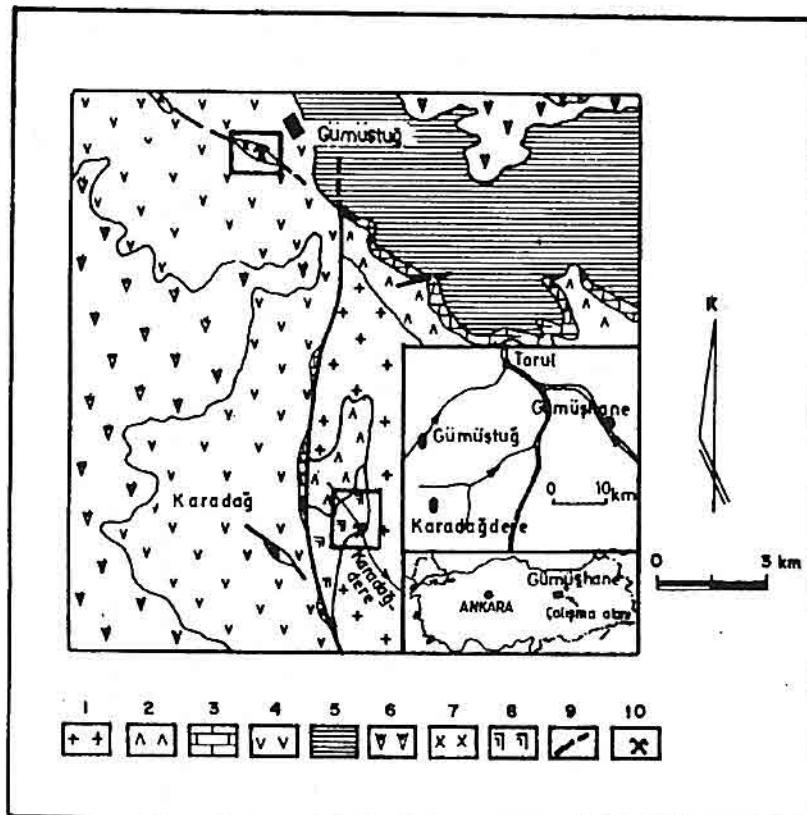
Bu çalışmada Karadağdere ve Gümüştuğ (Torul-Gümüşhane) antimon zuhurları incelenmiştir. Her iki zehir, birbirinden yaklaşık 10 km uzaklıkta olup (Şekil 1), Doğu Pontid adayıyında görülen en genç cevherleşmelere örnek oluştururlar. Mezotermal ve epitermal özellikler gösternelerin rağmen, yörede bilinen benzer zuhurlardan altın ve gümüş içermemeleri ile ayrırlılar. İncelenen zuhurlar, neotektonik hareketlerden etkilenmiş ve dolayısıyla ekonomik olabilecek özelliklerinin yanısıra bölgenin tektoniğine ışık tutabilecek izler taşımaları açısından önemli görülmüşlerdir.

İnceleme alanında ve yakın civarında değişik amaçlı birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların en önemlileri arasında Çoğulu (1970), Yılmaz (1972), Tokel (1972), Ağar (1975), Pelin (1977), Korkmaz ve Baki (1984), Mizumoto ve diğ. (1985), Korkmaz ve diğ (1992), Özdoğan (1992) ve Güven (1993) sayılabilir. Bu çalışmada antimon zuhurlarının jeoloji haritaları yapılmış ve zuhurlardan yönlü örnekler alınarak deformasyon kuvvetlerinin yönleri saptanmıştır. Bu örneklerin parlak kesitleri

inceclenerek cevherlerin mineral parajenezleri belirlenmiştir. Alterasyon mineralleri ise incekesit ve X-ray difraktometre ile tayin edilmiştir. Ayrıca, cevherlerin kimyasal analizleri ve cevherleşmelere eşlik eden kuvarslardada sıvı kapanım çalışmaları yapılmıştır.

## 2. BÖLGESEL JEOLOJİ

Yörede temeli Paleozoyik yaşı Gümüşhane granitoyidi oluşturur (Şekil 1). Bu birimin üzerine aşınma uyumsuzluğu ile Liyas yaşı volkano-tortul serilerden oluşan Hamurkesen formasyonu gelir. Hamurkesen formasyonu üzerine uyumlu olarak karbonatlı fasiyeste gelişmiş olan Üst Jura-Alt Kretase yaşı Berdiga formasyonu oturur. Berdiga formasyonunu Üst Kretase yaşı Mescitli formasyonu uyumsuz olarak



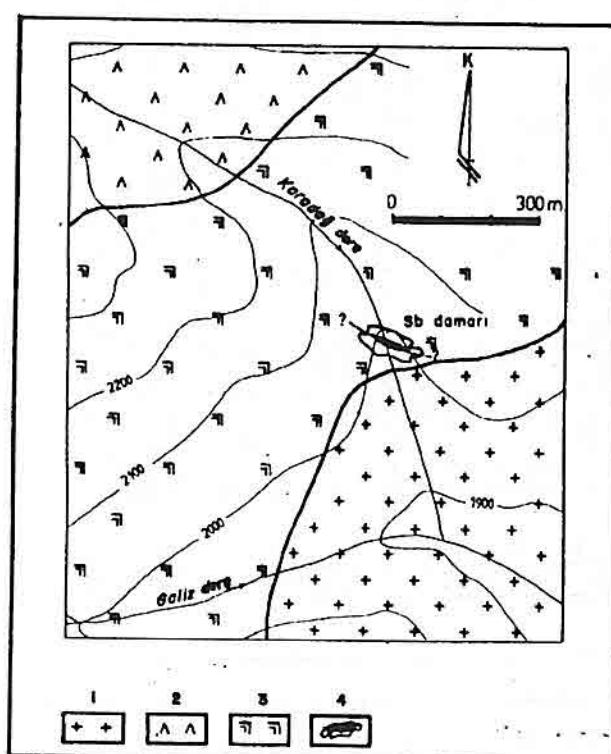
**Şekil 1.** İncelenen zuhurların yerbulduru ve jeoloji haritası. (1- Gümüşhane granitoyidi (Paleozoik), 2- Hamurkesen formasyonu (Liyas), 3- Berdiga Kireçtaşı (Üst Jura-Alt Kretase), 4-5- Mescitli formasyonu (4- volkanik ve 5- fliş; Üst Kretase), 6- Kabaköy formasyonu (Orta Eosen), 7- Granodiyorit (Kaçkar II, Üst Eosen), 8- Kuvars Porfir (Üst Eosen), 9- Fay, 10- Antimon zuhurları).

üstler. Mescitli formasyonu, Karadağdere ve Gümüştuğ antimon zuhurlarının batısında tortul ara katkılı volkanik özellikte, kuzey doğusunda ise daha ziyade fliş fasiyesindedir. Kabaköy formasyonu olarak adlandırılmış olan Orta Eosen yaşlı birimler volkanik özellikte olup, Mescitli formasyonu üzerine uyumsuz olarak gelir. Bütün bu birimler, Üst Eosen yaşlı Kaçkar II granitoyidi ve kuvarsporfir dayakları tarafından kesilirler.

Bölgelerde yüzeyleyen kayaçlar, Hersinyen ve Alp orojenezlerinin etkisi altında kalarak kıvrılmış ve kırılmışlardır. Çeşitli cevherleşmeleri içermeleri bakımından önemli olan kırıklar, KD-GB ve KB-GD doğrultuludurlar.

### 3. JEOLOJİK İNCELEMELER

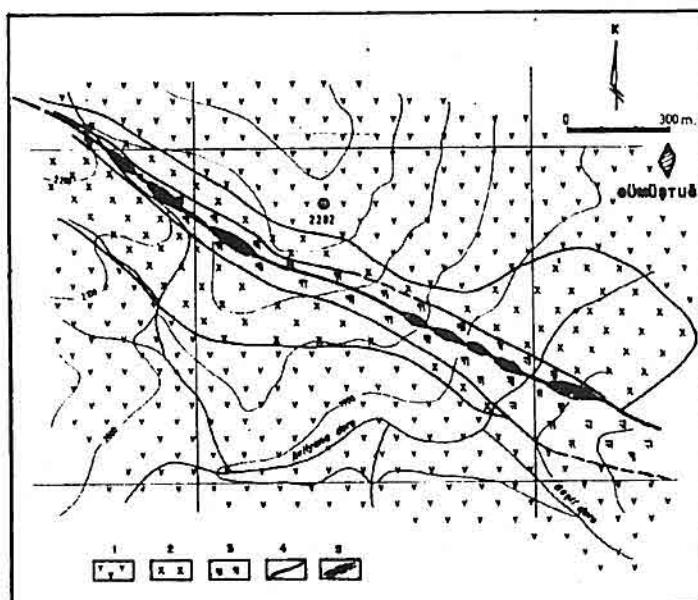
Karadağdere yöresinde Paleozoyik yaşlı Gümüşhane granitoyidi, Jura yaşlı Hamurkesen formasyonu ve Üst Eosen yaşlı kuvarsporfirler yüzeyler (Şekil 2). Yörede yaygın olarak yüzeyleyen Gümüşhane granitoyidi pembe ve grimsi beyaz renkte olup, oldukça çatlaklı ve kırıktır. Bu çatlak ve kırıklarda limonit ve mangan sıvamaları



Şekil 2. Karadağdere antimon zuhuru ve civarının jeoloji haritası (1-Gümüşhane granitoyidi, 2-Hamurkesen formasyonu, 3-Kuvars porfir, 4-Anklav içinde Antimon zuhuru).

gözlenir. Gümüşhane granitoyidi yer yer boyutları 5 cm ile 8 m arasında değişen grimsi siyah renkli anklavlalar içerir. Liyas yaşı Hamurkesen formasyonu; inceleme alanında konglomera mercekleri, kırmızı renkli kireçtaşları, kıltaşı-marn-kumtaşı ve andezit-bazalt lav ve piröklastlarından oluşur. Bu birimler, Üst Eosen kuvars porfirler tarafından kesilir. İnceleme alanında bulunan kuvarsporfirler; stok ve dayak şeklindedir. Bunların taze yüzeyleri grimsi beyaz, ayırmış kısımları ise açık kahverengindedir. Kuvars porfirler bol çatlaklı olup, çatlaklarını pirit, turmalin ve kuvars damarları doldurur. Turmalinler, 1 cm ye varan tanelerden oluşmuş turmalin güneşleri şeklinde veya breşik yapılardadır. Kuvarsporfirler, yersel olarak amfibolit anklavları içerir. Bunlardan en büyüğü 20 m uzunlukta, yaklaşık 15 m genişlikte olup, bunu kateden bir kırık boyunca antimon cevherleşmesi bulundurması bakımından ilginçtir.

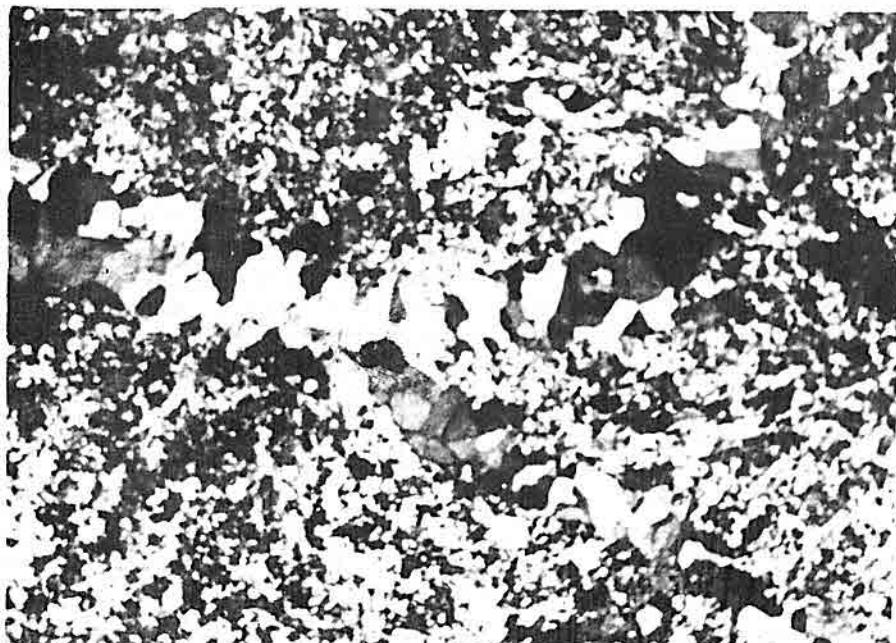
Gümüştuğ yöresinde yüzeylenen birimler ise Üst Kretase yaşı Mescitli formasyonu, Üst Eosen yaşı granodiyorit ve kuvarsporfir dayklarıdır (Şekil 3). Yörede yaygın olarak yüzeyleyen Mescitli formasyonu taban da grimsi beyaz ve kırmızı renkli kireçtaş ile başlar ve üstte doğru volkanik ara katkılardan oluşan kıltaşı-marn ve kumtaşından oluşan türbiditlerle son bulur. Gümüştuğ bölgesindeki granodiyoritler, Mizumoto ve dig. (1985) tarafından Kopuz granodiyoritleri olarak adlandırılmış olup, K/Ar yöntemiyle yapılan yaş tayinine göre bunların yaşı 35 milyon yıl (Üst Eosen) olarak saptanmıştır. Kopuz granodiyoritleri de farklı boyutlarda bazik kayaç anklavlaları içerir. Kuvars porfir dayak K65B doğrultulu, 82°KD dalmalıdır. Grimsi beyaz renkli olan bu dayakın kalınlığı 70-80 m ve uzunluğu 2 km kadardır. İçerisinde bulunduğu granodiyoritten litolojik ve morfolojik olarak kolayca ayırt edilir.



**Şekil 3.** Gümüştuğ antimon zuhuru ve civarının jeoloji haritası (1-Mescitli formasyonu, 2-Granodiyorit (Kaçkar II), 3-Kuvars porfir, 4-Fay, 5-Antimon zuhuru).

#### 4. ALTERASYON

Karadağdere'de bulunan antimonit damarı 30-35 cm genişlikte kahverenkli bir alterasyon zonu ile çevrilidir. Damardan yankayaca doğru alterasyonun şiddetinde tedrici bir azalma görülür. Alterasyon zonundan sistematik olarak alınan örneklerin mikroskopik incelemesinde, silisleşme, serizitleşme ve karbonatlaşma gibi alterasyon çeşitleri belirlenmiştir. Silisleşme, yaygın küçük boyutlu kuvars toplulukları ve kuvars damarcıkları şeklinde iki ayrı safhada gelişmiştir (Şekil 4).



**Şekil 4.** Altere olmuş yankayaçta ikincil kuvars damarcıkları.

Serizitleşme ve karbonatlaşma daha az oranda görülür. Serizit ve karbonat mineralleri, ikincil kuvars damarcıkları tarafından kesilmiştir. Buna karşılık, birinci faz sonucu oluşan kuvarslar yer yer bu mineraller tarafından ornatılmıştır. Ayrıca, alterasyon zonu içinde az miktarda klorit ve epidot görülmektedir. Bu mineraller, muhtemelen yankayaçtan koparılmış kalıntılardır.

Gümüştuğ antimon damarı ise genişliği 50 cm olan bir alterasyon zonu içindedir. Bu zon yoğun limonitleşmeden dolayı içinde bulunduğu yankayaçtan kolayca ayrılır. Alterasyon zonundaki gang mineralleri; başlıca kuvars, çok az serizit, kil mineralleri ve klinozoisitten oluşur. Kuvarslar, iki ayrı fazda gelişmiştir. Birinci fazda oluşanlar ince taneli (10 ile 20 mikron), buna karşılık ikinci fazdakiler iri tanelidir (80-250 mikron). Alterasyon zonu içindeki klinozosit, muhtemelen kalıntı mineraldir.

Süperjen alterasyon; kaolinleşme ve limonitleşme şeklinde gelişmiştir. Kaolinleşme daha ziyade yersel olarak izlenmekte, buna karşılık limonitleşme her iki sahada da yaygın olarak gelişmiş ve zonlara kiremit kırmızısı rengi vermiştir. Limonitleşme, daha çok antimonit tanelerini kesen pirit damarcıklarının ayrışması sonucu oluşmuştur.

## 5. CEVHERLEŞME

Karadağdere'deki cevherleşme, kuvars porfir içinde bulunan amfibolit anklavını kateden bir kırık zonunda yer alır. Cevherleşme, damar şeklinde olup gözlenebilen kesiminin kalınlığı 1-5 cm arasında, uzunluğu ise 10-12 m civarındadır. Cevher damarının doğrultusu K65B, dalımı ise 40°KD dir. Cevherleşme antimonit ve daha az oranda piritten oluşur. Antimonitler, tipik işinsal kristaller ve lataalar şeklinde olup, yer yer kalınlaşmış incelen düzensiz damarcıklar, yer yer de saçılım kristal toplulukları şeklinde görülür. Pirit ise daha çok saçılım, yer yer de ince damarcıklar şeklindedir. Altere zon ve antimon damarından alınan örneklerin parlak kesitlerinde cevher minerali olarak sadece pirit ve antimonit gözlenmiştir.

Pirit, gang içerisinde kılcal damarlar ve boyutları 10-270 mikron arasında değişen özçekilli ve yarı özçekilli saçılım taneleri halindedir. Antimonitten daha yaşlı olan pirit kristallerinde kataklazma gözlenir. Genellikle iri çubuklu kristaller şeklinde olan antimonit, kısmen iyi gelişmiş basınç ikizleri gösterir ve yer yer gang mineralleri tarafından ornatılmıştır.

Gümüştuğ antimon cevherleşmesi, Gümüştuğ Köyü'nün yaklaşık 1 km güneybatısında kuvarsporfir daykı içinde gelişmiş K70B doğrultulu ve 80°KD dalımlı altere bir zon içinde yer alır (Şekil 3). Bu zonun uzunluğu 1.6 km, genişliği yaklaşık 50 cm'dir. Antimon cevherleşmesi, bu zon içinde ortalama 50 m uzunlukta ve 10 cm kalınlıkta devamsız kütleler şeklinde olmalıdır. Cevherleşmenin ana minerali antimonittir. Antimonite saçılım ve ince damarcıklar şeklinde pirit, realgar ve zinober eşlik eder. Pirit, iki ayrı evrede oluşmuştur. Bunlardan, boyutları 1-2 mm arasında değişen pirit I, cevher minerallerinin en yaşlısıdır. Kolloidal doku gösteren bu pritler, yer yer limonite dönüşmüşlerdir. Ayrıca, realgar içinde kapanımlar şeklinde bulunurlar. Antimonit, genellikle lifimsi veya iri çubuklu kristaller halinde olup, yer yer pirit II damarcıkları tarafından kesilmiş veya ornatılmıştır (Levhacıa). Bu damarcıkların çoğu limonitleşmiştir. Realgar, genellikle gang içinde saçılım vaziyette bulunur. Oldukça iri (500 mikron-1 mm) taneler şeklinde olan realgar yer yer gang tarafından ornatılmıştır (Levhacıb). Zinober gang içinde seyrek olarak dağılmış ve boyutları 100-500 mikron arasında değişen taneler halinde görülür. Pirit II, pirit I'lere göre daha ince tanelidir (10-100 mikron). Bu pritler; ya pirit I'leri veya kuvars tanelerini çekirdek olarak kullanmış ve bunların etrafında ince bir kılıf şeklinde büyümüştür (Levhacıc).

Her iki zuhurun mineral parajenezindeki farklılık, örneklerin kimyasal analizlerinde de açık bir şekilde görülmektedir (Tablo 1). Analizlerde görülen bir başka belirgin özellik ise antimon cevherleşmelerinin mezotermal ve epitermal koşullarda oluşmalarına rağmen altın ve gümüş içermemeleridir.

**Tablo 1.** Karadağdere ve Gümüştuğ antimon zuhurlarındaki bazı elementlerin kimyasal analizleri.

Karadağdere Antimon zuhuru	Örnek No	Sb (%)	As (%)	Hg (ppm)	S (%)	Mo (%)	Ag (ppb)	Au (ppb)	Bi (%)
K-1	2.9	<0.4	<1	3.05	<0.004	40	<100	<0.004	
	K-2	13.0	<0.4	<1	7.9	<0.004	40	<100	<0.004
Gümüştuğ Antimon Zuhuru	G-1	3.3	2.9	86	4.65	<0.004	<40	<100	<0.004
	G-2	5.3	3.4	83	5.60	<0.004	<40	<100	<0.004
	G-3	0.17	0.53	12	1.12	<0.004	<40	<100	<0.004

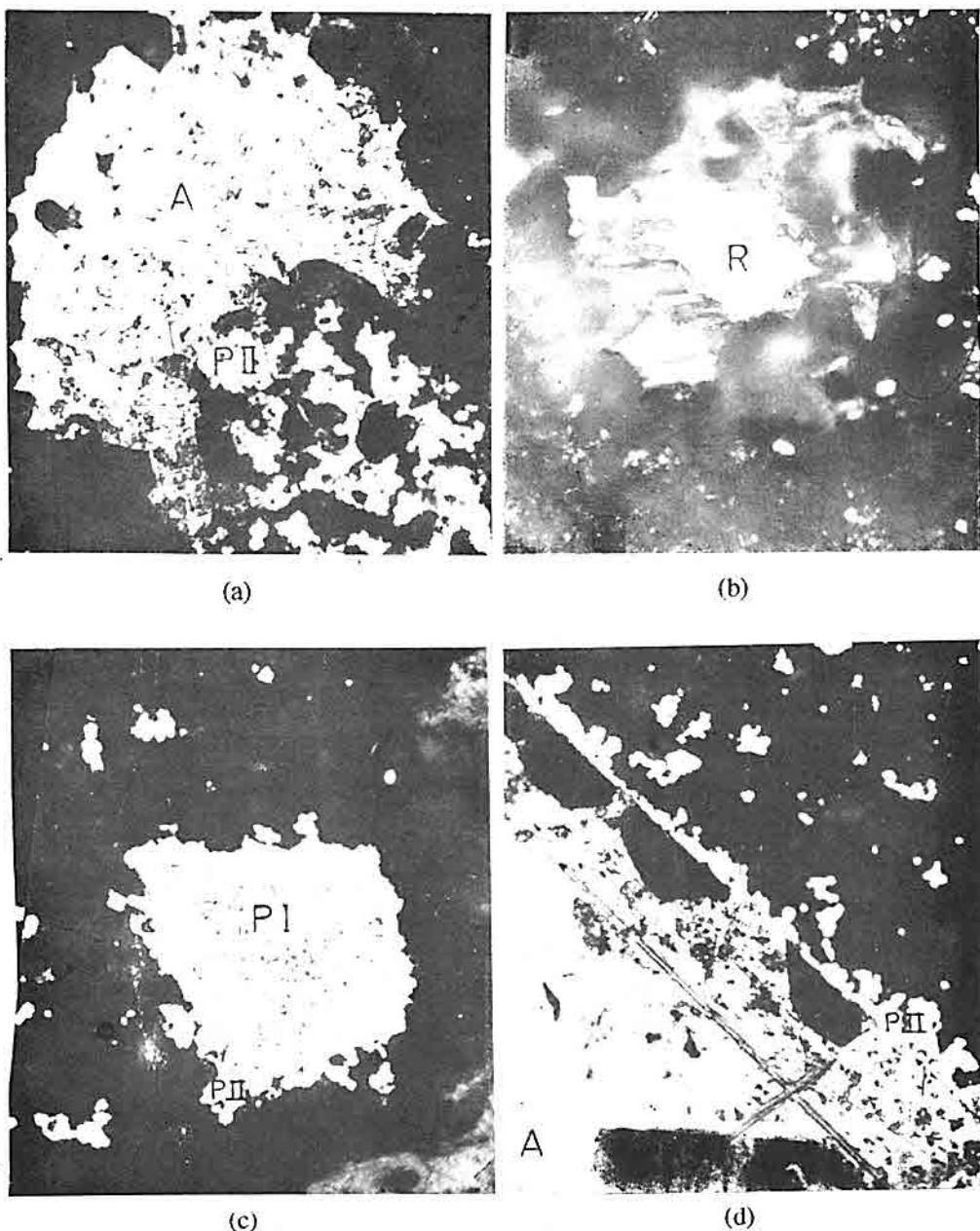
### 5.1 Parajenez

Karadağdere ve Gümüştuğ antimon cevherleşmelerinde yürütülen cevher mikroskopisi çalışmalarında iki ayrı parajenez belirlenmiştir. Karadağdere de basit bir mineral parajenezi, Gümüştuğda ise daha zengin bir mineral parajenezi ayırt edilmiştir. Karadağdere de antimonite sadece tek fazlı pirit topluluğu eşlik eder. Gümüştuğ'da ise iki ayrı pirit oluşumu söz konusudur (Şekil 5 ve Levha 1c). İkinci evre piritler, birincileri çekirdek olarak kullanmış ve diğer cevher minerallerinin kenarları boyunca yiğilmiş veya onları ornatmıştır (Levhâ 1d). Antimonitler ise zinober ve realgar tarafından çatıtları boyunca ornatılmış veya bunlar tarafından sarılmıştır.

Metalik olmayan mineraller, genel olarak yaşıdan gence doğru: ince taneli kuvars, karbonat, serizit ve iri taneli kuvars şeklindedir. Geç safha iri taneli kuvarslar; ince taneli kuvarları ya kesmiş, ya da onları sarmıştır. Benzer olarak Gümüştuğ yöresinde realgar ve zinober taneceleride bu ikinci safha kuvarlar tarafından kesilmişlerdir. Kalsit, serizit ve bütün kuvarlar, yer yer bükülme ve dalgaltı sönümeler gösterir. Buna göre bütün mineraller, deformasyondan önce oluşmuşlardır.

### 5.2 Antimonitlerin Kökeni

İncelenen antimon cevherleşmeleri yapısal kontrollu olup, kuvars porfirlerdeki kırık zonlarını dolduran kuvars damarları içinde yer alırlar. Antimonun muhtemel kaynağı, Pontidlerin temelini oluşturan metamorfitler veya bunları kesen granitoidlerdir. Metamorfitlerin, Gediz-Simav-Ilica yöresinde antimon zuhurlarının kaynak kayacı olarak saptanması (Köksoy ve lleri, 1977), incelenen antimon zuhurları için de benzer durumun söz konusu olabileceğini düşündürmektedir. Daha sonra bunlara sokulan ve yüzeylenmemiş olan Neojen yaşlı sokulum kayaçları ısıtıcı rolü oynamış ve buna bağlı



**Levha I** a) Pirit II tarafından ornatılmış antimonit (A),  
b) Gang tarafından ornatılmış realgar (R),  
c) Prit I'in etrafında büyümüş ve gang içinde saçılmış pirit II (PII),  
d) Antimonit'in (A) kenarları boyunca yığılmış pirit II (PII).

olarakda ısnan meteorik sularla bu kayaçlardaki Sb çözülmerek mevcut kırık veya fay zonlarına yerleşmiş olabilir.

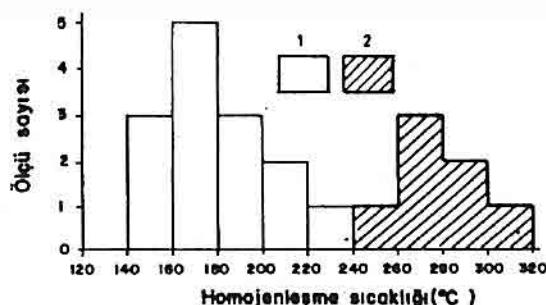
	Mineral	Hipojen		Süperjen
		1.Evre	2.Evre	
Karadağdere	Kuvars	—	—	
	Kalsit	—	—	
	Serizit	—	—	
	Pirit	—	—	
	Antimonit	—	—	
	Limonit		—	—
	Kaolinit		—	—
Gümüştuğ	Kuvars	—	—	
	Serizit	—	—	
	Pirit	—	—	
	Antimonit	—	—	
	Realgar	—	—	
	Zinober	—	—	
	Limonit	—	—	—
	Kaolinit	—	—	—

Şekil 5. Gümüştuğ ve Karadağdere zuhurlarına ait mineral parajenezleri.

Antimon bir kaç tarzda taşınabilmektedir. Asidik ve nötr çözeltilerde çözünmesi çol zayıftır (Tunnel, 1964 ve Diuyin ve Saukov, 1961), buna karşılık sülfitçe zengin nötr çözeltilerde  $Sb_2S_3^{3-}$  kompleksleri veya Na ca zengin alkali çözeltilerde  $Na_3SbS^3$  kompleksleri oluşturarak (Köksoy ve İleri, 1977) kolayca taşınabilmekte ve teorik olarak Eh, pH ve T değişimi veya antimon kompleksleri içeren çözeltilerin soğuk meteorik sularla karışması sonucunda da gökelmektedir.

İncelenen antimonitlerin mezotermal ve epitermal koşullarda olduğu düşünülebilir. Çünkü, cevherleşmeler eşlik eden kuvars kristallerinde yapılan sıvı kapanım çalışmaları ve düşük sıcaklık mineral parajenezleri bu sonucu doğrulamaktadır. Karadağdere cevherleşmesine ait homojenleşme ısısı yaklaşık  $270^\circ C$  civarında olmasına karşılık Gümüştuğ'da daha düşük homojenleşme ısısı ( $170^\circ C$ ) söz konusudur (Şekil 6).

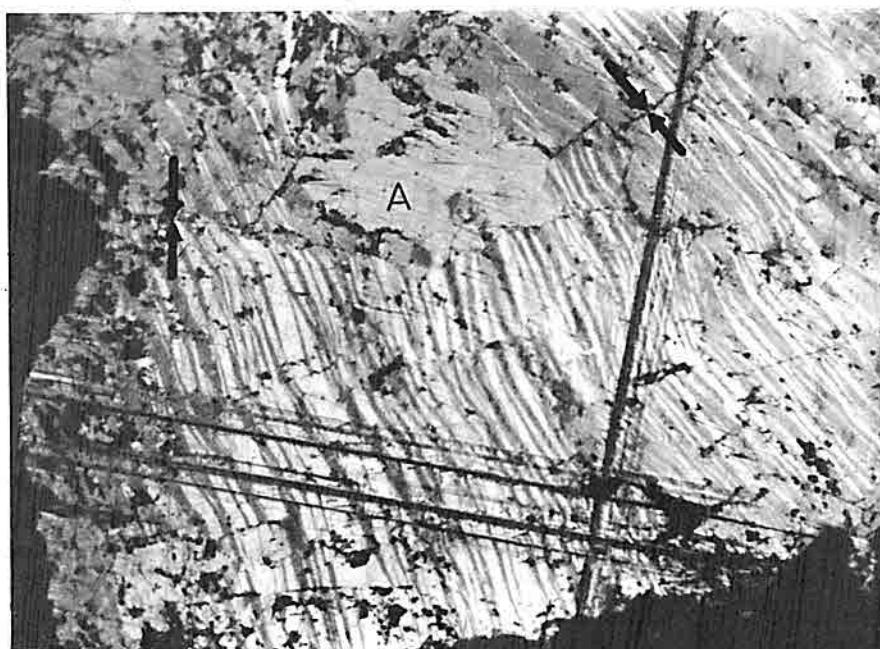
Bu verilere göre, Karadağdaki cevherleşme mezotermal, Gümüştuğdaki cevherleşme de epitermal koşullarda kuvars porfirlere bağlı olarak oluşmuştur.



Şekil 6. Gümüştuğ (1) ve Karadağdere (2) antimon cevherleşmelerine eşlik eden kuvarslardarda yapılan sıvı kapanımlarına ait homojenleşme sıcaklıklarını gösteren diyagram.

## 6. DOKUSAL ANALİZ

Antimonitler yaygın olarak yarı plastik deformasyon tekstürleri gösterirler. Bunlar: basınç lamelleri, kink bantları, ikiz lamelleri (Craig ve Vaughan, 1981), ince kırıklar ve rekristalizasyon tekstürleridir. İncelenen antimonitler ise benzer olarak 5 farklı yapısal özellik gösterir. Bunlar, basınç lamelleri, kink bantları, basınç lamellerinin ince kırıklar veya faylar boyunca kayması, rekristalizasyon ve herhangi bir tekstür izi taşımayan antimonit oluşumundan ibarettir (Şekil 7).



Şekil 7. Antimonitlerdeki basınç lamelleri, herhangi bir deformasyon izi taşımayan antimon tanesi (A) ve mikro kırıklar (okla işaretli).

Deformasyon kuvvetlerinin yönünü belirleyebilmek amacıyla arazide yönlü örnekler alınmıştır. Basınç lamelleri; genelde minerallerin uzanım yönüne paralel olarak gelişmiş olup, ilk deformasyon ürünüdür. Bunların uzanım yönü K50-60B'dir. Bu lameller, daha sonra artan tektonik kuvvetlerin etkisi altında kink bantları oluşturmuşlardır. Kink bantları ve basınç lamelleri, bir sonraki deformasyon evresinde ince kırıklar veya faylar tarafından atılmıştır. Söz konusu evreyi antimonit kristallerinin rekristalizasyonu (Stanton, 1972 ve İleri, 1975a) takip etmiştir. Yer yer ikincil kuvars ve pirit tarafından doldurulan ince kırıklardaki minerallerde de seyrek olarak gözlenen büükülmeler ve kink bantları olmuştur. Kırıklar, basınç lamellerinin uzanımıyla 45-50°lik açılar oluşturur. Kırıklar konumları itibarıyle muhtemelen makaslama kırıkları olarak düşünülebilir. Deformasyon ısısının 180°C'yi aşması halinde basınç lamelleri ve diğer deformasyon yapıları yok olur (İleri, 1975b).

Dolayısıyla, sadece basınç lamellerini kapsayan antimonitler, daha düşük ıslarda deformasyona uğramışlardır. Bu aralık 50-150°C olabilir (Kuşcu ve Erler, 1992). Bununla beraber, herhangi bir deformasyon izi taşımayan antimonitler, ya deformasyon ısısının 180°C yi aşması sonucu daha önce oluşmuş bütün tekstürlerin silinmesi veya bu antimonitlerin deformasyondan sonra oluşması şeklinde açıklanabilir. Ancak, incelenen antimonitlere eşlik eden ve daha sonra oluşan gang ve cevher minerallerinin de deformasyon izleri taşımaları, herhangi bir deformasyon izi taşımayan antimonitlerin birinci yolla oluşumunu olanaklı kılmaktadır. Karadağdere ve Gümüştuğ'daki antimonitlerin deformasyonu, Pontid adayıının Eosen sonrasında devam eden K-G veya BKB-DGD yönünde sıkışması ve bunun sonucunda yer yer ısı artışı olması şeklinde açıklanabilir.

## 7. SONUÇLAR

- 1) Karadağdere ve Gümüştuğ da bulunan antimon zuhurları yapısal kontrollu olup, Üst Eosen yaşlı kuvarsporfırlerde gelişmiş K60B doğrultulu kırık zonlarının dolgulanması sonucu oluşmuş damarlar şeklindedir.
- 2) Karadağdere'de yankayaç alterasyonu; silisleşme, serizitleşme ve karbonatlaşmadan buna karşılık, Gümüştuğda ise daha ziyade silisleşmeden oluşmaktadır.
- 3) Karadağdere de antimonite sadece pirit, Gümüştuğ da ise iki ayrı safhada gelişmiş pirit, realgar ve zinober eşlik etmektedir.
- 4) Cevherleşmeliere eşlik eden kuvars kristallerinde yapılan sıvı kapanım çalışmaları Karadağdere cevherleşmesi için ortalama 270°C, Gümüştuğ için ise 170°C'lik bir homojenleşme ısısı göstermektedir. Mineral parajenezleri ve homojenleşme ıslarına göre Karadağdere'deki cevherleşmenin mezotermal, buna karşılık Gümüştuğ'dakinin epitermal koşullarda olduğu anlaşılmaktadır.
- 5) Antimonitler; 5 ayrı deformasyon tekstürü gösterir ve her iki yörede de K60B

uzanımlı basınç lamelleri ve bunlarla 45-50°lik açı yapan makaslama kırıklarına sahiptirler. Bu deformasyon tekstürleri, Eosen sonrasında Pontid adayayında devam eden K-G veya BKB-DGD yönlü sıkışmanın antimonitin iç yapısında meydana getirdiği değişimleri yansitmaktadır.

## 8. KAYNAKLAR

- Ağar, Ü., 1975, Demirözü (Bayburt) ve Köse (Kelkit) Bölgesinin Jeolojisi, Doktora Tezi, 56 s., KTÜ, Trabzon.
- Craig,J.R. and Vaughan,D.J., 1981, *Ore Microscopy and Ore Petrography*, John Wiley and Sons, New York, 406p.
- Çoğulu,E.,1970, *Gümüşhane ve Rize Granitik Plütonlarının Mukayeseli Petrojenetik ve Kronometrik Etüdü*, Doçenlik Tezi (yayınlanmamış), 112 s., İTÜ Maden Fak., İstanbul.
- Diuyin,Y. and Saukov,A.A., 1961, *Physicochemical Factors in the Genesis of Antimony Deposits*, Geochemistry, 6, 510 - 516.
- Güven,I.H., 1993, *Doğu Pontidlerin 1: 500000 Ölçekli Jeoloji Haritası*, MTA Doğu Karadeniz Bölge Müdürlüğü, Trabzon.
- İleri,S., 1975a, *Antimon Yataklarında Jeolojik Konum ve Jenez İlişkileri*, Türkiye Jeol. Kur. Bült. , 18, 41- 66.
- İleri,S., 1975b, *Antimonit Kristallerinde Büktülme ve İkizlenme*, Türkiye Jeol. Kur. Bült., 18, 127- 130.
- Korkmaz,S. ve Baki,Z., 1984, *Demirözü (Bayburt) Güneyinin Stratigrafisi*, Türkiye Jeol. Kur. Bült., 5, 107- 115
- Korkmaz,S., Tüysüz,N., Er,M., Van,A., Musaoğlu,A. and Keskin,I., 1992, *Stratigraphy of the Eastern Pontides, NE Turkey*, Proceedings of the Int. Symp. on the Geology of the Black Sea Region, Ankara (baskıda).
- Köksoy,M. ve İleri,S., 1977, *Gediz-Simav-Ilıca Yerindeki Antimon Yatakları İle Sıcak Su Sedimanları Arasındaki Jenetik İlişki*, TÜBİTAK Proje No. TBAG- 199, 54 s.
- Kuşcu,I. ve Erler,A., 1992, *Geology and Mineralogy of the Madsan Antimony Deposit (Çamardı- Niğde)*, Ankara, Geosound, 21, 163-177.
- Mizumoto,H., Takeda,S., Sugawara,K. and Kambara,H., 1985, *The Republic of Turkey Report on the Cooperative Mineral Exploration of Gümüşhane Area*, MTA Bölge Müdürlüğü, Phase 1, 72 p., Trabzon.
- Özdoğan,K., 1992, *Karadağ (Torul-Gümüşhane) ve Yakın Çevresinin Jeolojisi, Mineralojisi, Petrografisi, ve Maden Zuhurlarının Jenetik İncelemesi*, Doktora Tezi (yayınlanmamış), 172 s., Selçuk Üniversitesi, Fen Bil. Enst., Konya
- Pelin,S., 1977, *Alucra (Giresun) Güneydoğu Yerinin Petrol Olanakları Bakımından Jeolojik İncelemesi*, KTÜ, Yerbilimler Fak., No-13, 103s., Trabzon.
- Stanton,R.L., 1972, *Ore Petrology*, McGraw Hill Publ. Co., New York, 713p.

- Tokel,S., 1972, Stratigraphical and Volcanic History of the Gümüşhane Region (NE Turkey), Ph. D. Thesis, University College, London.*
- Tunnel,G., 1964, Chemical Processes in the Formation of Mercury Ores and Ores of Mercury and Antimony, Geochim. et. Cosmochim. Acta, 28, 1019-1037.*
- Yılmaz,Y., 1972, Petrography and Structure of the Gümüşhane Granite and the Surrounding Rocks (NE-Anatolia), Ph. D. Thesis, University of London.*

**DELME-KAMALAMA VE ELMASLI TEL KESME MERMER ÜRETİM  
YÖNTEMLERİNİN MALİYET ANALİZ SONUÇLARININ  
KARŞILAŞTIRILMASI**

**Ercüment YALÇIN**

*D.E.U., Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir / Türkiye*

**Yunus KİBAR**

*SET Makina Tic. Ltd. Şti., Ankara / Türkiye*

**ÖZET :** Bu çalışmada, Türkiye'de yaygın olarak kullanılan Delme- Kamalama ve Elmaslı Tel Kesme mermer üretim yöntemlerinin maliyet analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Elmaslı Tel Kesme yönteminin Delme-Kamalama yöntemine göre daha ekonomik olduğu bulunmuştur.

**THE COMPARISON OF COST ANALYSIS RESULTS OF TRIPARTITE  
WEDGE AND DIMOND WIRE-SAW TECHNIQUES**

**ABSTRACT :** In this study, the cost analysis of the Tripartite Wedge Technique and Diamond Wire-Saw Technique which are the most widely used marble production techniques in Türkiye are done. The obtained results are compared with each other.

It was found that, the diamond wire-saw technique is most economical method than the Tripartite wedge technique.

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel bir hamaddenin türü olan mermer, metamorfik bir kayaç türüdür. Günümüzde başta inşaat sektörü olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretildikten sonra herhangi bir zenginleştirme işlemine gerek olmaksızın, kullanımına hazır hale getirilebilmesinin çok kolay olması en önemli avantajıdır.

Türkiye zengin mermer yataklarına sahiptir. Maden Teknik ve Arama Kurumu (MTA) raporlarına göre 2,5 milyar  $m^3$  civarında mermer, 0,5 milyar  $m^3$  traverten rezervi vardır. Granit, Syenit, Serpentin ve Diyabaz gibi kayaçlar da mermer olarak kabül edilmektedir. Bu nedenle Türkiye'nin mermer rezervinin 5,2 milyar  $m^3$ 'ün üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (..., 1991).

Mermer madenciliği, ilk yatırımı az, üretimi ve işlenmesi kolay bir madencilik faaliyetidir. Türkiye'de son 10 yıl içinde mermer madenciliğinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Mermer üretiminde, insan gücüne dayalı yöntemler yerine makine gücüne dayalı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerin başında "Delme - Kamalama" ve daha modern bir yöntem olan "Elmaslı Tel Kesme" yöntemleri gelmektedir.

Bu çalışmada her iki yöntemin maliyet analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## 2. DELME - KAMALAMA YÖNTEMİ

İlk yatırımının az olması nedeniyle Türkiye'de yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, üretim sırasında fazla miktarda kayıp olmaktadır. Genellikle çataklı formasyonlarda kullanılmaktadır (Köse ve Onargan, 1992).

Bu yöntemde önce, mermer blokunun üst yüzeyi açılır ve 10-15 cm aralıklarla 32-35 mm çapında delikler delinir. Blok, kamalarla veya düşük patlama şiddetine sahip patlayıcılarla ana kayaçtan ayrılır. Delme - kamalama yöntemiyle üretim yapmak için ocakta gerekli ekipman ve maliyetler aşağıda verilmiştir. Fiyat ve maliyetler Aralık 1993 birim fiyatlarına göre hesaplanmıştır.

### 2.1 Yatırım Maliyeti

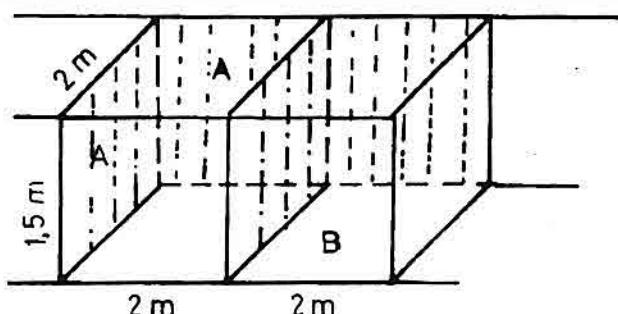
Yıllık mermer üretimi  $3000\ m^3$  olan bir ocak için gerekli ekipman ve fiyatları Çizelge 1'de verilmiştir (Kibar, 1994; ..., 1992).

### 2.2 Bir $m^3$ Mermer'in Üretim Maliyeti

Ocakta Delme - kamalama yöntemi ile mermer üretimi iki safhada yapılmaktadır. Birinci safhada dikey ve yatay delikler açılarak  $4 \times 2 \times 1,5\ m$  boyutundaki blok ana kayaçtan ayrılmaktadır. İkinci safhada ise ana blok,  $2 \times 2 \times 1,5\ m$  boyutlarındaki 2 bloğa ayrılmaktadır, Şekil 1.

Çizelge 1. Delme - Kamalama yöntemi için gerekli ekipman ve fiyatları.

Ekipman İsmi	Miktar	Birim Fiyatı (\$)	Toplam Maliyet (\$)
Kompresör	2	56 085,0	112 170,0
Perferatör	10	2 105,0	21 050,0
Lastik Tekerlekli Yükleyici	1	214 280,0	214 280,0
Avadanlık	1	5 600,0	5 600,0



Şekil 1. Ana bloğun genel görünüsü

Ana bloğun ve küçük blokların üretilmesi ile ilgili veriler Çizelge 2'de verilmiştir.

İşletme maliyetinin hesaplanması sırasında kullanılan birim maliyet fiyatları ve toplam maliyet dolar olarak Çizelge 3'de verilmiştir.

Bir ana bloğun ve iki küçük bloğun üretimi için harcanan 234,19 \$'a, bu maliyetin %4'ü oranında yedek parça ve diğer masraflar ilave edildiğinde;

$$\text{Toplam maliyet} = 234,19 + (234,19 \times 0,04) = 243,53 \text{ \$}$$

elde edilir.

Delme - kamalama yönteminde zayıf ortalama olarak %40 civarındadır (İşcan, ....). Bu orandaki zayıf ile  $12 \text{ m}^3$  lük ana blokdan elde edilen kullanılabilir mermer hacmi  $7,2 \text{ m}^3$  dür. Bir  $\text{m}^3$  mermerin üretim maliyeti ise;

$$243,53 / 7,2 = 33,82 \text{ \$/m}^3 \approx 34 \text{ \$/m}^3$$

olarak bulunur.

**Çizelge 2.** Ana blok ve küçük blokların üretilmesi ile ilgili veriler.

İşin Niteliği	1. Safha		2. Safha
	Dikey Delikler	Yatay Delikler	
Gerekli işçi sayısı	4	1	2
Delikler arası ortalama mesafe (cm)	12,5	12,5	12,5
Toplam delik sayısı	48	27	16
Delik uzunluğu (m)	1,5	2,0	1,5
Toplam delik uzunluğu (m)	72,0	54,0	24,0
Delme hızı (cm/dak)	20	20	20
Delme zamanı (saat)	6,0	4,5	2,0
Diger işlemler için geçen zaman (saat)	2,4	0,75	1,0
Toplam zaman (saat)	8,40	5,25	3,0
Kompresör yakıt harcaması (lt/saat)	12,5	12,5	12,5
Yükleyici Çalışma zamanı (saat)	-	-	0,5

**Çizelge 3.** Birim maliyet fiyatları ve Toplam maliyet

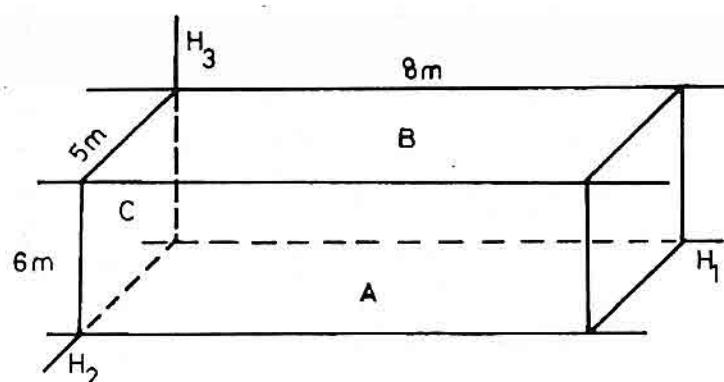
İşin Niteliği	Birim Maliyet	Toplam Yapılan İş	Toplam Maliyet (\$)
İşgücü	1,25 \$/sa	44,85 sa	56,06
Dizel yakıt	0,70 \$/lt	156,25 sa	109,38
Delme	0,30 \$/m	150,00 m	45,00
Yükleyici	47,5 \$/sa	0,50 sa	23,75
<b>TOPLAM</b>			<b>234,18</b>

### 3. ELMASLI TEL KESME YÖNTEMİ

Son yıllarda yurdumuzda yaygın olarak kullanılma eğiliminde olan ikinci yöntem ise Elmaslı tel kesme yöntemidir. Bu yöntem ile ocaktan mermer üretimi üç safhada gerçekleştirilmektedir. Bu safhalar sırası ile;

1. Ana bloğun kesilmesi,
2. Ana bloğun dilimlere ayrılması,
3. Dilimlerin daha küçük boyutlardaki bloklara ayrılmasıdır.

Elmaslı tel kesme yönteminde maliyet analizi,  $8 \times 5 \times 6$  m boyutundaki ön, yan ve üst yüzeyi açık standard boyutlardaki blok için yapılmıştır, Şekil 2.



Şekil 2. Ana bloğun genel görünüsü.

#### 3.1 Yatırım Maliyeti

Yıllık mermer üretimi  $10\ 000\ m^3$  olan bir mermer ocağı için gerekli ekipman ve fiyatları Çizelge 4'de verilmiştir (QG, ....).

#### 3.2 Bir $m^3$ Mermer'in Üretim Maliyeti

Elmaslı tel kesme yönteminde mermer üretimi daha önce de bahsedildiği gibi üç safhada yapılmaktadır. Birinci safhada Şekil 2'de A,B ve C olarak gösterilen alt, arka ve

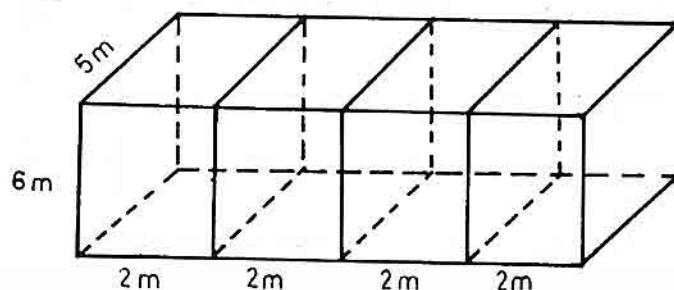
yan yüzeylerin kesilmesi gerekmektedir. Bu kesme işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle Şekil 2'de gösterilen  $H_1$ ,  $H_2$  ve  $H_3$  deliklerinin delinmesi gerekmektedir. Bu delikler 90 mm matkap çapına sahip Delici Perferatörler ile delinmektedir.  $H_1$ ,  $H_2$  ve  $H_3$  deliklerinin delinmesi ile ilgili veriler Çizelge 5'de verilmiştir.

Deliklerin delinmesinden sonra alt, arka ve yan yüzeylerin Elmaslı tel ile kesilmesi gerekmektedir. Bu işlemler ile ilgili veriler ise Çizelge 6'da verilmiştir.

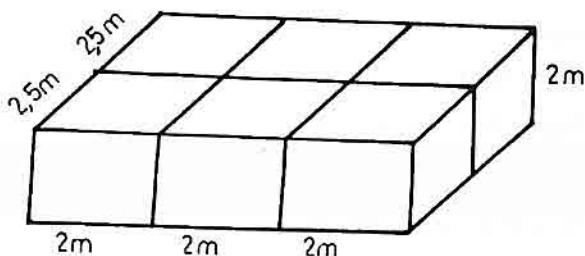
Elmaslı tel kesme yönteminde ikinci safhada,  $8 \times 5 \times 6$  m boyutundaki ana blok,  $2 \times 5 \times 6$  m boyutlarında 4 dilime ayrılır, Şekil 3.

Üçüncü safhada ise  $2 \times 5 \times 6$  m boyutundaki her bir dilim yan yatırlarak Şekil 4'de görüldüğü gibi  $2 \times 2,5 \times 2$  m boyutundaki 6 küçük bloğa ayrılır ve yükleyiciler ile kamyonlara yüklenerek işleme merkezine gönderilir.

İkinci ve üçüncü safhada yapılan kesme işlemi ile ilgili veriler Çizelge 7'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 3. Ana bloğun dilimlere ayrılması.



Şekil 4. Dilimlere ayrılan bloğun küçük bloklara ayrılması.

**Çizelge 4.** Elmaslı tel kesme yöntemi için gerekli ekipman ve fiyatları.

Ekipman İsmi	Miktar	Birim Fiyatı (\$)	Toplam Malihet (\$)
Elmaslı Tel Testere	2	18 460,0	36 920,0
Karelaj Makinası	1	11 075,0	11 075,0
Sondaj Makinası	1	8 245,0	8 245,0
Hidrolik Kriko	1	6 790,0	6790,0
Vinç	1	76 380,0	76 380,0
Kompresör	1	56 085,0	56 085,0
Perferatör	6	2 105,0	12 630,0
Lastik Tekerlekli Yükleyici	1	214 280,0	214 280,0
<b>TOPLAM</b>			<b>422 405,0</b>

**Çizelge 5.** Yatay ve dikey deliklerin delinmesi ile ilgili veriler.

İşin Niteliği	$H_1+H_2+H_3$
Gerekli işçi sayısı	3
Toplam delik uzunluğu (m)	19
Delme hızı (cm/dak)	30
Toplam deline zamanı (dak)	65
Diğer işlemler için geçen zaman	40
Toplam zaman (dak)	105
Kompresör yakıt harcaması (lt/sa)	12,5

Çizelge 6. Alt, arka ve yan yüzeylerin kesilmesi ile ilgili veriler.

İşin Niteliği	Alt	Arka	Yan	Toplam
Gerekli işçi sayısı	2	1	1	4
Kesilen yüzey alanı ( $m^2$ )	40	48	30	118
Kesme hızı ( $m^2/sa$ )	7	7	7	-
Kesme zamanı (sa)	5,71	6,85	4,29	16,85
Diğer işler için geçen zaman (sa)	1,15	1,45	1,00	3,60
Toplam zaman (sa)	6,86	8,30	5,29	20,45
Elektrik harcaması (kW/sa)	30,0	30,0	30,0	-
Su harcaması (lt/dak)	25	25	25	

Çizelge 7. Üretim safhalarında yapılan işlemler.

İşin Niteliği	Safhalar			Toplam
	Birinci	İkinci	Üçüncü	
Kesilen yüzey alanı ( $m^2$ )	118	90	128	336
Elektrik harcaması (kW)	613,5	386	554	1553,5
Harcanan İşgücü(sa)	32,56	16	28	76,56
Yükleyici çalışma zamanı (sa)	-	4	-	4
Delik uzunluğu (m)	19	-	-	19
Dizel yakıt sarfiyatı (lt)	13,54	-	-	13,54

Çizelge 8'de ise herbir işin birim maliyeti ve yapılan işin toplam maliyeti verilmektedir.

Bir ana bloğun ve sonuçta  $2 \times 2,5 \times 2$  m boyutundaki 24 küçük bloğun üretilmesi için yapılan 1314,76 \$ a %4 oranında yedek parça ve diğer masraflar ilave edildiğinde;

$$\begin{aligned}\text{Toplam maliyet} &= 1314,76 + (1314,76 \times 0,04) \\ &= 1367,35 \$\end{aligned}$$

elde edilir.

Bu maliyet 240 m<sup>2</sup> bloğun üretilmesi sırasında yapılan toplam harcamadır. Kesilen küçük blokların vinçlerle ocakdan çıkarılması, yeni kesim için alanın temizlenmesi,

**Çizelge 8.** Birim ve toplam maliyetler.

İşin Niteliği	Birim Maliyet	Yapılan Toplam iş	Toplam Maliyet, \$
Delik delme	0,7 \$/m	19 m	13,30
Dizel yakıt sarfiyatı	0,7 \$/lt	13,54 lt	9,48
Elmat tel	2,625 \$/m <sup>2</sup>	336 m <sup>2</sup>	882,00
Elektrik sarfiyatı	0,08 \$/kW	1553,5 kW	124,28
İşgücü sarfiyatı	1,25 \$/sa	76,56 sa	65,70
Yükleyici	47,50 \$/sa	4 sa	190,00
<b>TOPLAM</b>	<b>1314,76</b>		

parçaların ocak dışına taşınması gibi işler için yapılan harcama ise 100 \$ civarındadır. Nihai toplam maliyet, bu miktarın ilavesi ile 1467,35 \$ olmaktadır.

Elmaslı tel kesme yönteminde net mermer kazanımı %70 olarak alınırsa, 240 m<sup>3</sup> hacmindeki ana bloktan elde edilen kullanılabilir mermer hacmi 168 m<sup>3</sup> dür. 1 m<sup>3</sup> kullanılabilir mermerin üretim maliyeti ise;

$$1467,35 / 168 = 8,73 \$/\text{m}^3 \approx 9 \$/\text{m}^3$$

olarak bulunur.

#### 4. SONUÇ

Son yıllarda Türkiye'deki mermer üretiminde kullanılan Delme - kamalama yöntemi, yerini modern bir yöntem olan Elmaslı tel kesme yöntemine bırakmaktadır. Büyük üretim kapasitesine sahip ocaklarda Elmaslı tel kesme yöntemi, ilk yatırımanın daha fazla olmasına rağmen, Delme - kamalama yöntemine göre daha avantajlidir. Bu yöntemde üretim daha fazla, kayıp daha az, birim  $m^3$  bloktan elde edilen kar daha fazla olmaktadır.

Küçük ocaklarda ise, ilk yatırım maliyetinin az olması ve uygulanmasının kolaylığı nedeniyle, Delme - kamalama yöntemi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemde üretim kayıpları yüksek olmakta ve büyük boyutlu blok üretilememektedir.

Her iki tekniğin birim maliyetleri karşılaştırıldığında, Delme - kamalama yönteminin Elmaslı tel kesme yöntemine göre yaklaşık olarak 4 kat daha masraflı bir üretim yöntemi olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle, Türkiye'deki mermer üreten ocaklarda klasik yöntemler yerine daha modern bir yöntem olan Elmaslı tel kesme yönteminin kullanılması tavsiye edilir.

#### 5. KAYNAKLAR

- ...., 1991, "S. B. Özel Mermer İhtisas Komisyonu Raporu", Sanayi Bakanlığı, 60 s.
- Köse,H. ve Onargan,T., 1992, "Mermer", Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh. Fak. Yayınları, No 220, İzmir, 204 s.
- Kibar,Y., 1994, "Comparison of the Marble Production Techniques", Yüksek Lisans Tezi, D.E.Ü. Müh. Fak. Maden Müh. Böl., 101 s.
- QG, ...., "Economic Study for an Ideal Quarrying Method of a Marble Quarry", Quarries Group, Italy, 10 s.
- ...., 1992, "The Chain - Saw Techniques Applications", Fantini, Italy, 70 p.

## **TOKAT-REŞADIYE-TOKLAR BENTONİTLERİNİN TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ**

**Gültekin KAVUŞAN**

*Ankara Üniv. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Beşevler-Ankara / Türkiye*

**Turhan ÖZDEMİR**

*MTA Genel Müdürlüğü, Maden Etüd Dairesi Başkanlığı, Ankara / Türkiye*

**ÖZET :** Bentonitler oldukça geniş endüstriyel kullanımını olan killerin en başında gelirler. Ülkemizin sondajcılık ve döküm sanayi dışında gıda, lastik vb sanayi sektörlerinin kullandıkları bu hammaddenin büyük bir kısmının yuridiği kaynaklardan sağlandığı göz önüne alınırsa önemi açıkça görülmektedir.

Tokat-Reşadiye-Toklar bentonitleri, Üst Kretase yaşı olup Reşadiye ilçesinin 35 km kuzeybatısında yeralırlar. Oldukça geniş bir alana yayılmış olan bentonitlerin sondajcılık, döküm sanayi, seramik sanayi, gıda sanayi ve lastik sanayilerinde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Sondajcılıkta KDK değerlerinin ve verimlerinin düşük olması nedeniyle kullanılamaz nitelikte oldukları anlaşılmıştır. Döküm sanayinde, ancak AO ocağı bentonitlerinin doğrudan kullanılabilir oldukları, diğer ocak ve yarma örneklerinden ise sınırlı olarak kullanılabilirlikleri açıklığa kavuşmuştur. Seramik ve gıda sanayilerinde, Toklar bentonitlerini yine içerdikleri montmorillonit dışı mika ve kalsit mineralerinden dolayı sınırlı olarak kullanımlarının olanaklı oldukları anlaşılmıştır. Lastik sanayinde ise, Toklar bentonitlerinin doğrudan kullanılabilir oldukları saptanmıştır.

Ayrıca Toklar bentonitlerinin basit bir yıkama ve çöktürme işlemi sonrasında, içerdikleri montmorillonit dışı hetero-minerallerinden arındırılması halinde seramik ve gıda sanayilerinde kullanılabilir niteliktedir.

## **TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF TOKAT-REŞADIYE-TOKLAR BENTONITES**

**ABSTRACT :** Bentonites have the widest are of use among the other clay minerals. Bentonite is an industrial raw material consumed in Türkiye in the areas such as drilling, casting, food, tire and some other industries. It is importance has been increasing given the fact that a major portion of the bentonite consumption in Türkiye is imported.

*Tokat-Reşadiye-Toklar bentonites of Upper-Cretaceous age are located 35 km northeast of town Reşadiye. Bentonites outcropping in a very large area were examined in this study in regard to their potential of usage in the areas of drilling, casting, ceramics, food and tire industries.*

*It was found that bentonites are not usable in drilling because their CEC values are low. For the casting industry, it was concluded that only AO-Mines bentonite is directly usable while bentonites from the other locations are partially usable. Their usage in ceramics industry is also limited owing to the fact that Toklar bentonite contains mica and calcite minerals. Toklar bentonite can be directly used in the tire industry.*

*It is emphasized that Toklar bentonite can be used in ceramics and food industries going through a washing and floating procedure, which removes the hetero-minerals such as calcite, feldspar, quartz, and mica.*

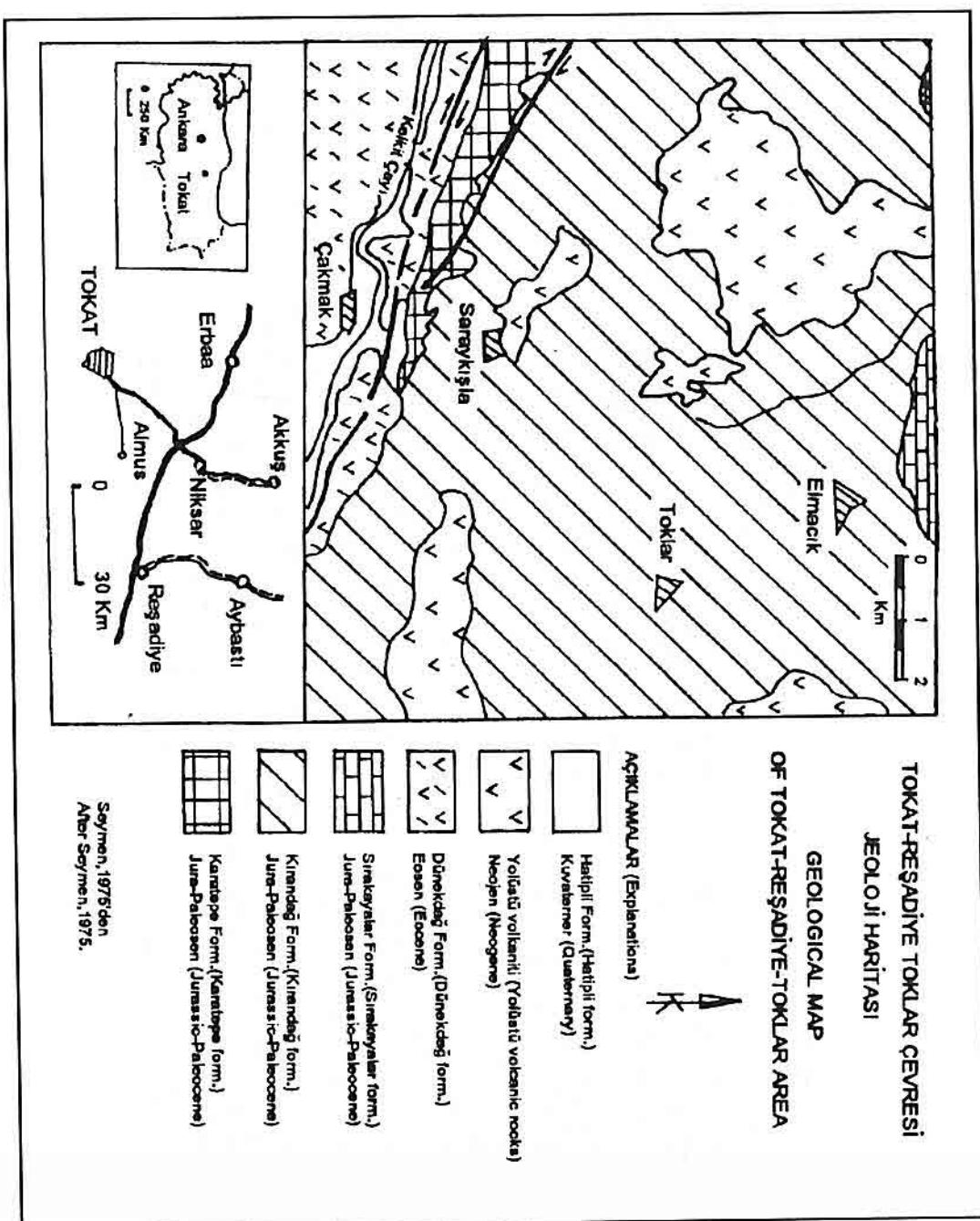
## 1. GİRİŞ

Toklar bentonit sahası, Tokat ili Reşadiye ilçesinin yakınında olup jeolojik bulgular sonucunda Üst Kretase yaşı volkanik küllerin alterasyonu sonucu oluşmuş ve geniş yayılmış bir yataktır (Şekil 1). Yatağın ana kil minerali montmorillonittir. Bunun yanında az oranda kalsit, feldispat, mika ve zeolit mineralleri montmorillonitle birlikte bulunmaktadır.

Reşadiye çevresinde bulunan diğer bentonit yataklarının büyük bir kısmı doğrudan doğuya özellikle sondaj ve döküm sanayinde kullanılmaktadır. Ülkemiz döküm ve sondaj sanayi ihtiyacının % 90'na yakın bir kesimin buradan beslenmesi nedeniyle, yeni kaynakların aranması ve bunların değerlendirilme olanaklarının saptanması büyük bir ekonomik önem kazanmaktadır. Üst Kretase yaşı olarak ülkemizin bilinen yegane bentonit yatağı olan Toklar bentonit yatağının endüstriyel kullanım olanaklarının saptanması, gelişmekte olan ülkemizin artan ham madde ihtiyacının kendi kaynaklarından sağlanması açısından ayrı önem taşımaktadır. Bu açıdan geniş bir alana yayılmış olan Toklar bentonitlerinin, sondaj, döküm, gıda, seramik ve lastik sanayi hammaddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Toklar bentonit yatağında arama amaçlı terkedilmiş ocaklılardan ve yeni açılan üç yarmadan; değişik litolojik özelliklerdeki seviyelerden 30 adet numune alınmış ve bunların öncelikle katyon değişim kapasiteleri saptanmıştır. Her ocak ve yarmada montmorillonit oranı yüksek olan örnekler seçilerek, bunlardan da fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ortaya konulabilmesi için diğer analizler yapılmıştır. Örneklerde uygulanan, fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya koyan deney ve bunların sonuçları Tablo-1'de verilmiştir. Bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri için yapılan deneyler, Türk ve Amerikan Standartlar Enstitülerinin (TS ve ASTM) standartlaşmış olan metodlarıyla yapılmıştır.

Bu analiz sonuçları doğrultusunda, Toklar bentonitlerinin endüstriyel kullanım olanakları irdelenmiştir.



Tablo-1. Toklar bentonitlerine uygulanmış deneysel sonuçları.

ZON	ÖR.NO	KDK	SİSME VERİM	LİKL.	pH	NEM	KOLL.	JEL.	SİNTEK.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tep.Fit	CuO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	KIZ.K	ÖR.NO	ZON	OCAK
C	AO.4	56.2	53	64.82	3.76					50.7	19.85	3.84	2.58	2.1	1.4	1	0.04	5.90	40.4	C	
C	AO.5	50.3	58	66.82	376	9.98				50.7	19.85	3.84	2.58	2.1	1.4	1	0.04	5.90	40.4	C	
B	AO.7	62.4	42	66.82	358					58.5	16.58	3.5	3.22	1.0	2.1	2.9	0.04	6.16	40.7	C	
A	AO.10	49	57.11	353						59.1	19.72	4.67	1.53	1.2	1.4	1.4	0.04	6.16	40.7	A	
<b>ORTALAMA</b>																					
C	BO.5	34.3								59.1	19.72	4.67	1.53	1.2	1.4	1.4	0.04	6.16	40.7	A	
B	BO.6	17.4			10																
A	BO.11	28.1			9.25																
<b>ORTALAMA</b>																					
C	SO.11	33.27			9.89					58.85	17.82	4.61	2.1	1.1	1.8	4	0.06	6.4	40.7	C	
B	SO.12	37.4			9.99	10.4				58.85	17.82	4.61	2.3	1.1	1.8	4	0.06	6.4	40.7	C	
B	SO.13	34.3			10.1	10.2	3.8	12.75	Jebeşgil												
B	SO.14	40.6			10.1	10.2	3.8	12.75	Jebeşgil												
B	SO.15	17.4			238	0.08	13	4.67	İzmir												
B	SO.16	49.9	27		9.75	11.6				58.02	16.2	3.08	4.6	2.1	1.8	4	0.01	10.06	SO.16		
B	SO.17				10					58.02	16.2	3.08	4.6	2.1	1.8	4	0.01	10.06	SO.16		
<b>ORTALAMA</b>																					
C	SO.1	39.92			238	9.95	10.5	3.425	12.87		58.02	16.2	3.08	4.6	2.1	1.8	4	0.01	10.06	SO.16	
B	BO Oc																				
<b>BO Oc</b>																					
B	SO Oc																				
<b>SO Oc</b>																					
B	SO Ocğı																				
<b>SO Ocğı</b>																					
B	B1 Yı	28.1								53.38	16.08	3.26	8.7	1.1	2.4	2.6	0.02	12.06	B1.10	C	
C	B1.10	43.7			0.9	10.7	2.66	12.65	*İzmir												
C	B1.13	37.4			0.9	10.7	2.66	12.65	*İzmir												
B	B1.17	37.4			0.9	10.7	2.66	12.65	*İzmir												
<b>ORTALAMA</b>																					
D	B2.2	34.3								53.38	16.08	3.26	8.7	1.1	2.4	2.6	0.02	12.06	B1.10	C	
B	B2.10	45.6								54.07	17.46	3.91	6.6	2.7	1.5	1.4	0.01	10.24	B2.17		
B	B2.11	54.6	20	45.0		9.65	10.9														
B	B2.12	40.9	49	17.0	9.65	13.4	2.22	13.35	İzmir												
B	B2.13	52.1	20	167	9.81	12.4	1.0	13.76	*İzmir												
B	B2.14	40.6	41.6	195	9.52	12.4	1.12	13.73	*İzmir												
B	B2.22	31	14	9.32	11.4	1.77	17.62	*İzmir													
A	B2.17	56.2	15	9.43	11.1	1.07	16.03	*İzmir													
A	B2.18	43.7																			
<b>ORTALAMA</b>																					
C	B2.2	40.6								53.78	17.45	3.91	6.6	2.7	1.5	1.4	0.01	10.24	B2.17		
C	B2.3	37.4								53.78	17.45	3.91	6.6	2.7	1.5	1.4	0.01	10.24	B2.17		
B	B2.5	43.7	46.57	10.5	9.68	15.09	+İzmir			58.05	18.89	4.05	3.5	1.3	2.3	3.9	0.04	7.1	B3.51	B	
B	B2.13	37	63.91	279.13	9.79	112	2.76	14.24		58.95	17.89	4.03	3.5	1.3	2.3	3.9	0.04	8.405	ORTALAMA		
<b>YATAK ORTALAMA</b>																					
C	B3.2	40.6								57.45	17.98	3.763	5.1	1.76	2.9	3.11	0.03	8.7019	YATAK ORTALAMA		
C	B3.3	37.4								57.45	17.98	3.763	5.1	1.76	2.9	3.11	0.03	8.7019	YATAK ORTALAMA		
B	B3.5	43.7	46.57	10.5	9.68	15.09	+İzmir			58.95	17.89	4.03	3.5	1.3	2.3	3.9	0.04	7.1	B3.51	B	
<b>B3.51</b>																					

## 2. DÖKÜM SANA YİNDE BENTONİTİN ÖNEMİ VE TOKLAR BENTONİTİ

Bentonit döküm sanayinde, döküm kumu olan kuvars tanelerinin bağlanmasında cimento olarak kullanılır. Aynı zamanda bileşiminin alümino hidrosilikat olması nedeniyle, yüksek ısı karşısında suyunu yitirmesi sonucu refrakter hammadde karakteri kazanmasında büyük rol oynar (Foundry Handbook 1963). Bağlayıcı özelliğini belirleyen faktörlerin başında jelleşme özelliği, likit limidite ve kolloidleşme derecesi gelir (TS 5360). Bentonit aynı zamanda kuvars kumunun homojen dağılmasında sağlar. Şişme değerinin çok aşırı olmaması, fakat azda olsa istenmesi, döküm esnasında kalıbin homojen şekilde genleşmesini sağlamak içindir. Gaz geçirgenliği de döküm sırasında ortaya çıkan su buharı ve diğer gazların ortamdan dışarıya atılmasını belirler. Döküm bentonitlerinde, döküm sanayinin istediği özellikler tablo : 2'de verilmiştir (TS 5360).

**Tablo-2.** Döküm Bentonitlerinde Aranan Özellikler

Uygulanması İstenen Deneyler	Özellik	Kimyasal Bileşim	
Şişme (ml)	>30	SiO <sub>2</sub> (%)	58-68
Likit Limidite (ml)	>350	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8-25
Kızdırma Kaybı (%)	<6.5	Top.Fe (FeO olarak) (%)	<4.5
Nem Oranı (%)	<10	MgO (%)	<4.5
Sinterleşme (1300 °C)	olmalı	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)/CaO	>1
Jel İndeksi	>12		
Kolloidleşme (%)	>3		
Gaz Geçirgenliği (m <sup>3</sup> /s)	>75		

Döküm sanayinde kullanılan bentonitlerin kimyasal bileşimlerinde MgO ve Fe sınırlayıcı faktör olup kötü ve bol çapaklı bir dökümün ortaya olmasını sağlar (Foundry Handbook 1963, Patterson 1975, van Thorr 1971). MgO oranı döküm koşullarında periklaslaşmaya neden olmaktadır. Periklaslaşma sonucu ortaya çıkan MgO kalıbin soğuması esnasında CO<sub>2</sub>'i alarak döküm kalıbinin deformasyonuna neden olmaktadır.

Bentonitlerde nem oranının istenmesi, iyi ve homojen bir kuvars kumu-kil-su karışımı elde edilmesinde tüketici kolaylık sağlamak içindir.

Toklar bentonitlerinde şişme değerleri AO-ocağında ve B2 yarımasının B2-12 örneğinde 30 ml'den büyük, SO ocağında ise 27 ml olup istenilen değerden düşük olup yatak genelinde 34.8 ml'dir (Tablo-1). Likit limidite ise ancak istenilen değerin üzerine AO ocağında çıkmaktadır. Kızdırma kaybı AO ocağında % 6.01, SO ocağında % 9.62, B1 yarıması ortalaması % 9.18, B2 yarımasında ise % 7.12-12.28 arasında olup

ortalama olarak % 9.38 ve B3 yarmasında ise ortalama % 8.40'tır. AO ocağı istenen değerlere en uygun olanıdır.

Toklar bentonitlerinin sinterleşme özellikleri ele alındığında, ocak örneklerinden AO-5, SO-16 örneklerinin, yarmalardan ise B1-13, B2-11, B2-17, B2-22 ve B3-5 örnekleri sinterleşmişlerdir. Bazı yarma örneklerinde ise sinterleşme gözlenmemiştir. AO ocağı sinterleşmiş olması nedeniyle en uygun durumdadır.

Jel indeksi değerleri tüm yataktı ve alınan tüm örneklerde istenen değerin üzerinde olup yatak genelinde 14.24'tür. Kolloidleşme, B1 ve B2 yarmaları örnekleri, özellikle B2-12 örneği dışında tüm yataktı uygun değerlerdedir.

Kimyasal bileşim açısından B1 ve B2 yarmaları örneklerinde  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$  oranları istenen değerlere uymamaktır, AO, BO ve SO ocakları ile B3 yarması uymaktadır. Yatak genelinde değişen oranlarda serbest kalsit mineraleri petrografik incelemelerde saptanmıştır. Bu kalsit minerallerinin kısmen işletme ve öğütme esnasında uzaklaştırılabilimeleri mümkündür.

Bu parametreler ışığında AO ocağının döküm sanayinde doğrudan kullanılabilir nitelikte olduğu, diğer ocak ve yarmaların ancak belirli kesimlerinin sınırlı şartlar ve zorunluk halinde, daha iyi kaliteli bentonitlerle karıştırılmasıyla kullanılabilecekleri ortaya çıkmaktadır.

### **3. SONDAJCILIKTA BENTONİTİN ÖNEMİ VE TOKLAR BENTONİTİ**

Sondajcılıkta bentonitler, tiksotropik karakterine bağlı olarak iyi süspansiyon yapması nedeniyle kullanılırlar (Gillson 1959, Ladoo 1966, van Thorr 1971, Patterson 1975). Ayrıca elektrik yük dengesinin negatif olması nedeniyle diğer katkı maddeleri ile gevşek bağ yaparak sondaj sıvısında sirkülasyonu sağlar. Ayrıca, çamur keki yaparak sondaj kuyusundaki göçükleri önler (Seyhan 1972, M.T.A. 1982). Böylece sondaj işlemi sırasında takım sıkışması ve sondajın durması önlenmiş olur.

**Tablo-3.** Sondaj Bentonitlerinde Aranan Özellikler

Uygulanması İstenen Değerler	İstenen Değerler
Verim (Bbl/Sh-ton)	>80
Nem oranı (%)	<10
Şişme indeksi (ml)	>50
pH değeri	8-10.5 arası
Jel indeksi	>12
Kolloidleşme (%)	<3
Filtrasyon	>13.5

Sondaj bentonitlerinde aranan özelliklerden olan verim, çamur keki oluşturma özelliğini belirler. Bentonitlerde verim kıl partiküllerinin akma esnasındaki birbirini çekme kuvvetinin değeri olup doğrudan sondaj çamurunun viskozitesine bağlıdır ve bu nedenlede sondajcılıkta kullanılacak olan bentonitlerde verimin (yield mukavemeti) en az 80 Bbl/Sh-ton olması istenir (Grimm 1962, API 1966 ve 1991, TS 977). Şişme değerinin önemi, kuyu cidarının sondajın merkezkaç kuvveti etkisi altında sıvanması sonrasında, bentonitin şşerek göçükleri önleyebilirliğinin ortaya konulmasıdır.

Jel indeksi, negatif elektrik yükü ve buna bağlı olarak tiksotropik karakteri, süspansiyon halde kalabilme süresini belirler (API 1966 ve 1991). Süspansiyon karakteri, sondajcılıkta kırittı taşıma kapasitesini belirlediğinden ilerleme hızını doğrudan etkiler ve sondaj maliyetini düşürür. Sondaj bentonitlerinde aranan özellikler Tablo-3'de verilmiştir (TS 977).

Nem oranları yalnızca B3 yarmasında ve SO-oağından alınan iki örnekte %9.68, %9.98 değerleriyle yüksek olup diğerlerinde istenen değerlere uygundur (Tablo-1). Şişme değerleri sadece AO oağında istenen değerlerdedir. Kolloidalleşme değeri, AO, SO ocakları ve B-3 yarmasında istenen değerlere uygun olarak saptanmıştır. Jel indeksleri ve pH değerleri tüm ocak ve yarmalarda istenen değerlerin üzerindedir.

AO oağından ve B2 yarmasından alınan numunelerde yapılan verim deneyleri sonucunda AO ocak numunelerinde verim 57.11-66.84 Bbl/Sh-ton arasında, B2 yarma numunesinde ise verim değerinin 50 Bbl/Sh-ton'dan daha düşük oldukları saptanmıştır. Bu değerlerin istenen en az 80 Bbl/Sh-ton değerinde düşük olmaları nedeniyle Toklar bentonitlerinin doğrudan doğruya sondaj bentoniti olarak kullanımları olanaksızdır. Verim değerlerinin düşük çıkması üzerine, özellikle diğer bütün özellikleriyle kullanılabilir nitelikte olan AO oağı ve B2-10 yarması örneklerinin % 4 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile aktifleştirilmeleri denenmiştir (Grimm 1962, Brindley ve Ertem 1971). Aktifleştirme sonrasında da verim değerleri 70 Bbl/Sh-ton'un altında çıkmıştır (Tablo-4).

**Tablo-4.** Toklar Bentonitlerinin Verim Deney Sonuçları.

Lokasyon	Zon	Örnek No	Verim (Bbl/Sh-ton)
AO Oağı	D	AO-4	64.83
	C	AO-5	66.84
	B	AO-7	66.84
	A	AO-10	57.11
B2 Yarma	B	B2-10	<50
Ortalama			56.9
Aktifleştirme sonrası			<70

Bu sonuçlara bakıldığından Toklar bentonitlerinin, verim değerlerinin; gerek orijinal halde gerekse aktifleştirme sonrasında istenen en az 80 Bbl/Sh-ton değerinden düşük olmaları nedeniyle sondaj bentoniti olarak kullanılmalarının olanaksız olduğu anlaşılmıştır.

Verim değerlerinin düşük çökması üzerine örneklerde filtrasyon deneyi uygulanmamıştır.

#### 4. GIDA SANAYİİNDE BENTONİTİN ÖNEMİ VE TOKLAR BENTONİTİ

Gıda sanayinde bentonitler, sıvı ortamların berraklaştırılması işlemlerinde kullanılır. Şarap, bira vb. alkollü içkiler ile meyve sularının üretimi sonrasında ortaya çıkan ve bulanıklıklara neden olan bileşik ve partiküllerin çöktürülerek uzaklaştırılmaları bentonit ilavesiyle gerçekleşmektedir (Ladoo 1966, van Thorr 1971, Patterson 1975, M.T.A. 1982).

Gıda sanayinde kullanılan bentonitlerde aranan özellikler Tablo-5'de verilmiştir (Kavaklıdere Fabrikası Şartnamesi, Özkan 1977). Bu sektörde istenen bentonitler, bentonitlerin ideal formülünden ve kimyasal bileşimlerinden yola çıkılarak, elektrik yük dengesiyle buna bağlı olarak katyon değişim kapasitelerinin yüksek olmasının gerekliliği esasına oturtulmuştur. Gıda sanayinin talep ettiği bentonitlerde alkalinitelerinin fazla yüksek olmaları istenmemektedir. Aşırı bentonit ilavesi durumunda, ürünlerin pH değerinin alkalinleşikleri saptanmış olması bunun ana nedenidir (Özkan 1977, TSE 1993).

**Tablo-5.** Gıda Sanayinde Tüketilen Bentonitlerde Aranan Özellikler

Kimyasal Bileşim (%)		Uygulanması İstenen Deneyler	Özellikler
SiO <sub>2</sub>	48-60	Kızdırma Kaybı (%)	<8.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-25	pH değeri	8.5-9.8
Topl.Fe (FeO olarak)	0.2-1.4	Nem Oranı (%)	8-25
CaO	1-3.7		
MgO	0.1-6.6		
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0.5-1.5		

Toplam demir ile kızdırma kaybının düşük tutulması bileşimde kalsit, dolomit, ankerit gibi karbonat mineralerinin yanında mika vb. safsızlıkların bulunmamasını gerektirmektedir. Aynı zamanda Al-oktaederlerinde Al yerine Fe'in yeraldığı Nontronit mineralinin bulunmaması da istenmektedir. Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O toplamının düşük tutulması

ise doğrudan doğruya illit mineralinin bulunmaması ve Na'ca zengin bentonit olmamalarını öngörmektedir (Grimm 1962). Nem oranı Tablo-5'den de anlaşılacağı gibi önemsiz olup, % 8-25 gibi oldukça geniş bir sınırla tutulmaktadır.

Toklar bentonitlerinin MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> içerikleri istenen sınırlar arasındadır. Toplam FeO oranları istenen değerlerin çok üzerindedir (Tablo-1). Bunun büyük olmasının nedeni yatak içerisinde mika minerallerinin fazlalığından kaynaklanmaktadır olup, ön zenginleştirme ile uzaklaştırılmaları mümkündür.

Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O toplamlarının istenen değerlerin üzerinde olduğu gözlenmiştir (Tablo-1). Yatak içerisinde altere olmamış feldspatların bunu etkilediğide bir gerçektir. Bu nedenle hem demir ve hem de feldspatların ön zenginleştirme esnasında uzaklaştırımları sonucu istenen değerlere ulaşabileceğine kabul edilebilir. Bu proses öncesinde, özellikle illit mineralleşmesinin fakir olduğu zonların işletilmesi K<sub>2</sub>O değerinin düşürülmesi açısından önemlidir.

Kızdırma kaybı oranları yatak içerisinde % 5.9-12.28 arasında değişim göstermektedir. Toklar bentonit yatağı ortalaması % 8.70 olup AO-ocağında % 6.06, BO-ocağında % 9.92, SO-ocağında % 9.62, B1 yarmasında % 9.18, B2 yarmasında % 7.12-10.74 arasında değişmekte ve B3 yarmasında da ortalama % 8.40'dır. Bu değerlere bakıldığından sınırlı olarak kullanım olanaklarının bulunduğu anlaşılmaktadır.

pH değerleri ise yatak genelinde 9.79 olup AO-ocağında 9.98, BO-ocağında ortalama olarak 9.88, SO-ocağında ise 9.96'dır. Yarmalarda ise pH değerleri, B1 yarmasında 9.9, B2 yarmasında 9.32-10.03 arasında olup ortalama olarak 9.64 ve B3 yarmasında ise 10.02 olarak saptanmıştır. Bu değerler bakıldığından genel olarak yüksek olmasına rağmen birkaç yerde istenen değer sınırı içinde kalmaktadırlar. Örneğin B2 yarmasının B-zonu örnekleri istenen bu koşulları sağlamaktadır.

Genel olarak ele alındığında, Toklar bentonitlerinin, özellikle AO-ocağının bir ön zenginleştirme yapıldıktan sonra kimyasal bileşiminin uygun olması halinde gıda sanayinde kullanılabilir nitelikte oldukları belirtilebilir.

## 5. SERAMİK SANAYİİNDE BENTONİTİN ÖNEMİ VE TOKLAR BENTONİTİ

Seramik sanayinde bentonitler, hazırlanan seramik hamurunun homojenizasyonun sağlanması amacıyla kullanılırlar (Ladoo 1966, TS 1136).

Seramik sanayinde kullanılan kaolen, feldspat, kuvars ve diğer tuz vb materyallerin hamur haline getirilmesinden sonra bu farklı boyutlardaki hammaddelerin homojen dağılıması, suyun ön kurutma ve pişirme prosesleri esnasında homojen olarak serbestlenmesi, çatlak ve kırık ürün sayısını azaltıp buna bağlı olarak maliyeti düşürmektedir (Ladoo 1966, van Thorr 1971, Seyhan 1972). Seramik sanayinde bu nedenle, bentonitlerde aranan özelliklerin başında kolloidleşme ve jel indeksi gelir.

Bu sanayide kullanıllarının bir başka nedeni ise, bentoniti bileşiminin alümino-hidrosilikat olmasından dolayı pişirildikten sonra, aynen kaolenin pişme

sonrası ulaştığı bileşim olan alümino-silikata dönüşmesidir (Ladoo 1966, Patterson 1975, Özkan 1977). Bundan dolayı bentonitlerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oranlarının yüksek olması aranır. Seramik sanayiinde, son ürünün bileşiminin feldspatumsı sentetik silikat olması istendiğinden, Na, K, Mg ve Ca elementlerinin hamura katılan ilksel materyalden kaynaklanmaları tercih edilir. Kalsit ve dolomit gibi karbonatlardan kaynaklanan alkali elementler istenmez. Zira pişirme esnasında pişme sıcaklığı olan 1250 °C'da ulaşılırken,  $\text{CO}_3$ 'ün 900 °C'da parçalanması sonucu ortaya çıkan  $\text{CO}_2$  uzaklaşırken düzensiz genleşme ve çatlamaya neden olmaktadır (Ladoo 1966). Ayrıca bentonitlerin bünyesinde bulunan Na ve Ca kolayca serbestlenebildiğinden, pişme sonrasında homojen bir sentetik alümino-silikatın oluşmasını sağlamaktadır.

**Tablo-6.** Seramik Sanayi Bentonitlerinde Aranan Özellikler

Uygulanması İstenen Deneyler		Kimyasal Bileşim (% olarak)	
Kolloidalleşme (%)	>3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	>15
Pişme rengi	beyaz	Topl.Fe (FeO olarak)	<1
Jel indeksi	>12		

Bentonitlerde toplam demirin düşük ve pişme renginin beyaz istenmesi, pişme sonrasında gerçekleştirilen renklendirme ve süsleme aşamalarında sorunların olmaması içindir. Ancak bu kırmızı veya kahverengi baz zeminli seramikler için bağlayıcı bir unsur değildir. Toklar bentonitlerinin pişme renkleri genellikle krem renkte olup istenen renge yakındır.

Toklar bentonitlerinin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oranları en düşük % 16.08 olarak B1 yarmasında, AO ocağında ise % 19.85 olarak en yüksek değerdedir. Tüm yatak ortalaması olarak % 17.45 oranında olup istenen sınırlar içerisindeindedir.

Jel indeksleri sadece B3-2 örneğinde 11.97 olup diğer tüm örneklerde istenen sınırlar üzerindeindedir. Kolloidalleşme AO ve SO-ocakları ve B3 yarmasında % 3'ten büyütür. Diğer yarmalarda, B-1 ve B-2 yarmalarında % 1.89 ve 2.66 olup düşük değerdedir.

Toklar bentonitlerinin, toplam Fe oranları çok yüksektir. SO ocağında Fe oranı en düşük olmasına rağmen % 3.67, B3 yarmasında ise maksimum değerde % 4.05 olarak saptanmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre Toklar bentonitlerinin toplam FeO oranlarının yüksek olmaları doğrudan kullanım olanaklarını sınırlamaktadır. Yataktaki montmorillonitlerin dışında mikalara sık sık rastlanmış olması nedeniyle, bunların elimine edilmeleri halinde demir oranları istenen değerlere indirilebilir. Özellikle AO, SO ocakları ile B-3 yarması bu durumda kullanılabilir nitelik kazanacaklardır. Şayet kahverengi ve kırmızı bazlı seramik üretimi söz konusu olduğunda bu ocakları

doğrudan değerlendirebilmeleri mümkün olabildiği gibi hamur içerisinde katılma oranının sınırlı olarak tutulması veya diğer bentonitlerle karıştırılarak kullanılması halinde kullanılabilmeleri mümkündür.

## 6. LASTİK SANAYİNDE BENTONİTİN ÖNEMİ VE TOKLAR BENTONİTİ

Lastik sanayinde bentonitlerin kullanılması, iyi bir dolgu maddesi olmasından kaynaklanır (TSE 1993, Seyhan 1972, M.T.A. 1982). Bentonitlerin elektrik yük dengelerinin negatif olması, katyon değiştirme yeteneklerinin bulunması nedeniyle organik bileşiklerle kolay bağ yapabilmektedir. Bu nedenle, alkil amin bileşiklerle bentonitlerle muamele edilmeleri sonucu 'organik zırhlı bentonitler' Amerika, İngiltere ve Japonya tarafından üretilmektedir (Patterson 1975, M.T.A. 1982). Bu üretilen organik zırhlı bentonitler, yüksek sıcaklığa dayanıklı olup, fırın boyalarda ve bazı organik sıvıların jelleştirilmelerinde kullanılmaktadır (Patterson 1975). Lastik sanayinde bentonitler, hazırlanan hidrokarbon karışımının homojenizasyonunun yanında, doğrudan lastiğin bileşimine girerek ürünün daha dayanıklı olmasını sağladığından tercih edilmektedir.

Lastik sanayinde kullanılan bentonitlerde, tane boyu, nem oranı ve kızdırma kaybı asal parametredir (TSE 1993). Tane boyu, ürünün hamurunun içerisinde iyi bir şekilde dağılması için istenir. Aşırı nem lastik sanayinde kullanılan hidrokarbonlarla olan karışımın ısı ve basınç karşısında, ürünün niteliğini bozmaması için istenmez. Kızdırma kaybı, bentonit içinde karbonat ve sülflatlardan kaynaklanan safsızlıkların olmaması için sınırlayıcı parametre olarak uygulanmaktadır. Tablo-7'de lastik sanayinde kullanılabilecek bentonitlerde aranan özellikler verilmektedir (TSE 1993).

**Tablo-7.** Lastik Sanayı Bentonitlerinde Aranan Özellikler.

Uygulanması İstenen Deneyler	Özellikler
Kırıntı oranı (250 mesh üstü taneler) (%)	0.00
Nem Oranı (%)	en fazla 4
Kızdırma Kaybı (1000 °C) (%)	<8.5

Kızdırma kaybı, AO ocağında istenen değerdedir. Diğer yarma ve ocaklıarda ise ancak bazı zonlarda istenen değerler uymakta (Tablo-1) olup bunlarda karbonatlardan kaynaklanmaktadır.

Tane boyu oranı, fizikal ve teknolojiye bağlı bir parametredir. Burada özellikle, kuvars, feldspat vb. montmorillonitten başka yabancı minerallerin bulunmaması ile doğrudan ilişkilidir. Bu yabancı mineraller, sertliklerinin yüksek olmaları nedeniyle ürünün öğütülmesinde maliyeti artırıcı bir etki yaparlar. Doğrudan öğütme işlemi öncesi

basit bir yıkama, çöktürme havuzu ve kurutma sistemlerinin uygulandığı ön zenginleştirme tesisinden bentonitlerin geçirilmesi sonrasında öğütme prosesinin uygulanmasıyla, hem tane boyu hemde nem oranı sorunları giderilebilir. Dolayısıyla, bu açıdan ele alındığında Toklar bentonitleri ekonomik olarak lastik sanayinde kullanılabilir niteliktedir.

## 7. SONUÇ

Toklar bentonitleri endüstriyel hamadde açığının giderek büyüğü ülkemizde sınırlı şartlarda olmasına rağmen değerlendirebilebilir bir doğal endüstriyel hammaddedir. Bentonitlerin oldukça geniş kullanım alanları içerisinde Toklar bentonitlerinin sadece döküm, sondajcılık, gıda, seramik ve lastik sanayilerinde kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

Toklar bentonitleri, sondajcılıkta en onde gelen koşul olan verim değerinin gerek orijinal halde gerekse  $\% 4 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  ile aktifleştirilmelerine rağmen istenen en düşük değer olan 80 Bbl/Sh-ton'un altında olmaları nedeniyle kullanılmaları olanaksızdır.

Döküm sanayinde ise Toklar bentonitleri ancak AO ocağında istenen şartları sağladığından kullanılabilir durumdadır. Diğer ocak ve yarmalar, içerdikleri montmorillonitten başka yabancı minerallerden dolayı sınırlı bir kullanım sağlayabilmektedir.

Gıda ve seramik sanayinde kullanım olanakları, ancak ön zenginleştirme suretiyle kalsit, feldspat, kuvars ve mika minerallerinin öğütme esnasında uzaklaştırılması koşuluyla gerçekleştirilecektir. Seramik sanayinde doğrudan doğruya ancak başka bentonitlerle karıştırılmak suretiyle toplam FeO içeriğinin düşürülmesi suretiyle kullanımı mümkündür.

Lastik sanayinde istenen koşulları Toklar bentonitleri sağladığından doğrudan kullanımı mümkündür.

## 8. TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri Dairesi çalışanlarına teşekkür ederiz.

## 9. KAYNAKLAR

*API-1966, API recommended practice standard procedure for testing drilling fluids, API Rep:13/B, 11 s., American Petroleum Institute.*

*API-1991, API recommended practice standard procedure for testing drilling fluids, API Rep:13/A, 45 s., American Petroleum Institute.*

*Brindley,G.W., Ertem,G., 1971, Preparation and solvation properties of some variable charge montmorillonites, s:399-404, Clays and clay minerals, 19, Elsevier, New York.*

*Foundry Sand Handbook, 1963, American Foundrymen's Society, 7th Edition.*

- Gillson,J.L., 1959, Bentonite, s:87-92, in:Gillson,J.L. (Edit.) 1960, *Industrial minerals and rocks*, 934 s., AIME Public., New York.
- Grimm,R.E., 1962, *Applied clay mineralogy*, 422 s., Mc Graw-Hill, New York.
- Kavaklıdere Şarap Fabrikası, Bentonit şartnamesi, Ankara.
- Ladoo,R.B., Myers,W.M., 1966, *Nonmetallic minerals*, 605 s., Mc Graw-Hill, New York.
- M.T.A. 1982, *Türkiye bentonit envanteri*, M.T.A. Yayınları No:184, 70 s., Ankara.
- Özkan,T.O., 1977, *Türkiye'de bentonit killerinin özellikleri ve kullanım alanlarının tespiti*, TÜBİTAK Araş. Rap., 149 s., Ankara.
- Patterson,S.H., Murray,H.H., 1975, *Clays*, s:519-586, in:Lefond,J.S. (Edit.) 1975 *Industrial minerals and rocks*, 1360s., AIME Publ. 4. Edition. Port city press, Maryland.
- Seyhan,İ., 1972, *Kaolin, bentonit, kil ve tuğla kiremit toprakları jeolojisi*, M.T.A. Yayın No:13, Ankara.
- TS-977, 1993, *Sondaj bentoniti*, TSE, Ankara.
- TS-1136, 1993, *Bentonit-seramik sanayiinde kullanılan*, TSE, Ankara.
- TS-5360, 1987, *Döküm bentoniti*, TSE, Ankara.
- TSE, 1993, *Bentonit-Yağ ağartmada kullanılan*, 2. Müt. Raporu, TSE, Ankara (Basılmamış).
- TSE, 1993, *Bentonit-Lastik sanayiinde kullanılan*, 2. Müt. Raporu, TSE, Ankara (Basılmamış).
- van Thorr,T.J.W., 1971, *Rock-forming minerals and rocks*, s:1-90, in:de Bussy,J.H. (Edit.) *Materials and technology*, Vol:2, 797 s., Longman-de Bussy, Amsterdam.



**GRPET: GRANİTOYİDLERDE GRAFİKSEL AĞIRLIKLI  
BİLGİSAYAR UYGULAMALARI**

**Fuat YAVUZ ve Ali Haydar GÜLTEKİN**

*I.T.Ü. Maden Fakültesi, 80670 Maslak-İstanbul / Türkiye*

**ÖZET :** GRPET, granitoyid grubu kayaçların normatif minerallerini, standart CIPW norm teknigine göre hesaplayan derlenmiş bir QuickBasic programıdır. Grafik ağırlıklı interaktif GRPET programı diferansiyasyon indeksi, kristalizasyon indeksi, ayrışma indeksi, katıllaşma indeksi, mafik indeks, felsik indeks, Larsen indeksi gibi bazı petrolojik parametreleri hesaplar ve çizelgeler şeklinde sunar. I-S ve manyetit-ilmenit serisi granitoyid ayrimını gerçekleştirir. Kapsamında bulundurduğu grafik alt programları yardımıyla normatif ve kimyasal verilere dayalı ikili diağramları kullanarak analizi yapılan örneklerin diferansiyasyon, kristalizasyon ve katıllaşma seyirlerini gösterir. GRPET, normatif değerlere dayalı olarak modal analize yakın sonuçlar sunan kayaç adlaması yapar ve ikili ve üçgen diağramlarda grafiksel olarak gösterir. Hesaplama tabi tutulan örneklerin alüminyum (metaalüminyum, peralüminyum, peralkalin) ve alkali (alkali-kalsik, kalk-alkali, kalsik) karakterlerini grafiksel olarak belirler. Analizi yapılan örneklerin kristalizasyon basınçları hakkında da bazı bilgiler sunan programın kaynak kodu, IBM uyumlu kişisel bilgisayarlarında VGA grafik kart ortamında kullanılmak üzere MS QuickBasic programlama dilinde yazılmıştır.

**GRPET: GRAPHICALLY INTENSIVE COMPUTER  
APPLICATIONS FOR GRANITOID**

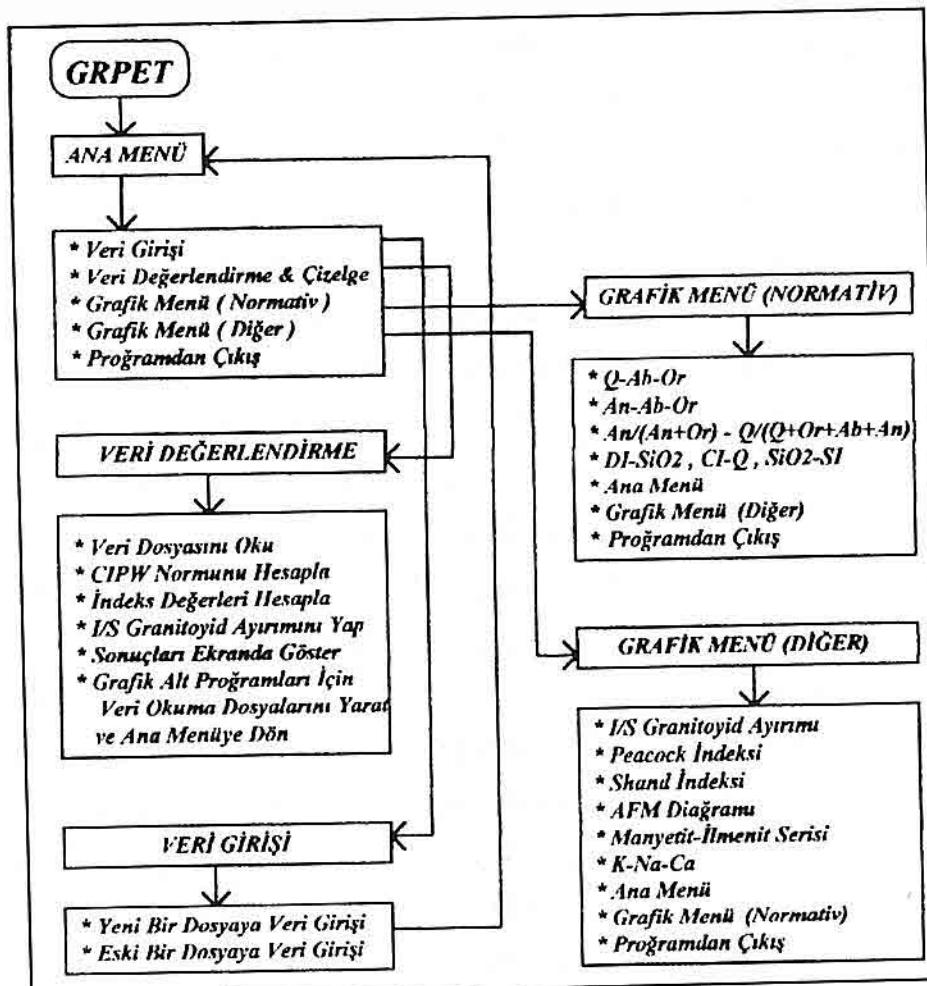
**ABSTRACT :** GRPET is a QuickBasic program which calculates the normative minerals of granitoid group rocks on the principles of standart CIPW norm technique. GRPET, an intensive and interactive graphical program, calculates some of the

*petrological parameters such as differentiation index, crystallization index, weathering index, solidification index, mafic index, felsic index, Larsen index and shows them on screen. It also separates the I-S type and magnetite-ilmenite type series of granitoid classification. Using the normative and chemical results, it shows the differentiation, crystallization and solidification trends of analysed samples on binary diagrams with the help of graphical subprograms. Based on the normative values, GRPET defines the rock names which give similar results compared to the modal analysis and presents them on binary and ternary diagrams. This program determines the alkali (alkali-calcic, calc-alkali, calcic) and aluminium (metaaluminous, peraluminous, peralkaline) characters and also gives the crystallization pressures of calculated samples graphically. The source code of program was written in MS QuickBasic for IBM PC.*

## 1. GİRİŞ

Bir kayacın kimyasal bileşimi, türemiş olduğu mağmanın bileşimi hakkında önemli bilgiler verir. Analiz sonuçlarının çoğunlukla oksidler halinde sunulması, yorumlama açısından bazı zorluklar doğurmaktadır. Bu yüzden, kimyasal analiz sonuçlarını standart mineraller şeklinde hesaplayan çok sayıda sistem geliştirilmiştir. Bunlar içinde en iyi bilineni ve yaygın bir kullanım alanı bulanı, 1902 yılında Amerikalı dört petrolojist tarafından geliştirilen CIPW normudur (Cross ve diğerleri, 1902).

CIPW normunun standart yapısı, ilk defa 1938 yılında Johannsen (1938) tarafından ortaya konmuştur. Normun sistematigine bağlı kalmak üzere, günümüze degen amaca uygun çeşitli modifikasyonları oluşturulmuştur. Hutchison (1975), grnitoyuid grubu kayaçlarda biyotit ve hornblendin bulunması durumunda norm hesabında izlenen adımlarda bazı ilave değişiklikleri ele almıştır. Kosinowski (1982), üç ana norm varyasyonundan biri olan mesonorm için geliştirilmiş bilgisayar algoritması sunmuştur. Usdansky (1986), granitik kayaçların modal mineralojisinden hareketle granit kimyasını belirleyen program geliştirirken Sebastian (1989), modal norm hesaplarına dayalı, petrolojik ve jeokimyasal problemlerin çözümünde lineer programlama teknigine göre bazı eleman dönüşümlerini gerçekleştiren bir bilgisayar programı vermiştir. Currie (1991), kullanıcılar için amaca göre seçilen herhangi bir mineral grubu için norm hesabı ilkelerini komputerize etmiştir.



Şekil 1. Grpet'in basitleştirilmiş akış şeması.

## 2. PROGRAM VE UYGULAMALARI

GRPET- granitoyid ailesine ait 400 kimyasal analiz sonucunu dikkate alır ve standart CIPW norm hesabı ilkelerine göre normatif mineralleri oluşturur. Kullanımı kolay ve grafik ağırlıklı programın veri giriş/çıkış biçimleri ile başlıca hesaplama ve grafik işlemlerini izah eden basitleştirilmiş bir akış şeması Şekil 1 de gösterilmiştir. Çizelge ve grafiklerin tümü ekran çıktılarıdır.

Dos paketinde yer alan Graphics.COM'un yüklenmesi ile çıktılar PrintScreen ile yazıcıdan alınabilir. Ancak bu şekilde bir çıktıının grafik hassasiyeti basım açısından

arzu edilen ölçüde olsadı�ından bu makalede yer alan grafiklerin tümü PCXDUMP programında uzantısı PCX olan kütüklere dönüştürülmüş ve Microsoft Word (2.0)'un kullanılması ile yazıcıdan alınmıştır. Programda tüm işlemler hata alt menüsü ile kontrol edilmektedir. Veri girişi sırasında yapılabilecek hataların söz konusu olması durumunda, program kullanıcıyı uygun adımlarda uyarır. Maksimum dokuz adet renk ve sembolün kullanılması sureti ile farklı veri grupları tanımlanabilir.

Granitoyidler için CIPW norm hesabında kullanılan bazı temel kurallar ve bilgisayar programının yazılıamasında izlenen adımlar, Hutchison'dan (1974, 1975) alınmıştır. Gerek CIPW norm bulgularını gerekse I ve S tipi granitoyid ayırım kriterlerini karşılaştırmak amacı ile literatürden (Cox ve diğ., 1979; Carmicheal ve diğ., 1974; White ve diğ., 1977; Ishihara ve diğ., 1980) 12 adet granitoyid grubu kayaç örneğine ait kimyasal analiz verileri derlenmiştir (Çizelge 1). İlk 7 yedi örnek için sonuçların CIPW norm değerleri itibarı ile karşılaştırması Çizelge 2 de verilmiştir. Dikkat edileceği üzere granitoyid grubu kayaçların başlıca normatif minerallerini oluşturan ve program kapsamında diğer değerlendirmelere baz teşkil eden Q, Or, Ab ve An gibi başlıca normatif değerler, GRPET ile uyumluluk sergilemektedir. Çizelge 1 de 8 ve 12 numaralı örnekler arasındaki toplam 5 kayaç örneği, I ve S-tipi granitoyid ayırımı açısından referans yazarların (White ve diğ., 1977; Ishihara ve diğ., 1980) bulguları ile karşılaştırıldığında tam bir tutarlılık içinde olduğu izlenir. 8, 9 ve 10 numaralı örnekler program değerlendirmesinde S, 11 ve 12 numaralı örnekler ise I-tipi çıkmaktadır.. Bu sonuç, Takahashi ve diğerlerine ait (1980) I-S tipi granitoyid ayırımında kullanılan ACF parametrelerinin üçgen diagramda grafiksel yayılımı açısından da tutarlılık içindedir. Çizelge 1'deki verilerin program kapsamında değerlendirilmesi ile granitoyid bileşimli kayaçlarda yaygın bir şekilde kullanılan değişim diaigramlarına ait diferansiyasyon (DI), kristalizasyon (CI), katlaşma (SI), ayrışma (WI), felsik (FI), mafik (MI), ve Larsen indeksi (LI) gibi bazı temel parametre değerleri Çizelge 3 de gösterilmiştir.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	62.60	66.92	75.40	62.60	57.48	61.52	71.70	72.59	73.85	73.98	72.20	69.94
TiO <sub>2</sub>	0.70	0.47	0.10	0.78	0.95	0.73	0.31	0.25	0.14	0.26	0.35	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.60	15.19	13.30	15.65	16.67	16.48	14.32	14.57	13.93	13.51	13.74	15.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40	1.45	0.30	1.92	2.50	1.83	1.21	0.64	0.32	0.33	0.80	0.44
FeO	4.50	2.52	0.74	3.08	4.92	3.82	1.64	1.33	0.93	1.43	1.15	1.15
MnO	0.06	0.08	0.08	0.10	0.12	0.08	0.05	0.06	0.03	0.05	0.02	0.05
MgO	2.70	1.74	0.12	2.02	3.71	2.80	0.71	0.55	0.17	0.36	0.64	0.45
CaO	5.70	3.79	0.48	4.17	6.58	5.42	1.84	0.93	0.48	1.45	1.50	1.48
Na <sub>2</sub> O	3.40	3.16	4.10	3.73	3.54	3.63	3.68	3.17	3.08	3.05	3.38	2.61
K <sub>2</sub> O	1.60	3.82	4.50	4.06	1.76	2.07	4.07	4.44	5.87	4.71	4.80	7.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.18	0.01	0.25	0.29	0.25	0.12	0.21	0.19	0.15	0.14	0.06
H <sub>2</sub> O	0.65	0.68	0.87	1.64	1.48	1.37	0.75	0.86	0.74	0.52	0.76	0.63

Çizelge 1. Granitoyid grubu kayacılara ait çeşitli kimyasal analiz sonuçları

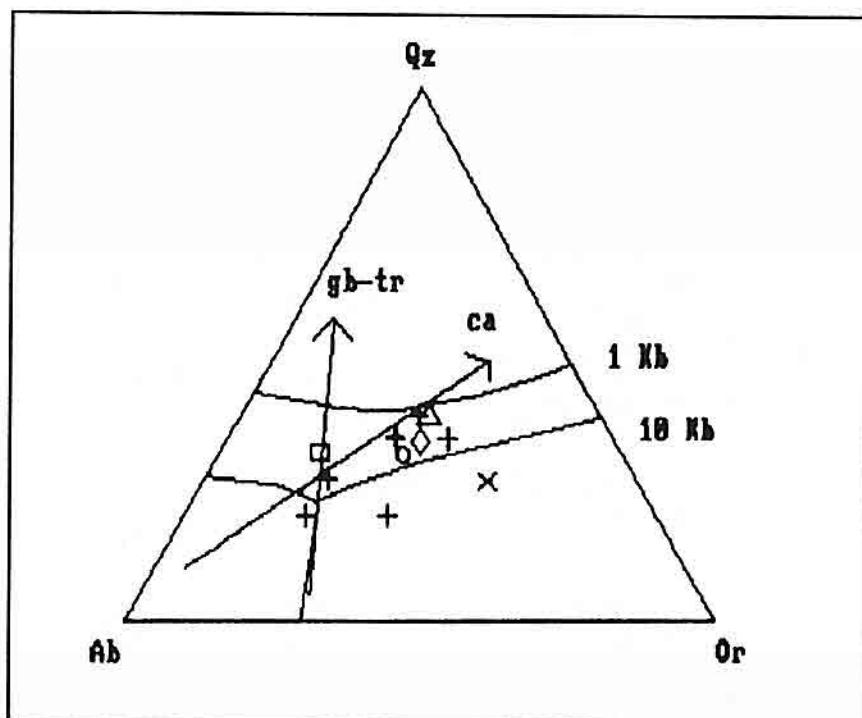
**Cizelge-2.** Cizelge-1'de yer alan ilk yedi verinin Grpet ile karşılaştırmalı CIPW norm değerleri.

Norm	1	2	3	4	5	6	7
<b>Cizelgedeki yazarlara göre</b>							
Q	18.09	22.62	32.58	14.02	10.28	16.62	29.06
C	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00	0.92
Or	8.90	22.76	26.69	24.00	10.42	12.24	24.50
Ab	28.82	26.72	34.58	31.56	29.96	30.67	31.13
An	28.91	15.84	2.50	13.97	24.40	22.58	8.04
Di	2.07	1.83	0.00	3.78	4.67	1.49	0.00
Hy	13.57	6.18	1.36	6.01	12.56	9.68	3.37
Mt	2.09	2.09	0.46	2.78	3.63	2.66	1.75
Il	1.67	0.90	0.00	1.48	1.80	1.40	0.58
Ap	0.34	0.35	0.00	0.60	0.68	0.58	0.28
<b>Kelsey'e göre</b>							
Q	18.07	22.79	32.65	13.87	10.15	15.95	28.93
C	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	0.80
Or	9.46	22.58	26.94	23.99	10.40	12.23	24.05
Ab	28.77	26.74	34.69	31.56	29.95	30.72	31.14
An	25.31	15.98	2.42	13.97	24.40	22.56	8.35
Wo	1.00	0.69	0.00	2.13	2.66	1.13	0.00
En	6.72	4.33	0.30	5.03	9.24	6.97	1.70
Fs	6.06	2.80	1.09	2.97	5.63	4.45	1.59
Mt	0.00	2.10	0.00	2.78	3.62	2.65	1.75
Il	1.33	0.89	0.19	1.48	1.80	1.39	0.59
Ap	0.21	0.42	0.02	0.58	0.67	0.58	0.28
<b>Sebastian'a göre</b>							
Q	18.10	22.86	32.66	13.96	10.26	16.05	29.02
C	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	0.88
Or	9.45	22.57	26.59	23.99	10.40	12.23	24.05
Ab	28.77	26.74	34.69	31.56	29.95	30.72	31.14
An	25.31	15.98	2.30	13.97	24.40	22.56	8.15
Wo	0.93	0.56	0.00	1.95	2.45	0.95	0.00
En	6.72	4.33	0.30	5.03	9.24	6.97	1.77
Fs	6.06	2.80	1.09	2.97	5.62	4.44	1.59
Mt	2.03	2.10	0.43	2.78	3.62	2.65	1.75
Il	1.33	0.89	0.19	1.48	1.80	1.39	0.59
Ap	0.24	0.48	0.03	0.66	0.77	0.66	0.32
<b>Grpet'e göre</b>							
Q	18.08	22.79	32.65	13.87	10.15	15.96	28.93
C	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	0.80
Or	9.45	22.57	26.59	23.99	10.40	12.23	24.05
Ab	28.77	26.74	34.69	31.56	29.95	30.71	31.14
An	25.30	15.98	2.32	13.97	24.40	22.56	8.34
En	6.62	4.33	0.30	5.03	9.24	6.97	1.77
Fs	6.06	2.80	1.09	2.97	5.62	4.45	1.59
Mt	2.03	2.10	0.43	2.78	3.62	2.65	1.75
Il	1.33	0.89	0.19	1.48	1.80	1.39	0.59
Ap	0.21	0.42	0.02	0.59	0.68	0.59	0.28
Di	1.98	1.37	0.00	4.24	5.29	2.25	0.00

No	FI	MI	SI	CI	DI	WI	LI	%An	Al. Or.
1	0.47	0.69	19.85	34.30	56.30	66.99	8.03	46.80	1.80
2	0.65	0.70	13.71	21.98	72.11	76.14	16.93	37.41	2.00
3	0.65	0.90	1.23	2.53	93.94	77.64	27.99	6.26	3.94
4	0.65	0.71	13.64	26.64	69.43	85.18	13.74	30.68	2.21
5	0.45	0.67	22.58	42.30	50.51	74.70	3.21	44.89	1.88
6	0.51	0.67	19.79	32.29	58.91	72.68	8.71	42.35	1.99
7	0.81	0.80	6.28	9.58	84.52	75.22	22.57	21.13	2.67
8	0.89	0.78	5.43	4.20	87.27	70.90	25.19	10.78	2.38
9	0.95	0.88	1.64	1.44	92.90	80.04	28.59	4.19	2.49
10	0.84	0.83	3.64	6.84	87.72	72.89	25.80	19.40	2.38
11	0.85	0.75	5.94	7.64	86.95	77.61	24.78	18.58	2.59
12	0.87	0.78	3.82	7.74	87.31	89.68	26.91	23.94	1.89

Çizelge 3. Çizelge 1'deki verilerin Grpet ile belirlenen bazı indeks değerleri.

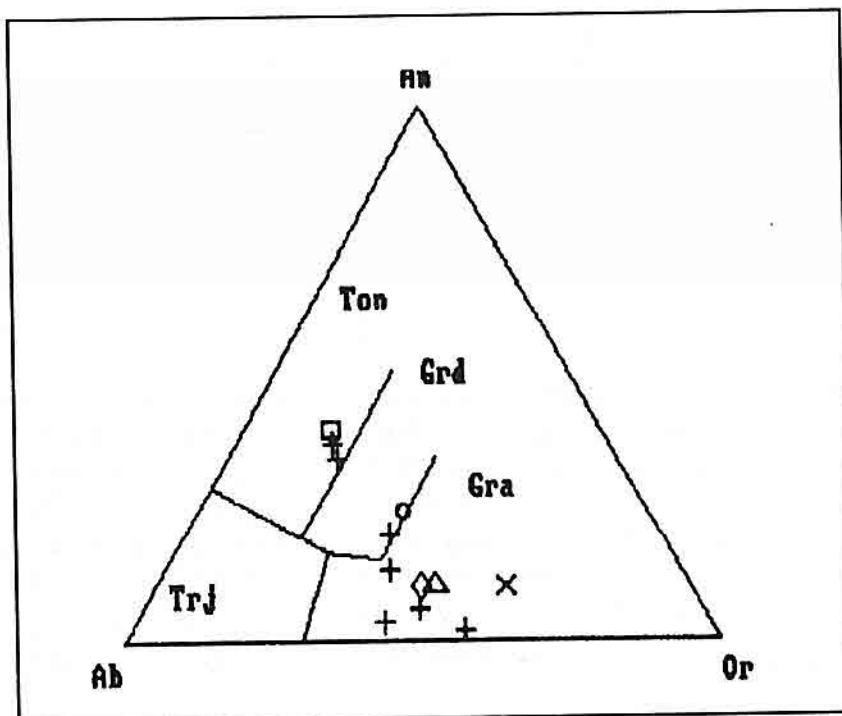
Program, grafik özellikleri açısından iki alt menü içinde değerlendirilebilir. Normatif olarak adlandırılan birinci alt menüde, CIPW normatif verilerine dayalı olarak gerçekleştirilen kayaç adlama diağramları ile değerlerdirmeye tabi tutulan örneklerin kristalizasyon basınclarını yansitan grafikler yer almaktadır. Ayrıca bu menü kapsamında kimsayasal analiz ve bazı indeks değerleri karşılıklı olarak mukayeseli ikili seyirleri de kullanıcılaraya kristalizasyon, diferansiyasyon ve katılma seyirleri açısından bilgiler verir. Çizelge 1'deki verilerin dikkate alınması ile, Şekil 2 de Tuttle ve Bowen'in (1958) normatif Q-Or-Ab üçgen diağramı 1 ve 10 kb. basınç koşullarını yansitan eğriler ve seçime bağlı kalk-alkali (ca), gabro-trondjemit (tr) seyir ilişkileri ile birlikte gösterilmiştir.



Şekil 2. Çizelge-1'deki verilerin normatif Q-Ab-Or diağramında konumları.

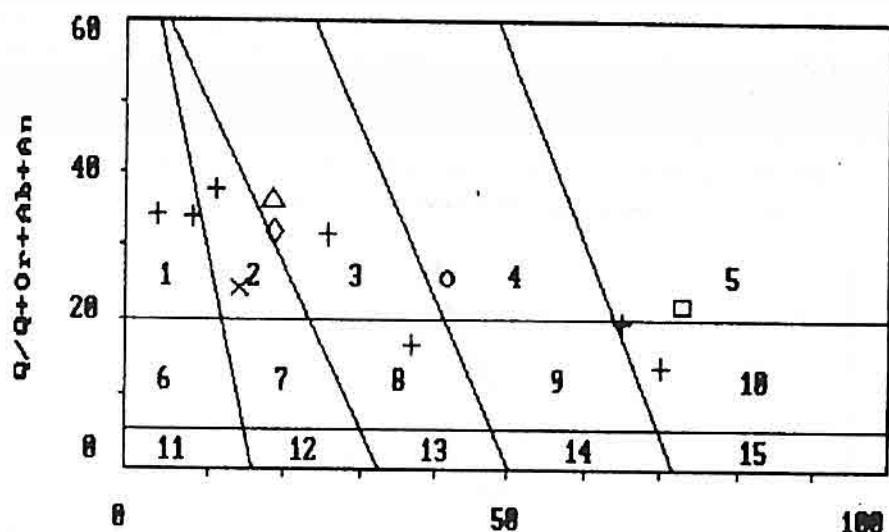
Şekil 3 de Barker (1979) tarafından modifiye edilen mormativ An-Ab-Or üçgen diağramına göre granitoyid sınıflaması yer almaktadır. Bu diağram özellikle trondjemit serisine ait örneklerin seyirlerinin izlenmesi açısından yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kuzey Amerikalı petrolojistler tarafından daha yaygın bir şekilde kullanılan ve normativ kuvars-feldispat oranına dayanan Streckeisen ve Le Maitre'nin (1979) diağramı Şekil 4 'de verilmiştir. Bu diağram, normativ minerallere göre

granitoyid grubu kayaçların adlandırılmasında kullanılır ve modal analiz sonuçlarına yakın değerlendirmeler ortaya koyar. Şekil 5 de diferansiyasyon (DI-SiO<sub>2</sub>), kristalizasyon (CI-Q) ve katulasma (SiO<sub>2</sub>-SI) seyirlerine ait ilişkiler yer almaktadır. GRPET, söz konusu seyirlere ait ilişkileri aynı diağram üzerinde göstererek kullanıcıların karşılaştırmalı değerlendirmeler yapmasına olanak tanır.

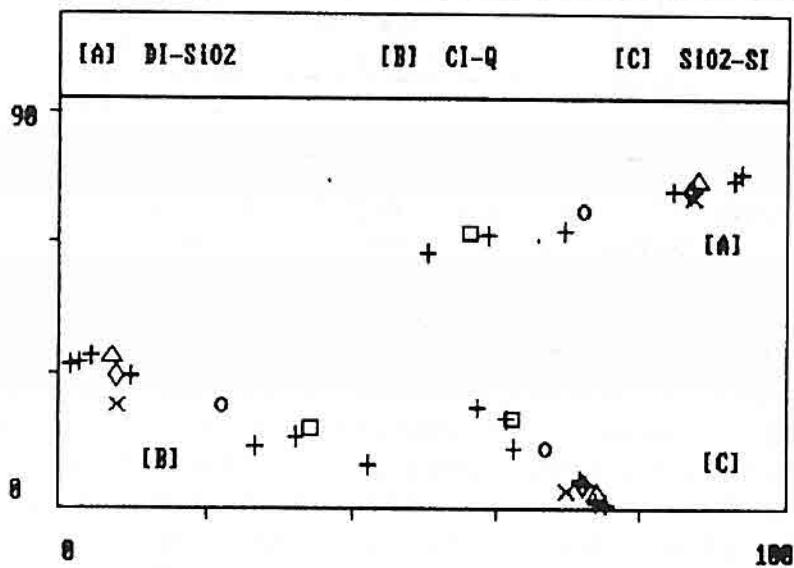


**Şekil 3.** Çizelge 1'deki verilerin An-Ab-Or diağramında dağılımları.  
(Ton= Tonalit; Grd= Granodiorit; Gra= Granit; Trj= Trondjemit).

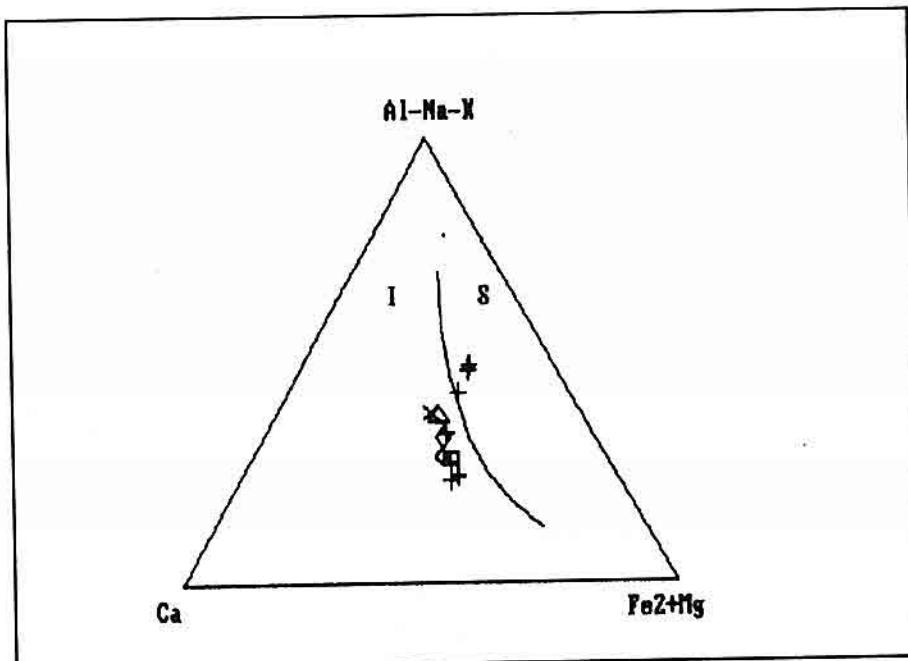
Programın grafik özellikleri açısından ikinci at menüsü içinde I-S granitoyid ayırmı, Peacock indeksi, Shand indeksi, AFM diağramı, manyetit-ilmenit serisi ayırmı ve kalk-alkali-trondjemit serilerinin saptanmasında kullanılan ikili ve üçgen diağramlar yer almaktadır. Takahashi ve diğerlerine ait (1980) I-S tipi granitoyid ayırmında kullanılan molar ACF parametrelerinin üçgen diağramda konumu ayırmı eğrisi ile birlikte Şekil 6 da gösterilmiştir. Granitoyid grubu kayaçların alkali, alkali-kalsik, kalk-alkali ve kalsik sınıflaması için Peacock (1931) diağramı Şekil 7 de görülmektedir. SiO<sub>2</sub>-CaO ve SiO<sub>2</sub>-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) çiftleri arasında teşkil edilen lineer regresyon doğrularının kesim noktaları, söz konusu ayırmının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Şekilden de



**Şekil 4.** Normativ kuvars-feldispat oranına göre kayaç adlama diağramı. 1- Kuvarsça zengin granit; 2- Sienogranit; 3- Monzogranit; 4- Granodiorit; 5- Tonolit; 6- Kuvars - alkali feldispat siyenit; 7- Kuvars siyenit; 8- Kuvars monzonit; 9- Kuvars monzodiorit; 10- Kuvars diorit veya gabro; 11- Alkali feldispat siyenit; 12- Sienit; 13- Monzonit; 14- Monzodiorit; 15- Diorit veya gabro.



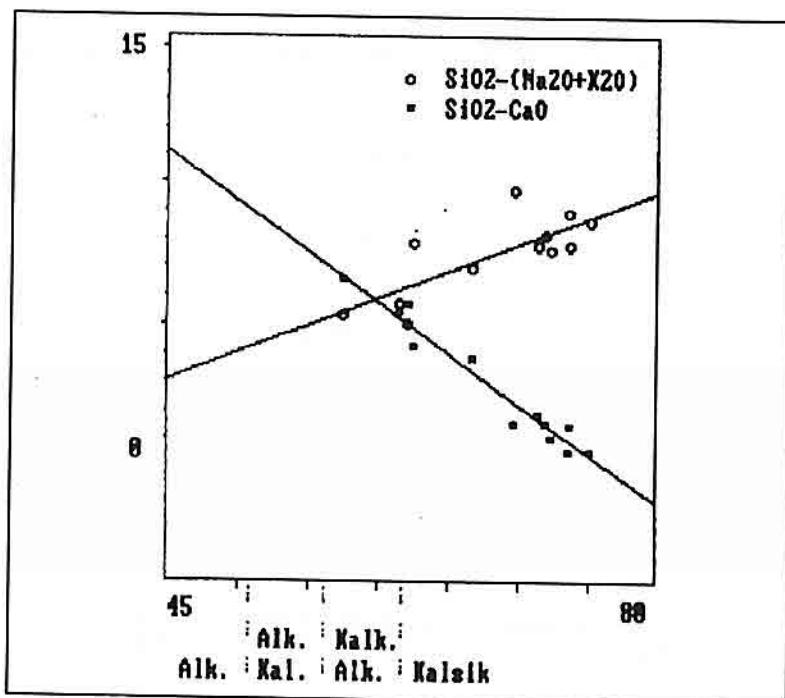
**Şekil 5.** Grpet programına göre diferansiyasyon, kristalizasyon ve katulaşma seyirleri arasındaki ilişkiler.



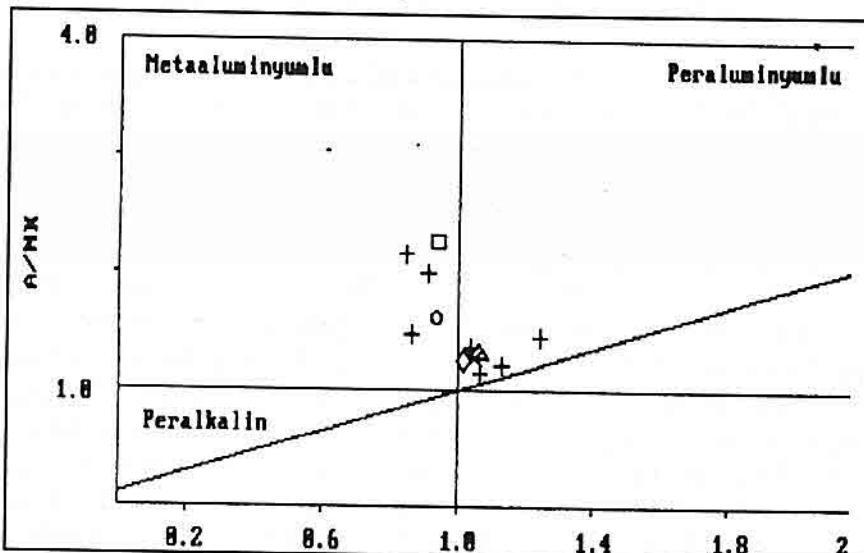
**Şekil 6.** Çizelge 1'deki verilerin ACF diagramı ve I-S tipi granitoyid ayırımında yayılımları. ( $A=Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ ;  $C=CaO$ ;  $F=FeO+MgO$  molar).

görüleceği üzere %58 SiO<sub>2</sub> değeri ile örnekler kalk-alkali karakter sergilemektedir. GRPET bu bileşenler arasındaki özet istatistiksel değerlendirmeleri (korelasyon katsayıları, lineer regresyon parametreleri gibi) ayrıca bir çizelge şeklinde sunar. Çizelge 1'deki veriler alüminyum karakterleri açısından Shand indeksinde değerlendirmeye tabi tutulduğunda, Şekil 8'a dan da görüleceği üzere metaalüminyumlu ve peralüminyumlu alanda yayılım göstermektedirler.

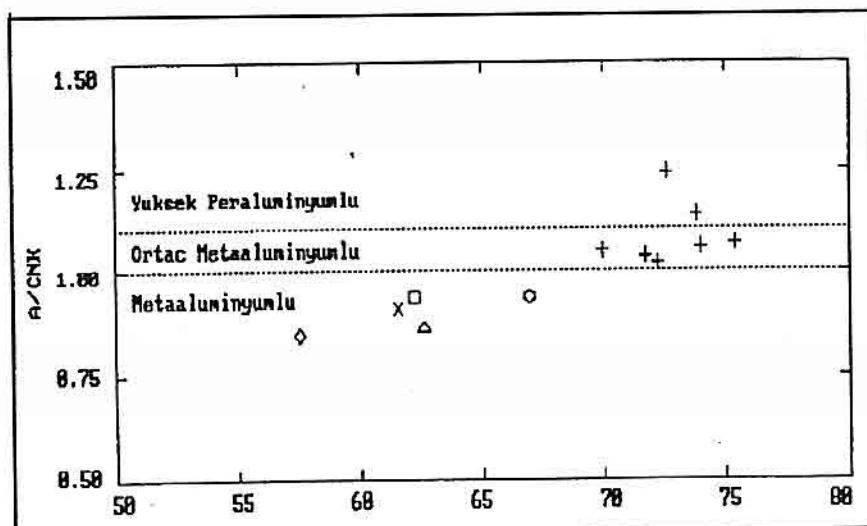
Örnekler, peralüminyum karakterleri itibarı ile büyük bir çoğunluğu ortaç peralüminyumlu kesimde olmak üzere yüksek peralüminyumun ve ortaç peralüminyumlu alanlarda yayılım sergilemektedirler (Şekil 8b). Granitoyidlerin alkali karakterlerinin belirlenmesinde referans diağram olarak kullanılan üçgen AFM diağramı Şekil 9 da gösterilmiştir. Alkali, kalk-alkali ve toleyitik alana ait ayırım eğrileri Kuno'dan (1968) alınmıştır. İzleneceği üzere veriler tipik bir kalk-alkali trendi yansımaktadır. Program kapsamında yürütülen diğer bir değerlendirme, Ishihara ve diğerlerinin (1979) manyetit-ilmenit serisidir. Deskriptif ölçütler içinde amilan bu sınıflama Şekil 10'da gösterilmiştir. Manyetit-ilmenit serisini ayıran doğru Lehmann ve Harmonto'dan (1990) alınmıştır. İzleneceği üzere verilerin %50 si manyetit, %50 si de



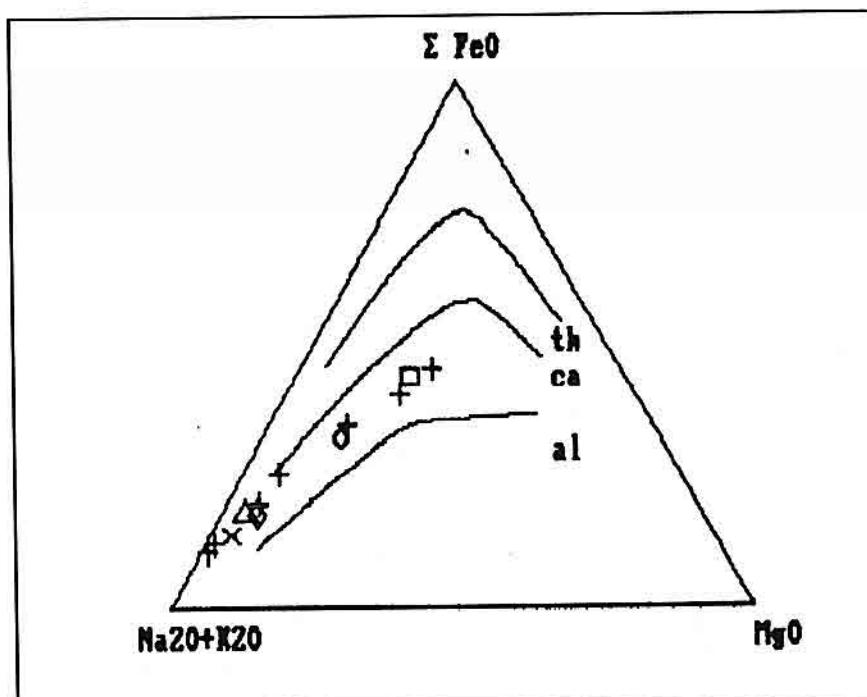
Şekil 7. Granitoid grubu kayaçların alkali, alkali - kalsik, kalk - alkali ve kalsik ayırımında kullanılan Peacock diagramı.



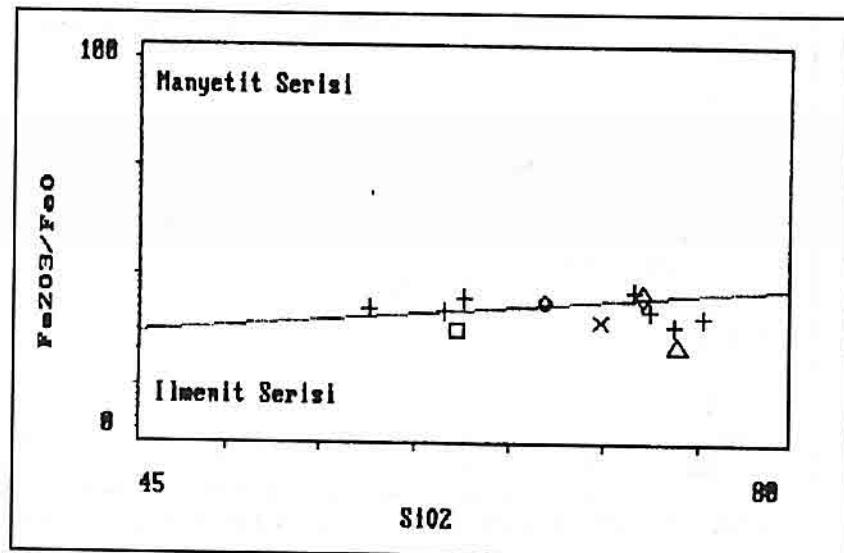
Şekil 8a. Çizelge-1'deki verilerin Shand indeksi diağramında yayılımları. ( $A = \text{Al}_2\text{O}_3$   
 $CNK = \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ;  $NK = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  molar)



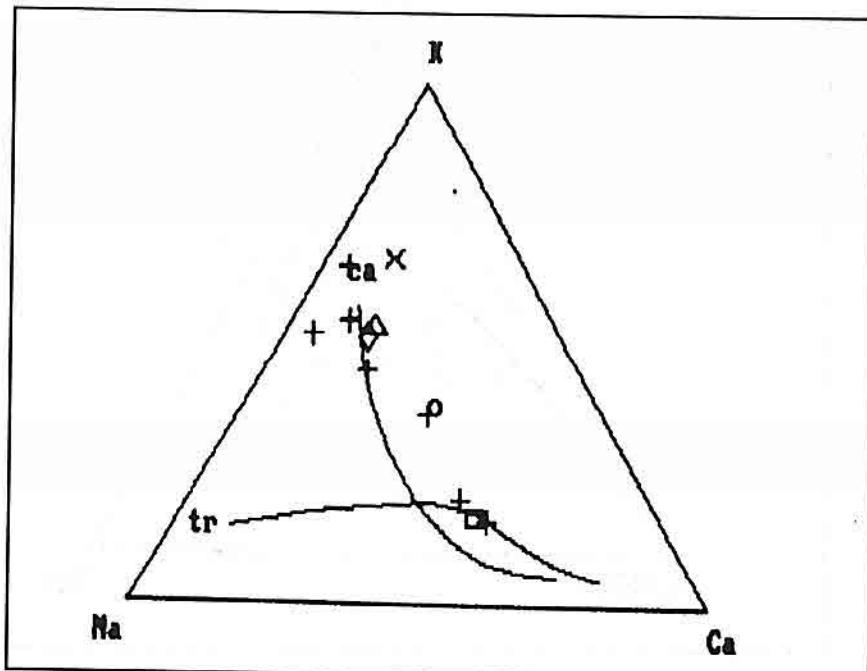
Şekil 8b. Örneklerin SiO<sub>2</sub>'ye karşılık A/CNK diagramında alüminyum karakterleri açısından dağılımları.



Şekil 9. Örneklerin AFM diağramında yayılımları (A=Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O; F=FeOt; M=MgO; th= Toleyitik, ca= Kalkalkali, al= Alkali)



Şekil 10. Granitoyid grubu kayaçların ilmenit-manyetit serisi ayırımı.



Şekil 11. Örneklerin K-Na-Ca diağramında yayılımları (ca=Kalk-alkali; tr=trondjemit)

ilmenit serisi alanda yayılım göstermektedir. Granitoid grubu kayaçlarda trondjemitik terindi belirleme de kullanılan bir diğer diağram olan katyonik K-Na-Ca üçgen diağramı, GRPET'in grafik alt programı içinde yer alan diğer bir görsel sunumdur. Şekil 11'den de izleneceği üzere Çezilge 1 deki veriler, kalk-alkali trendin seyrine paralel bir yayılım göstermektedir. Bu şekilde yer alan trendler Barker ve Arth'dan (1976) alınmıştır.

### 3. PROGRAMIN TEMİNİ

GRPET, Dos altında VGA grafik karta sahip IBM uyumlu kişisel bilgisayarlarda işlevini sürdürür. Programın derlenmiş bir kopyası, disketin türünü belirterek posta, disket ve diğer masraflar için kullanılmak üzere 100.000 TL. si karşılığında yazarlardan temin edilebilir.

### 4. KATKI BELİRTME

Bu makalenin ilk şekli üzerinde gerekli düzeltmeleri yapan ve olumlu eleştirileri ile yol gösteren sayın Prof. Dr. Ayhan ERLER'e teşekkür ederiz.

### 5. KAYNAKLAR

- Barker,F., and Arth,J.G., *Generation of Trondjemitic-Tonalitic Liquids and Archean Bimodal Trondjemite-Basalt Suites, Geology*, 4, 590-600.
- Barker, F., 1979, *Trondjemites, Dacites and Related Rocks*, Elsevier.
- Carmichael,I.S.E., Turner,J.J., and Verhoogen,J., 1974, *Igneous Petrology*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 739.
- Chappell,B.W., and White,A.J.R., 1974, *Two Contrasting Granite Types, Pacific Geology*, 8, Tokai University Press, 173-174.
- Cross,C.W., Iddings,I.P., Pirsson,L.V. and Washington,H.S., 1902, *A Quantitative Chemico-Mineralogical Classification and Nomenclature of gneous Rocks*, J. Geology, v. 10, 55-690.
- Currie,K.L., 1991 *Genorm: A Generalized Norm Calculation*, Comp. Geos., vol. 17, no. 1, 77-89.
- Cox,G.K., Bell,I.D. and Pankhurst,J.R., 1979, *The Interpretation of Igneous Rocks*, George William Clowes and Sons. Limited, 450.
- Hutchison,C.S., 1974, *Laboratory Handbook of Petrographic Techniques*, John Wiley, 527.
- Hutchison,C.S., 1975, *The Norm, its Variations, Their Calculation, and Relationships*, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 55, 243-256.
- Ishihara,S., Sawata,H., Arpornsuwan,S., Busaracome,P., and Bungbrakearti, N., 1979, *The Magnetite-Series and Ilmenite Series Granitoids and Their Bearing on Tin Mineralization, Particularly of the Malay Peninsula Region*, Geol. Soc. Malaysia Bull.,

vs. 11, 103-110.

Ishihara,S., Sawata,H., Shibata,K., Treshima,S., Arrykul,S., and Sata,K., 1980, *Granites and Sn-W Deposits of Peninsular Thailand, Mining Geology Special Issue*, no. 8, 223-241.

Johannsen, A., 1938, *A Descriptive Petrography of the Igneous Rocks*, Univ. Chicago Press, 318.

Kelsey C.H., 1965, *Calculation of the CIPW Norm*, *Mineralogical Magazine*, v. 34, 276-282.

Kosinowski,M.H.F., 1982, *Mesonorm: A Fortran Program for the Improved version of the Mesonorm Calculation*, *Comp. Geors.*, vol. 8, no. 1, 11-20.

Kuno,H., 1968, *Differentiation of Basalt Magmas*, In: Hess,H.H., Poldervaart,A. (Ed.), *The Poldervaart Treatise on Rocks of Basaltic Composition*, vol. 2, New York Interscience, 623-688.

Lehmann,B., and Harmanto,A., 1990, *Large Scale Tin Depletion in the Tanjungpandan Tin Granite Belitung Island, Indonesia*, *Econ. Geol.*, vol. 85, 99-111.

Peacock,M.A., 1931, *Classification of Igneous Rocks*, *J. Geol.*, 39, 65-67.

Sebastian,A., 1989, *Normod: A Program for Modal Calculation and Evaluation of Other Componenet Transformations*, *Comp. Geos.*, vol. 15, no. 8, 1241-1248.

Streckeisen, A.L., and Le Maitre,R.W., 1979, *A Chemical Approximation to the QAPF Classification of the Igneous Rocks*, *Neus. Jahrb. Mineral Abh.* 136, 169-206.

Takahashi,A., Aramaki,S., and Ishihara,S., 1980, *Magnetite Series/Ilmenite Series vs. I-Type/S-Type Granitoid*, *Mining Geol. Spec. Issue*, no. 8, 13-28.

Tuttle,O.F., and Bowen,N.L., 1958, *Origin of Granite in the Light of Experimental Studies in the System NaAlSiO<sub>4</sub>-KAlSiO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O*, *Geol. Soc. Am. Mem.*, 74, 153.

Usdansky,S.I., 1986, *Peranorm: A Basic Program to Calculate a Modal Norm for Peraluminous Granites*, *Comp. Geos.* vol. 12, no. 1, 13-20.

White,A.J.R., and Chappel,B.W., 1977, *Ultrametamorphism and Granitoid Genesis*, *Tectonophysics*, 43, 7-22.

**LEVENT (MALATYA) YÖRESİNDE YÜZEYLENEN MİOSEN YAŞLI  
KAYAÇLARIN LİTOSTRATİGRAFİSİ**

**A.Sibel ÖZGÜR**

*K.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Trabzon / Türkiye*

**ÖZ:** Bu çalışmada Malatya Kuzeybatısında yer alan Levent yöresindeki Erken Miosen yaşı çökel kayaçlar litostratigrafik tanıtılmıştır. Yörede geniş yayılım gösteren ve üç üyeye ayrılarak incelenen Aliçeri For-masyonu, bir lektostratotip ve iki başyuru kesitiyle tanıtılmış, fauna ve çökel özelliklerini ortaya konulmuştur.

**LITHOSTRATIGRAPHY OF THE MIocene SEDIMENTS  
IN LEVENT (MALATYA) AREA**

**ABSTRACT:** In this study, sedimentary rocks of Miocene age located in Levent region (NW Malatya) are lithostratigraphically renamed. The Aliçeri Formation has been divided into three members, and is a lectostratotype, its two reference, faunal and depeositional characteristics are identified.

## GİRİŞ

İnceleme alanı Malatya'nın yaklaşık 50 km kadar kuzeybatisındaki Levent yerleşim biriminin doğusunda kalan bölgedir (Şekil 1).

Genel olarak bakıldığından yörende temeli serpentin ve yer yer mermereşmiş kristalize kireçtaşları oluşturur (Şekil 1). Bu birim başlıca taban konglomerasının üzerine gelen kumtaşı, kumlu kireçtaşları ve marn ardışımından oluşan Üst Kretase yaşı türbiditlerle uyumsuz olarak üstlenir. Geç Kretase -Erken Eosen sürecine karşılık gelen kayaçların bulunmadığı yörende Orta-Geç Eosen yaşı konglomera, kumtaşı, marn ve kumlu kireçtaşlarından oluşan istif alttaki türbiditleri uyumsuzlukla örter.

Bu çalışmada, Malatya L39-b2 pafta alanı içerisinde kalan ve Ayan (1961) ve Ürgün (1963) tarafından litostratigrafik harita alımı tamamlanan Erken Miosen yaşı tortuların, litostratigrafik kurallara uygun biçimde adlandırılması ve yeniden tanıtılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, Ürgün (1963)'ün litostratigrafik haritası temel alınmış, istif leptostratotip ve başvuru kesitler seçilerek adlandırılmış ve tanıtılmıştır.

## LİTOSTRATİGRAFİK ADLAMA

Daha önce de değinildiği gibi ayrıntılı yapılmış bir litostratigrafik haritaya dayandırılan litostratigrafik adlamaya ilişkin bilgiler aşağıda verilmiştir.

### ALİÇERİ FORMASYONU Yeni ad

Lekostratotip yeri: Malatya L39-b2 paftası içerisinde Aliçeri Köyü'nden doğuya gidilerek ölçülen kesit (Şekil 1).

**Ad:** Tipkesitin aldığı Aliçeri Köyü'nden türetilmiştir.

**Kalınlık:** Lekostratotipin ölçülen kalınlığı 429 m'dir (Şekil 2).

**Başvuru Kesitleri:** Beşirler başvuru kesiti (Şekil 3).

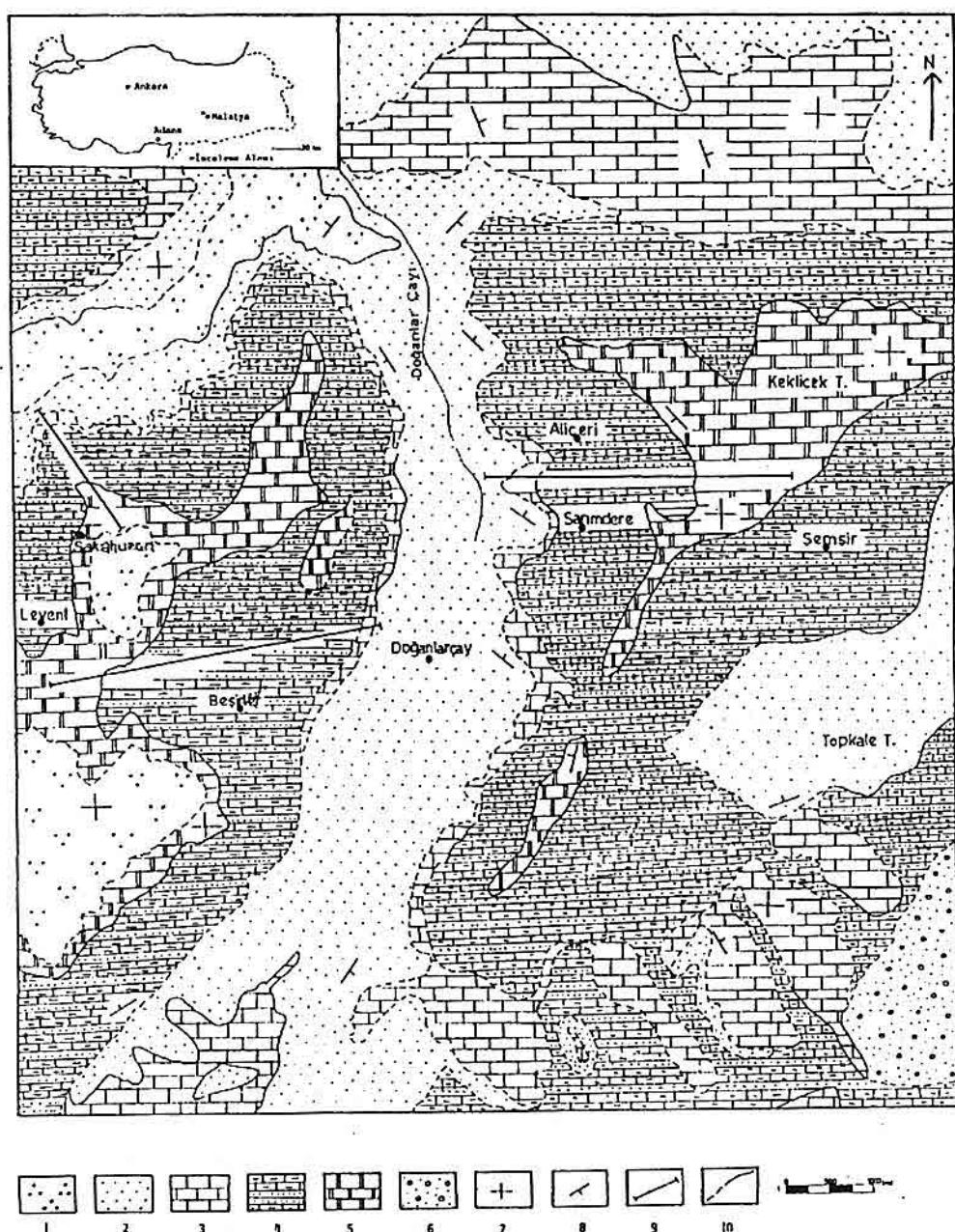
Sakalıuzun başvuru kesiti (Şekil 4).

**Litoloji:** Aliçeri Formasyonu litolojik olarak gösterdiği değişikliğe bağlı olarak üç üyeye ayrılmıştır.

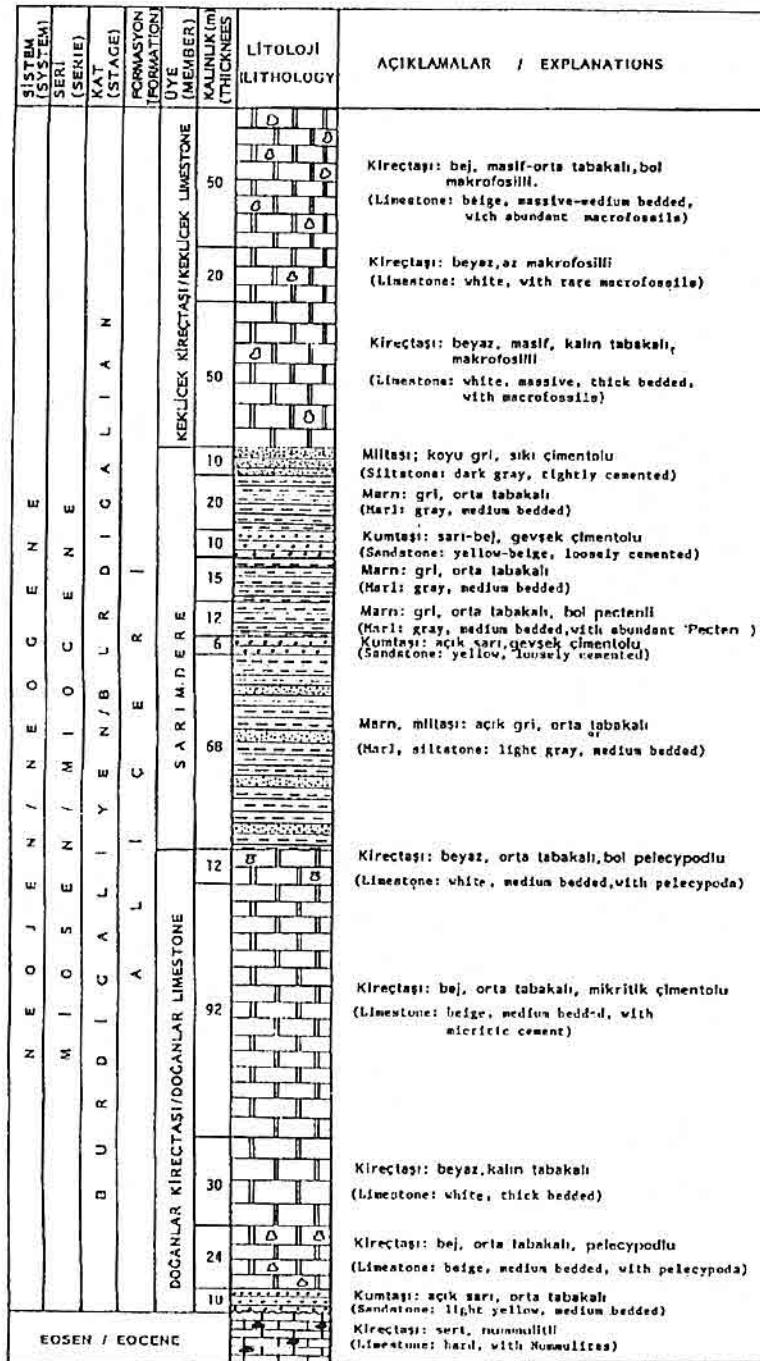
Doğanlar Kireçtaşı Üyesi: Lekostratotipte 150 m kalınlıkta ölçülen bu kireçtaşları alttaki Eosen yaşı nummulitli kireçtaşlarını kaba taneli, çakılı taban kumtaşlarıyla üstler. Genellikle kahn-orta tabakalı ve bej renkli bu mikritik kireçtaşları yer yer bol miktarda pelecypod (başlıca pectinidler) içerirler.

Adın coğrafik ögesi, lekostratotipin aldığı kesitin alt kısmını oluşturan Doğanlar Çayı'ndan alınmıştır.

Bu kireçtaşları mikroskopta, alg ve küçük bentik foraminiferli istif-tane taşı dokusunda gelişmiş mikrofasiyel özellik sunar. İskeletli taneleri kırmızı alg ve miogiypsinidler oluşturur. Bunun yanında bazı düzeylerde % 5-15 oranları arasında değişen intraklastlar yer almaktadır. Alglerin tümü kırmızı alg grubuna ait olup karbonatlı bileşenlerin % 15-25'ini oluştururlar. Bentik foraminiferler çoklukla iyi korunmuş,



Şekil 1. Levent (Malatya) yörensinin yer bulduru ve jeolojik haritası (Ürgün, 1963'den değiştirilerek).



Şekil 2. Aliçeri Formasyonu'nun lektostatrafisasi.

nadiren kırılmış bireyler halinde izlenirler. İstif genelinde %15-35 arasındaki oranlarda bulunurlar. Intraklastlar genelde dağınık halde oval-küt köşeli ve kötü boyanmalıdır. Bu bileşenler çoklukla duru sparitik kalsitle bağlanmıştır. Bazı seviyelerde kötü yıkanmış sparit ve mikrit birikimleri görülür. Erimeye bağlı olarak gelişmiş gözenek alanları yoğun olarak izlenmektedir.

Birimin bu çökel yapı ve doku özellikleri, bu fasiyesteki kayaçların yüksek enerjili karbonat düzluğu (Wilson, 1975) ortamında birliğini gösterir. Mikritik düzeyler ise göreceli olarak daha düşük enerjili olan karbonat düzluğu-lagün geçiş alanlarını belirtir.

**Sarımdere Üyesi:** Lektostratotipte 141 m kalınlığında ölçülen bu birim, orta tabakalı ve daha çok kumtaşısı ve miltaşı arabantlı marn litolo-jisindedir. Yer yer pelecypod fosilleri içerir.

Adın coğrafik ögesi Aliçeri Köyü'nün 1 km güneyindeki Sarımdere Mahallesi'nden alınmıştır (Şekil 1).

**Keklice Kireçtaşı Üyesi:** Lektostratotipte 120 m kalınlıkta öl-cülen bu üye, kalın tabakalı ve masif görünümündür. Doğanlar Kireçtaşı Üyesi'nden farklı olarak büyük boyutlu pelecypodlar (başlıca Pecten) içerir ve arazide belirgin kornişler oluşturur.

Adın coğrafik ögesi lektostratotipin üst kısımlarını oluşturan Keklice Tepe'den alınmıştır (Şekil 1).

Bu kireçtaşları mikroskopik incelemeye, başlıca miliolid ve gastropodlu peloidal istifaşı dokusunda gelişen bir alt fasiyes özelliği sunar. Bu altfasiyeste gelişen kayaçların tümünde sınırlı bir fauna topluluğunu yansitan miliolid-gastropod beraberliği izlenir. Tümyle korunmuş birey-lerden oluşan bu fauna topluluğunun yanında bazı seviyelerde küçük ostracod kavaklıları izlenir. İskeletli taneler kötü boyanmalı olup, özellikle gastropodlar tümyle fosil kalıpları şeklinde görülürler. Bunların dışında yeralan peloidler istifin tüm düzeylerinde çeşitli oranlarda (%5-35), iyi boyanmış, iyi yuvarlanmış küme ve saçılış taneler halinde bulunurlar. İstifte matriks gelişimi olağandır. Bazı seviyelerde matriks azalır, bunun yerini kötü yıkanmış sparitik kalsit alır.

Bu doku, yapı ve fauna özellikleri, istifin düşük enerjili sınırlı plat-form (=lagün) (Wilson, 1975) ortamında birliğini gösterir. Bazı düzeylerde matriksin azalması ve kötü yıkanmış sparitik alanların varlığı, karbonat düzlüğü ile sınırlı platform geçiş ortamlarının göstergesidir.

### Başvuru Kesitleri

Bölgede Aliçeri Formasyonu'nun litolojik niteliği büyük değişiklikler sunmaz. Ancak bazı yerlerde Doğanlar Kireçtaşı Üyesi çok incelmekte hatta bazan tamamen görülmemektedir (Şekil 1). Bu yerlerde Miosen tortuları bir taban konglomerası ile başlayan Sarımdere Üyesi ile doğrudan Eosen yaşı tortuların üzerine oturmaktadır. Bazı yerlerde ise istife normalin üzerinde kırintılı gereç katılmaktadır. Bu iki değişik görünümü gösterebilmek amacıyla iki ayrı başvuru kesiti seçilmiş ve tanıtılmıştır.

### **Beşirler Başvuru Kesiti:**

Kesit Levent yerleşim biriminin 4 km doğusundaki Beşirler Köyü'nden batıya doğru gidilerek çıkartılmıştır (Şekil 1).

Beşirler kesitinde Aliçeri Formasyonu nummulitli Eosen yaşı kayaçlar üzerine Sarımdere Üyesi'nin tabanındaki konglomera ile otu-rur (Şekil 3). Sarımdere Üye'sinin burada ölçülen kalınlığı 257,7 m' dir. Bu üyeyi oluşturan kayaçların sahadaki morfolojik görünümü dirençsiz litolojisinden dolayı yumuşak ve düzdür. Keklice Kireçtaşı Üyesi kalın tabakalı, yer yer masif görünümlüdür. Yaklaşık yatay duruşlu olan bu kireçtaşları bol olarak pelecypod (başlıca *Ostrea*) fosilleri içerirler.

### **Sakaluzun Başvuru Kesiti:**

Kesit, Levent yerleşim biriminin kuzeydoğusundaki Sakaluzun Köyü'nün yaklaşık 1 km doğusundan güneydoğu yönüne gidilerek çıkartılmıştır (Şekil 1). Kesitin lektostratotipten ve Beşirler başvuru kesitinden başlıca farkı, Sarımdere Üye'sinden daha bol miktarda kaba kırmızılı arakatkılar içermesidir (Şekil 4). Bunun dışında bu başvuru kesitinde Doğanlar ve Keklice Kireçtaşı Üye'leri genel karakterleriyle lektostratotipe ve Beşirler başvuru kesitine benzerdir.

### **Yaş**

Bu birimi ilk defa haritalayan Ayan (1961) ve Ürgün (1963)'ün birime verdikleri yaş genelde Erken Miosen'dir. Ancak Ayan (1961), toplam istifin yaşıni Burdigaliyen olarak verirken Ürgün (1963) çizdiği haritanın açıklamasında istifin en altını oluşturan kireçtaşlarının (Doğanlar Kireçtaşı Üyesi) yaşıni Akitaniyen olarak belirtmiştir. Ancak her iki raporda da bu yaşı belgeleyecek bir kanıt yoktur. Ayan (1961) ve Ürgün (1963), bu çalışmada Keklice Kireçtaşı Üye olarak ayrılan kireçtaşlarını da Burdigaliyen'e koymuşlardır. Ürgün (1963)'ün verdiği fosil içeriği de bu yaşı destekler niteliktedir. Bu çalışmada alttaki Doğanlar Kireçtaşı Üye'nın kireçli nannoplankton içeriğinden de Akitaniyen'i belgeleyecek bir veri elde idelememiştir ve saptanan fosil bulgular Erken Miosen yaşıyla sınırlı kalmaktadır.

Bu çalışmada Sarımdere üyesinin yaşı özellikle kireçli nannoplankton içeriğine dayanılarak Orta Burdigaliyen olarak belirlenmiştir. Bu flora içeriği aşağıda verilmiştir.

*Coccolithus miopelagicus* BUKRY

*Discoaster deflandrei* BRAMLETTE VE RIEDEL

*Discoaster druggi* BRAMLETTE VE WILCOXSON

*Helicosphaera kampfneri* (HAY ve MOHLER) LOCKER

*Sphenolithus belemnos* BRAMLETTE VE WILCOXSON

KALINLIK(m) THICKNESS	LİTOLOJİ (LITHOLOGY)	AÇIKLAMALAR / EXPLANATIONS
140	Kırcıtagı: bej, kalın tabakalı, bol pelecypodlu (Limestone: beige, thick bedded, with abundant pelecypoda)	
60	Konglomerat, kumtaşı, miltası: sarı, orta tabakalı (Conglomerate, sandstone, siltstone: yellow, medium bedded)	
25	Kumtaşı: açık sarı, orta tabakalı (Sandstone: light yellow, medium bedded)*	
48	Miltası: grl, ince tabakalı, sıkı cimentolu (Siltstone: gray, thin bedded, tightly cemented)	
36	Marn: gri, ince tabakalı, kumtaşı arabanlı (Marl: gray, thin bedded, interbedded with sandstone)	
15	Marn: gri, kalın tabakalı ve miltası: arabanlı (Marl: gray, thick bedded and interbedded with sandstone)	
23,5	Marn: bej, ince tabakalı (Marl: beige, thin bedded)	
50	Marn: bej, ince tabakalı, kumuş (Marl: beige, thin bedded, sandy)	
8	Konglomerat (Conglomerate) Kırcıtagı: sert, nummullit (Limestone: hard, with Nummulites)	
TOPLAM TOTAL		

Şekil 3. Aliçeri Formasyonu'nun Beşirler başvuru kesiti.

KALINLIK (m) (THICKNESS)	LİTOLOJİ (LITHOLOGY)	AÇIKLAMALAR / EXPLANATIONS
74		Kireçtaşı: bej-beyaz, kalın tabakalı, makrofossilli (Limestone: beige-white, thick bedded, with macrofossils)
6		Marn: bej, orta tabakalı, kumu (Marl:beige,medium bedded,sandy)
4		Kireçtaş:bej,kalın tabakalı (Limestone;beige,thick bedded)
5		Marn: bej, orta tabakalı (Marl: beige, medium bedded)
5		Kireçtaş: bej, kalın tabakalı (Limestone; beige, thick bedded)
36.5		Marn: bej, orta tabakalı (Marl: beige, medium bedded)
2		Konglomera (Conglomerate)
6		Marn: bej, orta tabakalı, kumu (Marl:beige,mediumbedded,sandy)
5		Konglomera (Conglomerate)
6		Kumtaşı: gri, orta tabakalı (Sandstone;gray,medium bedded)
5		Millası: koyu gri,sıkı çimentolu (Siltstone;dark gray,tightly cemented.)
15		Marn, kumtaşı: açık gri,orta tabakalı (Marl, sandstone: light gray, medium bedded)
4.5		Konglomera (Conglomerate)
14		Marn: bej, orta tabakalı, kumu (Marl:beige, medium bedded,sandy)
1.5		Konglomera (Conglomerate)
1		Marn: bej, kumu (Marl: beige, sandy)
43		Kumtaşı: sarı, gevşek çimentolu (Sandstone;yellow,loosely cemented)
27		Kumtaşı arabanlık marn(Marl interbedded with sandstone): Marn: bej, orta tabakalı (Marl: beige, medium bedded) Kumtaşı: gri, sıkı çimentolu (Sandstone: gray, tightly cemented)
32		Marn: bej, orta tabakalı, kumu (Marl: beige, medium bedded,sandy)
9.5		Kumtaşı: sarı, gevsek çimentolu (Sandstone;yellow, loosely cemented)
31		Kireçtaş: beyaz, kalın tabakalı,pelecypodlu (Limestone: white, thick bedded, with pelecypoda)
(DÖNEN (EPOCH))		Kireçtaşı: beyaz, kalın tabakalı, nummulitli (Limestone:white, thick bedded, with Numulites)

Şekil 4. Aliçeri Formasyonu'nun Sakaliuzun başvuru kesiti.

Formasyonun üst düzeylerini oluşturan Keklice Kireçtaşı Üyesi'nin fosil içeriği ise Burdigaliyen yaşıyla sınırlı kalmaktadır.

Birimin orta seviyelerini oluşturan Sarımdere Üyesi'nin Orta Burdigaliyen faunası içermesi, alttaki ve üstteki birimlerle uyumlu oluşu hiçbir yerde Akitaniyen'i belgeleyecek bir fosil bulunamaması nedeniyle Aliçeri Formasyonu'nun yaşı Orta Burdigaliyen olarak yorumlanmıştır.

#### Deneştirme

Aliçeri Formasyonu Doğu ve Güney Anadolu'yu kaplayan Neojen denizinin Erken Miosen tortularıyla genelde eşittir. Pasinler yöresinden tanıtlan Haneşdüzü ve Mescitli Formasyonları (Pelin ve diğ., 1980), Güney Anadolu'dan bilinen Karaisalı Formasyonu (Yetiş, 1988) ve Savrun Formasyonu (Pampal, 1984) ve Korkuteli yöresinden adlandırılmış Beğış Formasyonu (Toker, 1985), Aliçeri Formasyonu'na eş tutulabilecek litostratigrafik birimlerdir.

#### SONUÇLAR

Malatya L-39-b2 pastası tip alan seçilerek yürütülen bu çalışmada Miosen yaşı tortular litostratigrafik olarak yeniden sınıflandırılmış, Aliçeri Formasyonu ile bu formasyonun alt birimleri olan Doğanlar Kireçtaşı Üyesi, Sarımdere Üyesi ve Keklice Kireçtaşı Üyeleri bir leptostratotip ve iki başvuru kesiti yardımıyla tanıtılmıştır.

Tortuların doku ve yapı özellikleri incelenerek, mikrosasiyesi ve çökelme ortamı ortaya konulmuştur.

#### KAYNAKLAR

- Ayan, T., 1961, *Malatya kuzeyindeki Hekimhan-Ebreme Köyü bölgesinin (S39-C3) detay jeolojisi ve Petrol imkanları*, MTA raporu, Arşiv No. 4186, Ankara.
- Lüttig, G. and Steffens, P., 1976, *Explanatory Notes for the Paleogeographic Atlas of Turkey from the Oligocene to the Pleistocene*, Hannover.
- Özgür, S., 1991, *Levent (Malatya) Yöresi Tortullarının küçük foraminiferleri, kireçli nannoplanktonları ve biostratigrafik konumu*, Doktora tezi (yayınlanmamış), Trabzon.
- Pampal, S., 1984, *Adana Havzası kuzey kesimlerinin Miosen Stratigrafisi*, Türkiye Jeoloji Bülteni, S. 5, Ankara.
- Pelin, S., Özsayar, T., Gedik, İ. ve Tokel, S., 1980, *Pasinler (Erzurum) Havzasının Petrol Olanakları Yönünden Jeolojik İncelenmesi*, M.T.A. Raporu, Arşiv No. 37662, Ankara.
- Steininger, F.F. and Rögl, F., 1985, *Paleogeography and palinspastic reconstruction of the Neogene of the Mediteranean and Paratethys*, Geological Society, No.17.
- Toker, V., 1985, *Korkuteli Yöresi Miosen nannoplankton biostratigrafisi*. K.Ü. Dergisi, Jeoloji , C.4.

- Ürgün, S., 1963, *Malatya-Akçadağ-Levent bölgesinde yapılan detay petrol inkişaf etüdü. MTA. Raporu, No.2283, Ankara*
- Wilson, J.L., 1975, *Carbonate Facies in Geologic History, Berlin- Heidelberg-New York (Springer).*
- Yetiş, C., 1988, *Reorganization of the Tertiary Stratigraphy in the Adana Basin, Southern Turkey. Newsł. Stratigr., 20 (1).*

## **KIRKA TİNKAL CEVHERİNİN DEKREPİTASYON YOLUYLA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Ender SÖNMEZ ve M.SADIKOĞLU**

*Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir / Türkiye*

**ÖZET:** Bu çalışmada, tinkel cevherinin dekrepitasyon yoluya zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, değişik sıcaklıklarda ve sürelerde dekrepitasyon yapılmıştır. Sonuçta, uygun sıcaklık ve sürede yapılan dekrepitasyon işleminden sonra, tinkel sıcaklığın etkisiyle suyunu kaybederek patlamış müsir görünümünde, gevrek, kolay uşalanır bir hal almış, killer ise pişerek sertleşmiştir. Gevrek haldeki tinkel kolayca uşalanarak eleme yoluya killerden ayrılmıştır.

550 °C sıcaklık ve 15 dakika sürede yapılan dekrepitasyondan sonra elemeyle yapılan ayırmada  $B_2O_3$ 'in %98.81'i kazanılmıştır.

Dekrepitasyon yöntemiyle  $B_2O_3$  karıştırma-yıkama yoluya zenginleştirme yöntemine göre çok daha yüksek verimle kazanılmıştır. Ayrıca bu yöntemde, su temini ile artık barajlarının yapılması ve çevreye verebileceği zararlar gibi sorunlar ortadan kalkacaktır.

### **CONCENTRATION OF KIRKA TINCAL ORE BY DECREPITATION**

**ABSTRACT:** In this study, decrepitation of tincal ore was investigated. The effect of temperature and time on decrepitation was determined. At the optimum condition, tincal dehydrate became like pop-corn and ductile therefore was easily comminuted. Clay became harder after firing. Tincal which was easily comminuted could readily be separated from clay by screening.

At 550 °C, 15 min. decrepitation there after screening yield 98.8 %  $B_2O_3$  recovery.

Decripitation method yields higher  $B_2O_3$  recovery than scrubbing-washing. Furthermore, this method eliminates water circulation and tailing dam leakage problems.

## 1. GİRİŞ

Etibank Kırka Boraks İşletmesi'nde, açık işletme sahasından kamyonlarla getirilen cevher, 40 mm. açıklıklı kare ızgara altında bulunan 200 tonluk bir siloya boşaltılmaktadır. Biribirini takip eden, kapalı devre halinde çalışan, üç eleme ve kırmış devresinden sonra tamamı 6 mm. altına indirilen cevher, eski tesiste altı, yeni tesiste oniki adet olan tanklarda yıkandırılmıştır. Bu cevher daha sonra eleme, siklonlama ve mekanik klasifikasyon işlemlerinden geçirilerek killi kısım atılmakta, taneli kısım ise santrifüjlencerek % 32-34 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü konsantre %85 verimle elde edilmektedir.

Üretilen konsantrin bir kısmı bu haliyle satılmakta, kalanı bor türevleri tesiste rafine edilmektedir. Bor türevleri tesiste 98 °C'de yapılan çözündürmeden sonra flokülantasyon yardımıyla killer çöktürülmektedir. Temiz çözelti cıtalama filtrelerinden geçirildikten sonra kristalizatörlerde yollanarak boraks pentahidrat elde edilmektedir (Sönmez ve Aytekin, 1991).

Ortalama %26 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü Kırka tinkel cevheri içerisinde az miktarda uleksit ve dolomitin dışında esas olarak kil bulunmaktadır. Bu kılın montmorillonit cinsi olduğu belirlenmiş ve kimyasal analizi aşağıda verilmiştir (Tolun ve diğ., 1987).

SiO <sub>2</sub>	%50
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%5
MgO	%15.3
CaO	%4.5
Kızdırma kaybı + nem	%25.2

## 2. MALZEME ve YÖNTEM

### 2.1 Malzeme

Kırka konsantratör tesisi ince cevher silosu çıkış bandı üzerinden değişik zamanlarda alınan -25 mm altındaki yaklaşık 200 kg kadar cevher azaltılarak 25 kg kadarı bölümümüz laboratuvarına getirilmiştir. Bu numunede B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini yapılarak bir kısmı zenginleştirme çalışmalarında kullanılmış, geriye kalanı gerektiğinde kullanılmak üzere stoklanmıştır. Yapılan kimyasal analizde numunenin %26.11 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiği tespit edilmiştir.

### 2.2 Yöntem

Dekrepitasyon deneyleri laboratuvar tipi sabit fırında yapılmıştır. 250 gr. numune 300x200x50 mm. ölçülerinde saatçan yapılmış kapaklı bir kutu içerisinde fırına verilmiştir. Kutunun kapağı, buhar çıkışının sağlanması amacıyla delikli yapılmıştır. Her deneyden önce, kutu fırında boş olarak 4-5 dakika kadar ısıtılmış, daha sonra numune doldurulmuştur.

Uygun sıcaklık ve sürede tinkel bünyesindeki suyunu kaybederek patlamış mısır görünümünde, gevrek bir hal almış, killer ise pişerek daha da sertleşmişlerdir. Fırından alınan numune soğuduktan sonra bir merdane yardımıyla uفالanarak 0.210 mm'lik bir

elekten elenmiştir. Gevrek yapıdakı tinkal kolayca ufaladığından elek altına geçmiş, sert killer ufananmadığından elek üstünde kalmıştır. Uygun ayırma eleğinin seçimi için, en iyi şartlarda dekrepitasyonun yapıldığı numune ufanarak elek analizi yapılmış ve buradaki sonuçlara bakılarak karar verilmiştir. Deney şartları ve sonuçları aşağıda görülmektedir.

Deney şartları:

Numune

Dekrepitasyondan önce : 250 g. %26.11 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü

Dekrepitasyondan sonra : 168 g. %46.29 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü

Tane iriliği : -25 mm

**Çizelge 1.** 550 °C sıcaklık ve 15 dak. sürede yapılan dekrepitasyon sonucunda ufanan numunenin tane irilik ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dağılımı.

Tane iriliği (mm)	Ağırlık %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Dağılım B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> xD	Kümülatif Elek Altı		
		g/l	%		%Ağırlık	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> xD
25.00+4.76	8.85	0.54	0.83	0.16	100.00	46.29	100.00
-4.76+1.00	11.20	2.75	4.20	1.02	91.15	50.76	99.84
-1.00+0.21	4.10	3.35	5.12	0.45	79.95	57.28	98.82
-0.21+0.10	4.25	18.26	27.91	2.56	75.85	60.01	98.37
-0.10	71.60	40.52	61.94	95.81	71.60	61.04	95.81
Toplam	100.00	65.42	46.29	100.00			

Ayırma sonucunda konsantre ve artıktaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve kil miktarnı belirlemek için şu yol izlenmiştir; önce konsantre ve artığın tartımları alınmış, sonra her iki ürün de 95 °C'de çözülerek çözeltideki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları tespit edilmiştir. Bu çözeltiler filtre kağıdından süzülmüş, filtre kağıdı üzerinde kalan killer kurutularak tartımları alınmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, sıcaklığın ve dekrepitasyon süresinin etkileri araştırılarak Kırka tinkal cevheri için uygun şartlar tespit edilmiştir.

#### 3.1 Sıcaklığın ve Sürenin Etkisi

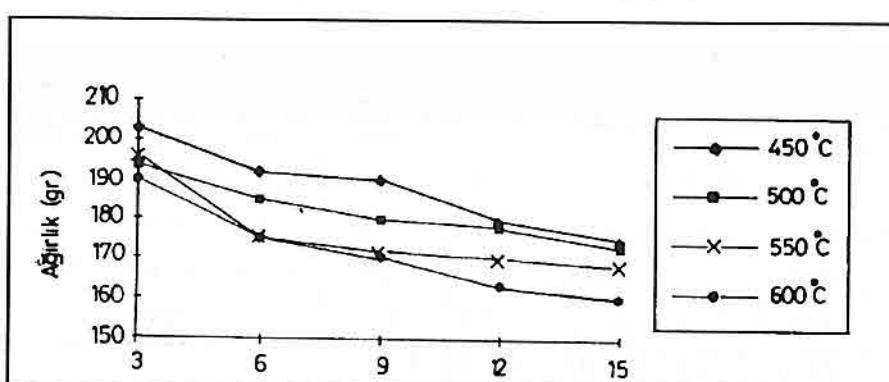
Sıcaklığın ve sürenin etkisini görmek amacıyla 450-600 °C arasında 50'şer °C aralıklarla ve 3-15 dakika arasında değişen sürelerde dekrepitasyon deneyleri yapılmıştır. +nce numunelerin dekrepitasyon işlemi sonrasında ağırlık kayıpları tespit

edilmiştir. Bunun için her deneyden sonra numuneler tartılarak son ağırlıkları belirlenmiştir. Deney şartları ve sonuçları Çizelge 2 ve Şekil 1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Değişik sıcaklık ve sürelerde yapılan dekrepitasyon sonucunda numunelerin ağırlıkları.

Süre (dak)	Ağırlık (gr)	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
3		203	194	196	190
6	192	185	175	175	
9	190	180	172	170	
12	180	178	170	163	
15	175	173	168	160	

Deney şartları: Numune 250 gr (kuru), -25 mm., %26.11 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli



Şekil 1. Sıcaklık ve süreye göre numunede ağırlık değişimi.

Sıcaklık ve süre arttıkça numunedeki ağırlık kaybı da artmaktadır. Ağırlık kaybı %19-36 arasında değişmektedir.

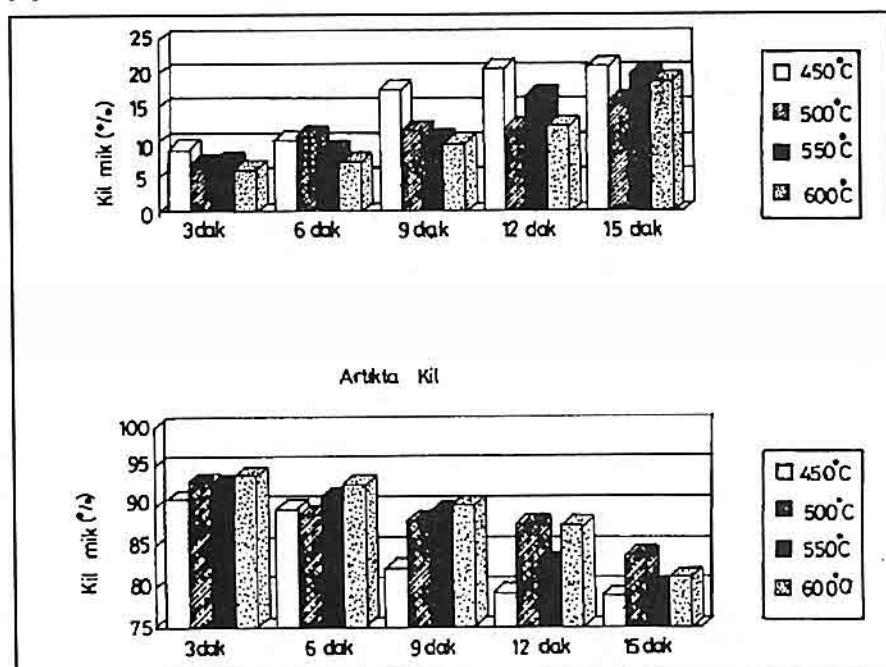
Dekrepitasyondan sonra merdane ile ezilen numune, 0.210 mm'lik elekten elelenmiştir. Ayrılan ürünler 95 °C'de çözülmüş, çözelti filtre kağıdından süzülmüştür. Konsantre ve artıktaki kil miktarları tartılarak sonuçlar Çizelge 3 ve Şekil 2'de verilmiştir.

Konsantredeki kil oranının en düşük olduğu 600 °C'deki 3 dakikalık dekrepitasyon deneyi sonucunda, kılın %6.29'u konsantreye geçmiştir. Konsantredeki kil miktarının en az olması istenilen bir durumdur ancak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının da yüksek olması gereklidir.

Konsantre ve artıktaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları belirlenerek sonuçlar Çizelge 4 ve Şekil 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Dekrepitasyondan sonra artık ve konsantredeki kil miktarları.

Sıcaklık °C	Ürünler	3 dak.		6 dak.		9 dak.		12 dak.		15 dak.	
		gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
450	Konsantre	6.49	9.24	7.22	10.37	12.28	17.68	14.59	20.74	14.10	21.18
	Artık	63.71	90.76	62.37	89.63	57.16	82.32	55.75	79.26	52.47	78.82
	Toplam	70.20	100.0	69.59	100.0	69.44	100.0	70.34	100.0	66.57	100.0
500	Konsantre	5.09	7.08	7.89	11.13	8.64	11.89	9.04	12.30	10.71	16.05
	Artık	66.76	92.92	63.00	88.87	64.00	88.11	64.47	87.70	56.00	83.95
	Toplam	71.85	100.0	70.89	100.0	72.64	100.0	73.51	100.0	66.71	100.0
550	Konsantre	5.15	7.45	6.25	8.90	7.60	10.62	12.41	16.87	13.43	20.02
	Artık	63.96	92.55	64.00	91.10	63.93	89.38	61.13	83.13	53.65	79.98
	Toplam	69.11	100.0	70.25	100.0	71.53	100.0	73.54	100.0	67.08	100.0
600	Konsantre	4.51	6.29	5.20	7.32	7.24	9.92	9.27	12.56	13.61	18.89
	Artık	67.24	93.71	65.82	92.68	65.70	90.08	64.55	87.44	58.42	81.11
	Toplam	71.75	100.0	71.02	100.0	72.94	100.0	73.82	100.0	72.03	100.0

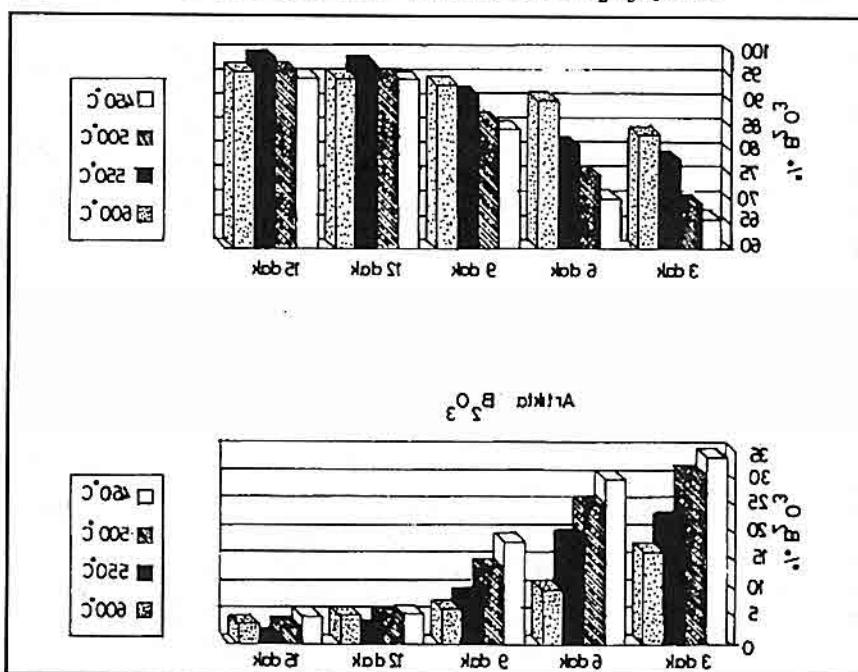
Deney şartları: Numune 250 gr (kuru), -25 mm., %26.11 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli

Şekil 2. Değişik sıcaklık ve sürelerde konsantre ile artıkta ki miktarları.

Çizelge 4. Dekrepitasyondan sonra konsantre ve artıktaki  $B_2O_3$  miktarları.

Sıcaklık °C	Ürünler	3 dak.		6 dak.		9 dak.		12 dak.		15 dak.	
		gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
450	Konsantre	42.62	65.99	46.20	70.11	53.68	84.56	64.80	94.66	62.02	95.01
	Artık	21.97	34.01	19.70	29.89	12.13	18.44	3.49	5.34	3.26	4.99
	Toplam	64.59	100.0	65.90	100.0	65.81	100.0	65.29	100.0	65.28	100.0
500	Konsantre	45.39	69.16	49.13	74.96	56.36	86.21	62.59	95.12	62.28	96.52
	Artık	20.24	30.84	16.41	25.04	9.01	13.79	3.21	4.88	2.26	3.48
	Toplam	65.63	100.0	65.54	100.0	65.37	100.0	65.80	100.0	64.94	100.0
550	Konsantre	50.58	77.99	52.90	81.13	59.84	91.41	64.20	97.68	64.85	98.81
	Artık	14.27	22.01	12.30	18.87	5.62	8.59	1.52	2.32	0.78	1.19
	Toplam	64.85	100.0	65.20	100.0	65.46	100.0	65.72	100.0	65.63	100.0
600	Konsantre	54.85	83.29	58.34	90.33	60.94	93.59	62.02	94.88	63.53	96.29
	Artık	11.00	16.71	6.25	9.67	4.17	6.41	3.35	5.12	2.45	3.71
	Toplam	65.85	100.0	64.59	100.0	65.11	100.0	65.37	100.0	65.98	100.0

Deney şartları: Numune 250 gr (kuru), -25 mm., %26.11  $B_2O_3$  içerikli.



Şekil 3. Değişik sıcaklık ve sürelerde konsantre ile artıktaki kil miktarları.

600 °C'de 3 dakikalık dekrepitasyonda, kil miktarı en düşük miktarda olmasına karşın  $B_2O_3$  yeterli miktarda değildir. Bunun nedeni, tam bir dekrepitasyon olayı gerçekleşmedeninkinden tinkalın büyük bir kısmının killere yapışarak artıkta kalmasıdır (bu olay camlaşma şeklinde gözlenmektedir). En iyi sonuç 550 °C ve 15 dakikalık deneyde alınmıştır. Numunedeki  $B_2O_3$ 'in %98.81'i kazanılmıştır.

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarla, uygun dekrepitasyon işlemi sonucunda Kırka Tinkalının bünyesindeki suyunu kaybederek patlamış mısır görünümünde, hafif, gevrek, kolay ufalanır bir hal aldığı, kılın ise pişerek daha da sertleştiği görülmüştür. Bu haldeki tinkal, kolayca ufalanarak eleme yoluyla kilden ayrılmıştır. En uygun elek açıklığı 0.210 mm olarak belirlenmiştir. Dekrepitasyondan sonra elenerek kilden ayrılan konsantre, 95 °C'de çözeltme işlemine tabi tutulmuş ve çözelti süzülmek suretiyle kilden arındırılarak çözeltide  $B_2O_3$  tespit edilmiştir.

550 °C sıcaklık ve 15 dakikalık sürede yapılan dekrepitasyon ve eleme işlemi sonucunda cevher numunesi içerisindeki  $B_2O_3$ 'in %98.81'i çözeltiye alınabilmiştir. «özeldeki kil miktarı cevher numunesindeki kılın %20'si kadardır.

Bu yöntem ile Kırka tinkal cevherinin killere arındırılması kolayca ve yüksek bir verimle mümkün olmaktadır. Ayrıca nakliye, artıkların depolanması ve su giderleri açısından büyük avantajları vardır. Konsantredeki kil miktarının az olması bor türevleri tesisinde flokülant sarfiyatını önemli ölçüde azaltacaktır. Dekrepitasyon yoluyla tinkal cevherinin zenginleştirilebilirliğinin endüstride uygulanabilirliğinin araştırılmasında büyük yarar vardır.

#### 5. KAYNAKLAR

Sönmez,E., Aytekin,Y., 1991. "Kırka Tinkal Cevheri ve Konsantresinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması", Doktora Tezi, D.E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Tolun,R., Bulutcu,N., Türkay,S., 1987. "Tinkal Konsantresinden Boraks Pentahidrat Üretiminde Çözünmeyen Maddelerin Ayrılması İçin Filtre Yerine Alternatif Yöntemlerin Geliştirilmesi", İTÜ-MBUTUAM, No 199, İstanbul.



**LOW-GRADE REGIONAL METAMORPHISM IN EASTERN  
PONTIDES AND ITS GEOTECTONIC SIGNIFICANCE,  
ÇAYKARA (TRABZON) AREA, NE TURKEY**

**Salim GENÇ**

*K.T.U., Department of Geological Engineering, Trabzon / Türkiye*

**ABSTRACT :** *In the area around Çaykara (Trabzon) in the northern division of Eastern Pontides, beside sedimentary and igneous ones contact and regional metamorphic rocks crop out. The sedimentary units together with volcanics and/or pyroclastics of the igneous ones have been gathered in three different formations, that is Çambaşı, Ataköy and Çaykara. The Çambaşı formation of the Malm (Upper Jurassic) age and the conformably overlying Ataköy formation of the Lower Cretaceous age have been intruded by post-Lower Cretaceous (?) granitic plutons (Taşkuran granitoid). The Çaykara formation of the Upper Cretaceous, on the other hand, sits unconformably over the Ataköy formation.*

*Metabasalt, metaandesite, partly crystallized limestone and metasandstones, resulted from the granitic intrusions into the Çambaşı and Ataköy formations, are the observed contact metamorphic rocks in the area. The regional metamorphics, called here, first time, as "Serdarlı metamorphics", including interlayered slates, phyllites, calcschists and metabasalts create the lowest stratigraphical level in the region. In other words, the Serdarlı metamorphics underlie the Malm-aged Çambaşı formation, and the contact between the two units is an unconformity. This unconformity is locally typical with a basal conglomerate and/or breccia comprising the pebbles of the Serdarlı metamorphics in a clayey-limy matrix of the Çambaşı formation. Therefore, the Serdarlı metamorphics have been assumed as the pre Malm (Upper Jurassic) rocks.*

*Both, the contact and the Serdarlı metamorphics have been metamorphosed under low-facies conditions so that the mineral paragenesis of albite-epidote-hornfels facies within the contact metamorphics and those of the zeolite and/or green-schist facies in the Serdarlı metamorphics were determined.*

*Studies have indicated that the Serdarlı metamorphics in the area of Çaykara are the units formed probably beneath an ordinary island arc. When this metamorphics and those of the higher grades (the greenschist, amphibolite and granulite facies) of the Ağvanis and Pulur massifs in the south, together with the possible ophiolitic units in the area around Artvin in the north, are collectively considered, it is feasible to conclude that these two regionally metamorphosed terranes represent presumably a paired metamorphic belt indicating the occurrence of a southwardly dipping subduction zone in Eastern Pontides before the Malm.*

### DOĞU PONTİDLER'DE DÜŞÜK DERECELİ BÖLGESEL METAMORFİZMA VE JEOTEKTONİK ÖNEMİ, ÇAYKARA (TRABZON) YÖRESİ, KD TÜRKİYE

**ÖZET :** *Doğu Pontidler'in kuzey kesiminde yer alan Çaykara (Trabzon) yöresinde, tortul ve magmatik kayaçların yanısıra, kontakt ve bölgesel metamorfik kayaçlar da yízeýenir. Bunlardan tortul nitelikli olanlarla, magmatitlerin volkanik ve/veya piroklastik türden olanları Çambaþı, Ataköy ve Çaykara olmak üzere üç ayrı formasyonda toplanır. Bu formasyonlardan Malm (Üst Jura) yaþlı olan Çambaþı ve onu uyumlu olarak üstleyen, Alt Kretase'ye ait Ataköy formasyonu, yer yer Alt Kretase sonrası (?) granitik plutonları (Taþkiran granitoyidi) ile kesilmiştir. Üst Kretase yaþlı Çaykara formasyonu ise Ataköy formasyonu üzerinde uyumsuz olarak durmaktadır.*

*Granitik sokulumların, Çambaþı ve Ataköy formasyonları içinde oluþturduğu metabazalt, metaandezit, kısmen kristalize kireçtaþı ve metakumtaþları yörede gözlenen kontakt metamorfik kayalardır. Burada, ilk kez "Serdarlı metamorfitleri" olarak adlandırılan, birbirleriyle ardisık slet, fillit, kalksist ve metabazaltları içeren bölgesel metamorfitler bölgedeki en alt stratigrafik seviyeyi oluþtururlar. Diğer bir deyiþle, yöredeki Serdarlı metamorfitleri Malm yaþlı Çambaþı formasyonu altında yer alır ve aradaki dokanak bir uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk, versel olarak, Serdarlı metamorfitlerinin çakıllarını, Çambaþı formasyonunun killi-kireçli bir matriksi içinde bulunduran bir taban konglomerası ve/veya breþi ile tipiktir. Bu nedenle, yöredeki Serdarlı metamorfitlerinin Malm (Üst Jura) öncesi bir döneme ait olabilecekleri diþüñülmektedir.*

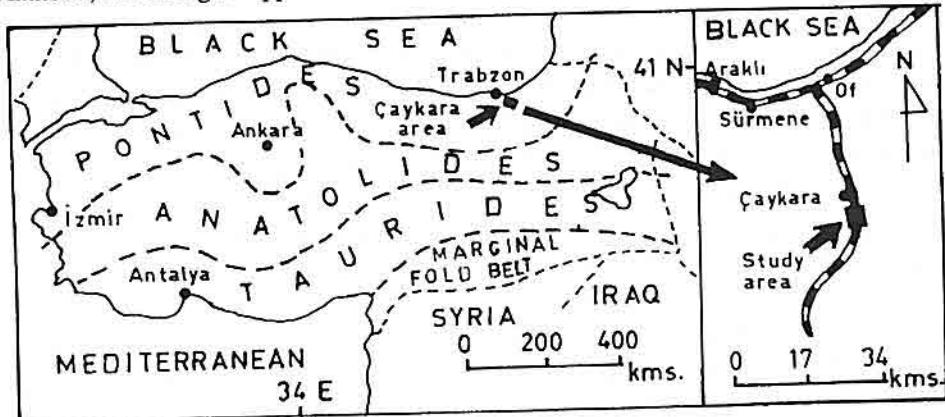
*Hem kontakt metamorfitler ve hem de Serdarlı metamorfitleri, düşük dereceli fasiyeler koşullarında metamorfizma geçirmiþlerdir. Öyle ki kontakt metamorfitlerde albit-epidot-hornfels, Serdarlı metamorfitlerinde de zeolit ve/veya yeþilist fasiyeleri mineral parajenezleri belirlenmiştir.*

*İncelemeler, Çaykara yöresindeki Serdarlı metamorfitlerinin, muhtemelen, normal bir ada yayı altında gelenen oluşuklar olabileceğini göstermiştir. Diğer taraftan, bu metamorfitlerin güneydeki daha yüksek dereceli (yeþilist, amfibolit ve granülit*

fasiyesleri) Ağvanis ve Pulur masifleri ile bir çiftli metamorfik kuşak oluşturabileceği ve bu kapsamda kuzeyde, Artvin yöresindeki ophiolitik kayaçların varlığı ile birlikte düşünlüğünde Doğu Pontidler'de, olasılı olarak, Malm öncesi dönemlerde güneye doğru dalımlı bir yitim zonunun var olabileceği sonucuna varılmaktadır.

## 1. INTRODUCTION

Çaykara area is situated nearly 70 kms far from the city of Trabzon in NE Türkiye where the eastern continuation of the Pontides, one of the main tectonic units of Anatolia, extending an approximate E-W direction, is encountered (Fig.1). The Pontides



**Figure 1.** Index map showing the location of Çaykara area with respect to the main tectonic units of Turkey.

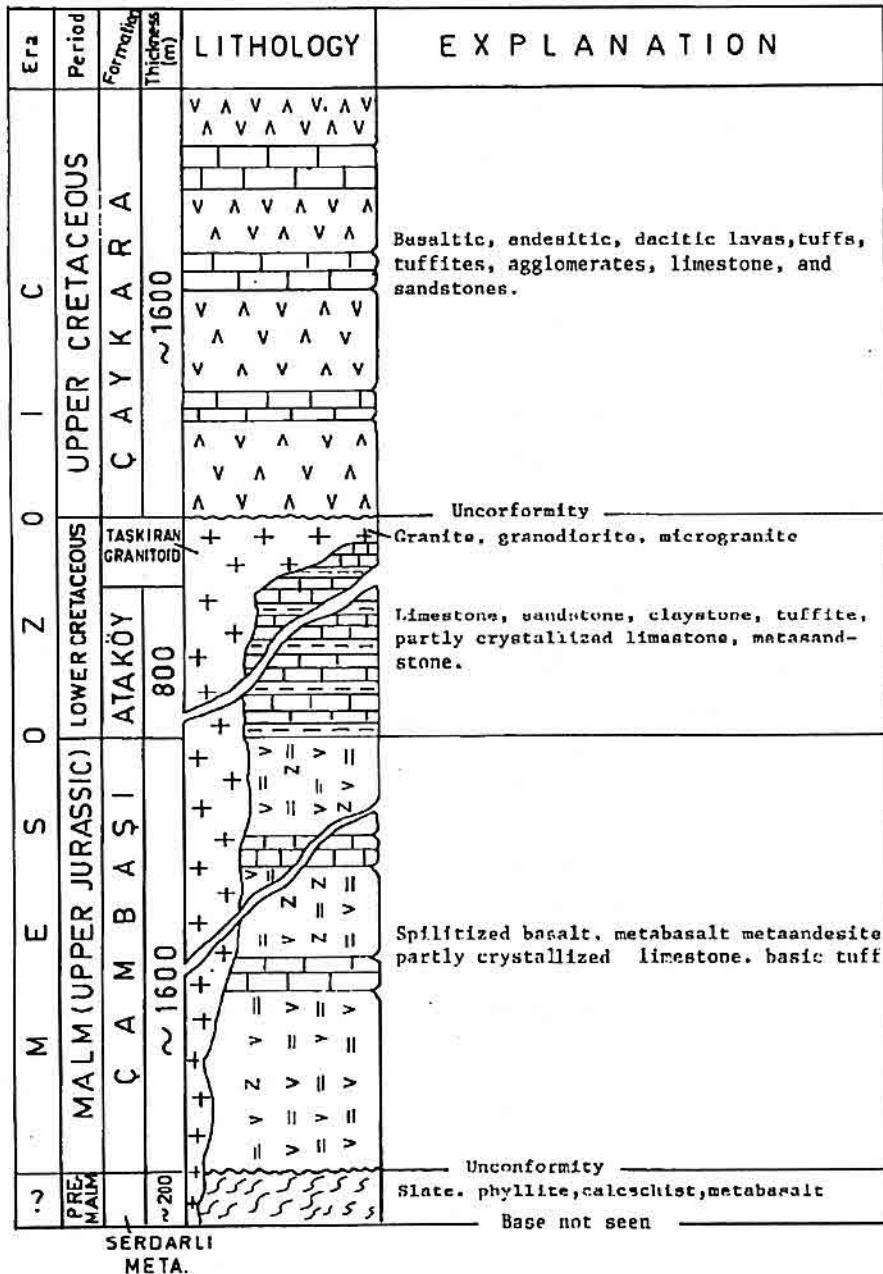
with the impressions of the Caledonian, Hercynian and Alpine deformations, comprise a substantial amount of igneous and sedimentary rocks of various ages ranging from Palaeozoic up to Tertiary. In addition, there are metamorphics of distinctly different grades at several locations of the region. In fact, the abundance of the igneous rocks, particularly volcanics of Permo-Carboniferous (Akyol et. al., 1974; Şengör et. al., 1980; Tokel, 1981), Triassic (Tokel, 1981; Bingöl et. al., 1973; Akyürek et. al., 1979), Dogger (Ercan and Gedik, 1983), Malm-Lower Cretaceous (Adamia et. al., 1977; Eğin and Hirst, 1979; Gedikoğlu et. al., 1979; Özsayar et. al., 1981; Gedikoğlu et. al., 1982), Upper Cretaceous-Palaeocene (Özsayar et. al., 1981; Peccerillo and Taylor, 1975; Koprivica, 1979; Aydin, 1980), Eocene (Gedikoğlu et. al., 1979; Peccerillo and Taylor, 1976; Bektaş and Gedik, 1988), Miocene (Habiboglu, 1989; Özsayar, 1990), and Plio-Quaternary (Tokel, 1980) has led the geologists to outline the geotectonic evolution of the Pontian belt mainly through the usage of geochemical analyses. On this base, two distinctly different models of geotectonic development have been put forward: Tokel (1972, 1981) for example, considering the ophiolitic units within a suture zone to

the south of the Pontian magmatic arc, as the relicts of Palaeo-Tethys, mentioned a northwards subduction which was also supported by Peccerillo and Taylor (1975, 1976), Adamia et. al. (1977), and Gedikoğlu (1978). Dewey et. al. (1977), Bektaş et. al. (1984), Bektaş (1986), and Bektaş et. al. (1987) interpreting the present Black Sea as a remnant of the Palaeo-Tethys, pointed out the evolvement of the Pontian magmatic arc through a southwards subduction from Palaeocene to Eocene. Şengör et. al. (1980) and Yılmaz and Tüysüz (1988), on the other hand, suggested that the Palaeo-Tethys lain to the north of the Pontian belt closed due to a southwards subduction, whilst the Neo-Tethys situated to the south of the Pontian magmatic arc ceased through a northwards subduction. Because of this discrepancy arising from the different interpretations, it has become vital to study geologically various parts of the Pontides for being able to approach to this problem in a more accurate way. Therefore, so as to contribute to the discussions on this problem that is the direction of subduction in the Pontides from a metamorphic point of view, the low-grade metamorphics in the Çaykara area have been studied. Therefore, here, in this paper, the main characteristics of these metamorphics will be outlined and their significance in the geological evolution of the region will be discussed.

## 2. GEOLOGICAL SETTING

The study area was shown as Palaeozoic metamorphics on 1: 500 000 scaled geological map of Turkey by Göttinger et. al. (1962). In a more recent work (Bulut, 1989) it was recorded that the area is underlain by several lithostratigraphical units including Upper Jurassic (Malm) Çambaşı, Lower Cretaceous Ataköy and Upper Cretaceous Çaykara formations. According to the same author (Bulut, 1989) a contact metamorphism resulted from the granitic intrusions (Taşkıran granitoid) into the first two formations giving rise to metabasalts, metaandesites and recrystallized limestones has occurred in the region, but there are no indications of a regional metamorphism and regionally metamorphosed rocks in the Çaykara area.

A columnar section showing the relations of various metamorphic, sedimentary and igneous rocks in the research area is given in Fig.2. As seen easily from this section the possible oldest rock units are the pre-Upper Jurassic (Malm) regional metamorphics; in addition, there are younger contact metamorphic ones. The regional metamorphics that have been called collectively as "Serdarlı metamorphics" always makes up the lowest stratigraphical level, that is the metamorphics of this group are observed as a basement in the region (Fig.3). These metamorphics comprise lithologically, interlayered slates, phyllites, calcschists and metabasalts (Fig.4) the first three of which display a well-developed schistosity with layers varying from 3 up to 16 cms in thickness. The contact metamorphics are uncleaved units including metabasalts, metaandesites, partly recrystallized limestones and metasandstones around granitic plutons (the Taşkıran 104



**Figure 2.** Columnar section showing the relations of various rock units in Çaykara area (partly modified after Bulut (1989)).



**Figure 3.** Serdarlı metamorphics creating a stratigraphical basement along the road between Çaykara and Uzungöl, approximately 4 kms SE of Çaykara.

granitoid) which are intrusive into the regional metamorphics and the overlying Çambaşı and Ataköy formations.

As indicated in Fig.2 the Serdarlı metamorphics are unconformably overlain by Malm-aged Çambaşı formation so that basal conglomerates and/or breccias have been encountered at two different locations along the contact, that is approximately 400 metres to the SW of the village Serdarlı Mahallesi and 2 kms SW of Yumrutas Mahallesi (Fig.5). These conglomerates and/or breccias contain rounded or subrounded or subangular pebbles of the Serdarlı metamorphics with diameters varying from 4 up to 8 cms within a matrix consisting essentially of calcite and clay minerals. Upwards from the Çambaşı formation, the conformable Ataköy formation of the Lower Cretaceous age and then, the Çaykara formation of the Upper Cretaceous overlying unconformably the latter are found in the sequence (see Figs. 2 and 4).

### 3. METAMORPHISM IN ÇAYKARA AREA

As mentioned above, two different metamorphic activities namely the regional and contact ones have been in effect in the Çaykara area. In fact, the presence of the slates, phyllites and calschists and the schistosity they display indicate that these metamorphics are the products of a regional metamorphism. The alternation of these rocks with the metabasalts also supports this conclusion, implying presumably that the

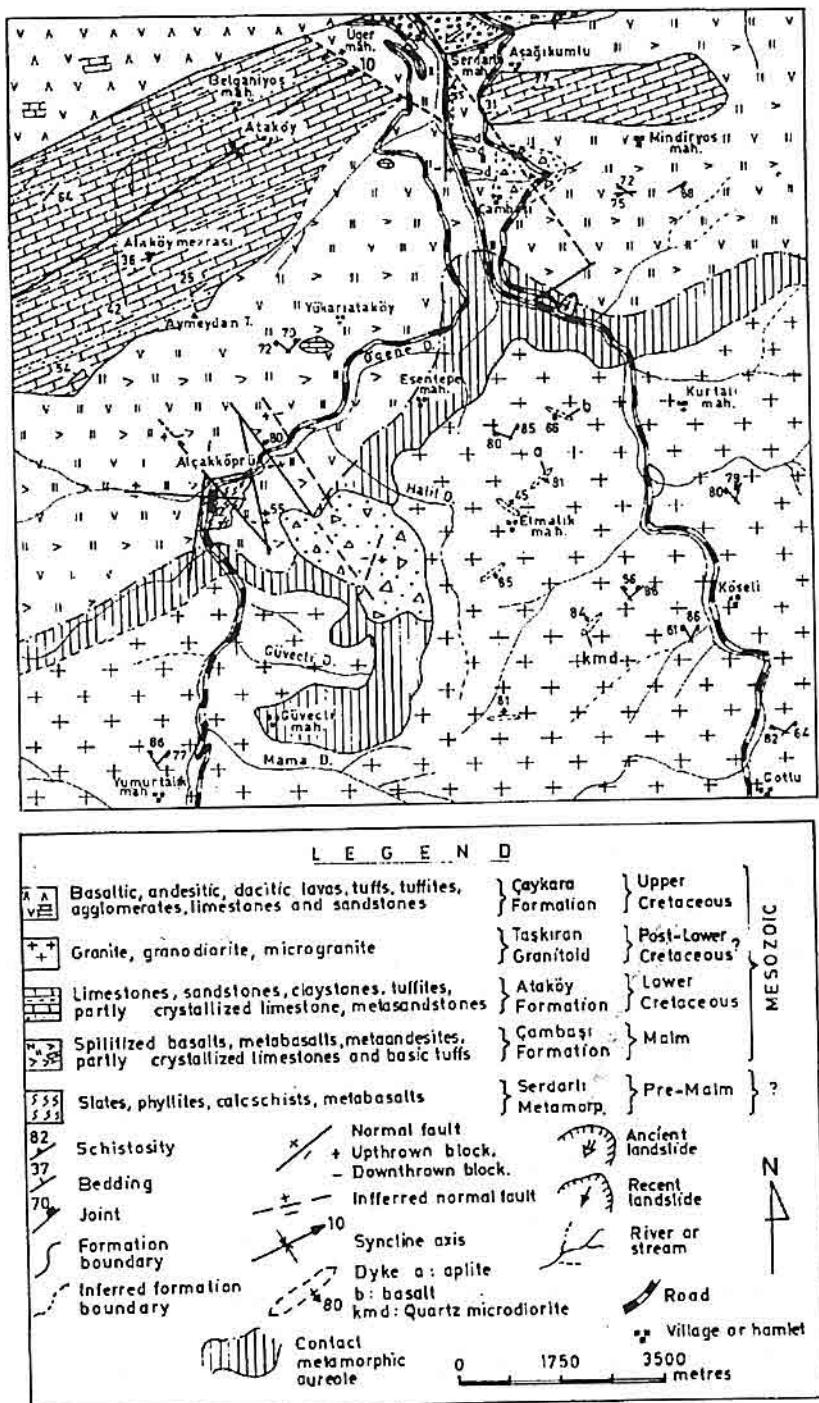


Figure 4. Geological map of the Çaykara area (highly modified after Bulut (1989)).



**Figure 5.** Basal conglomerates / breccias at the contact between the Serdarlı metamorphics and limestones of the Çambaşı formation in the area around the town of Çaykara.

initial rocks of the Serdarlı metamorphics were interlayered sedimentary and volcanic units including possibly marl and/or shales, impure limestones and basalts respectively. Metamorphic aureoles around the plutons of the Taşkıran granitoid, on the other hand, are the indicators of the contact metamorphism.

The following mineral paragenesis with respect to distinctly different metamorphic activities and initial rock types have been determined.

a) Regional metamorphism:

Slates

Montmorillonite + calcite  $\pm$  sericite  $\pm$  chlorite

Phyllites

Montmorillonite + calcite + serisite + chlorite  $\pm$  quartz  $\pm$  albite

Calcschists

Calcite + montmorillonite  $\pm$  tremolite/actinolite  $\pm$  talc  $\pm$  quartz

Metabasalts

Albite + epidote + tremolite/actinolite  $\pm$  clinopyroxene + sericite + chlorite  $\pm$  calcite  $\pm$  quartz + opaques

b) Contact metamorphism:

Metabasalts

Albite + epidote + tremolite/actinolite + chlorite + sericite ± calcite ± quartz + opaques

Metaandesites

Albite + epidote + sericite + chlorite ± tremolite/actinolite ± quartz ± opaques

Crystallized limestones

Calcite + albite ± tremolite/actinolite ± sericite ± quartz

Metasandstones

Quartz + albite + epidote + sericite + chlorite ± opaques

The ACF and AFK representations of these mineral assemblages are given in Figs. 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 and 13.

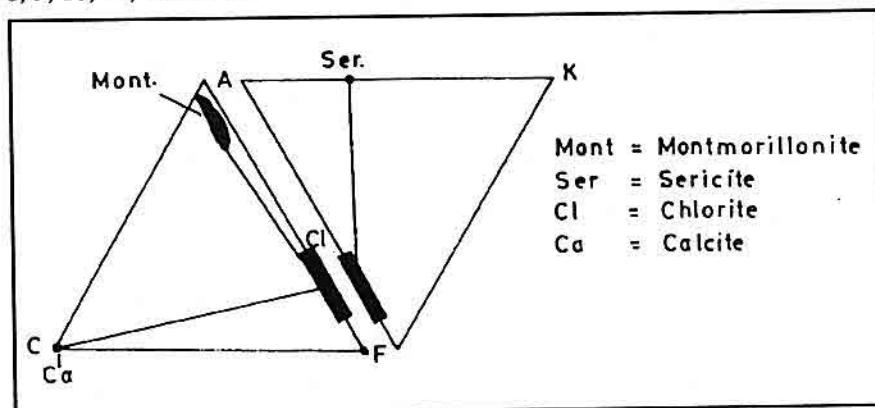


Figure 6. ACF and AFK representations of the mineral paragenesis determined in the slates of Çaykara area.

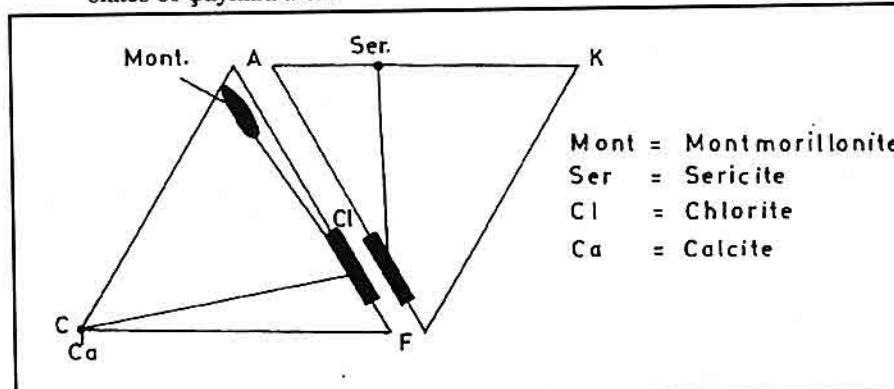
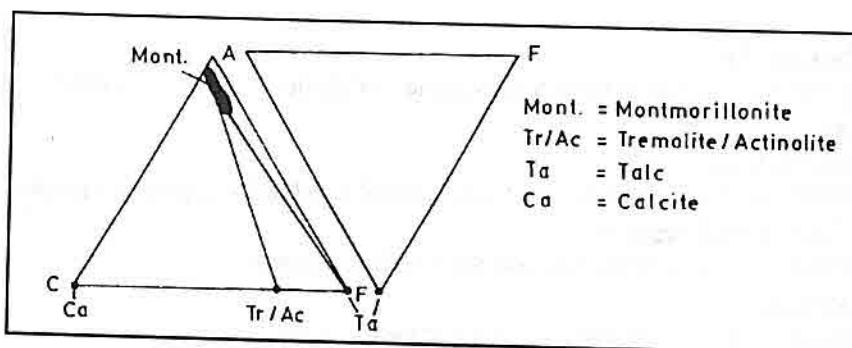
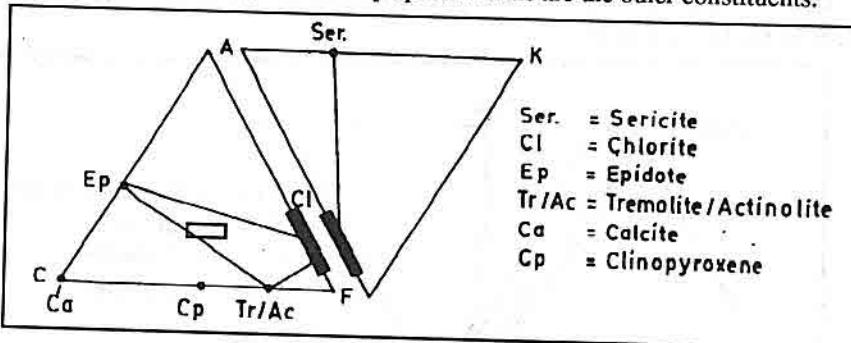


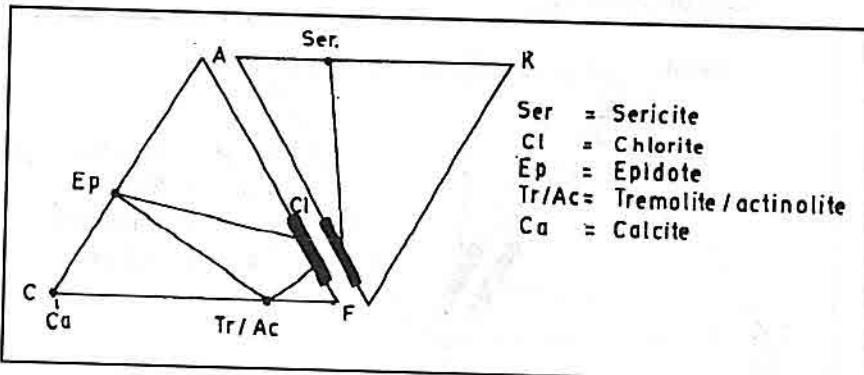
Figure 7. ACF and AFK diagrams showing the mineral assemblages of the phyllites in Çaykara area. Quartz and albite are the additional mineral constituents.



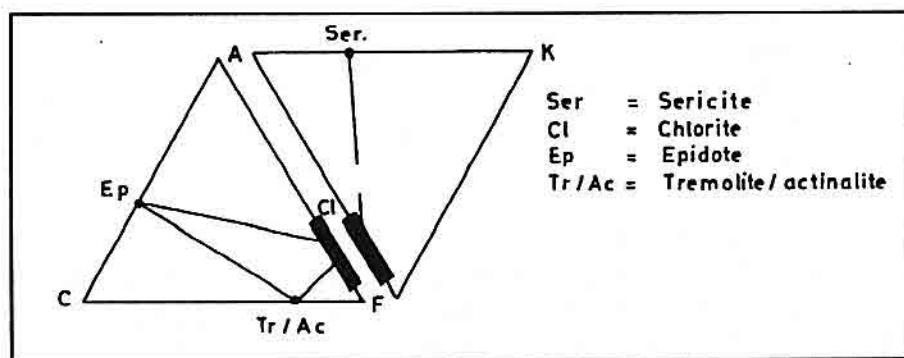
**Figure 8.** ACF and AFK representation of the mineral assemblages of the calcschists of Çaykara area. Quartz and opaque minerals are the other constituents.



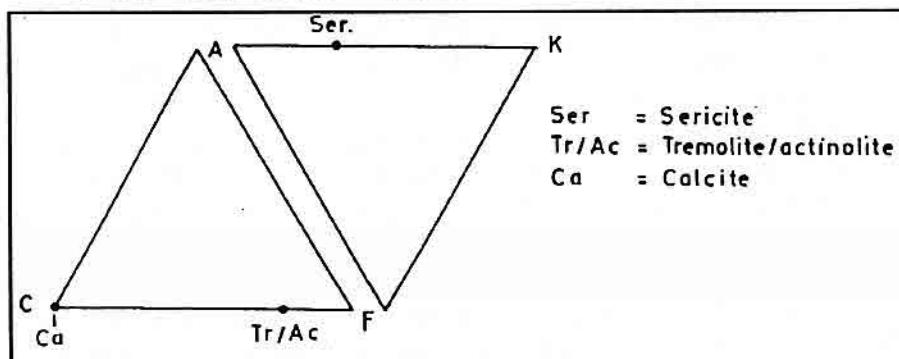
**Figure 9.** ACF and AFK diagrams of the mineral paragenesis of the metabasalts produced as a result of the regional metamorphism in Çaykara area. Clinopyroxene marked on the ACF portion is a constituent of the initial basalts and therefore the tie lines with the minerals resulted from the regional metamorphism have not been indicated. Similarly, calcite is an alteration product, and quartz, albite and opaques are the other minerals.



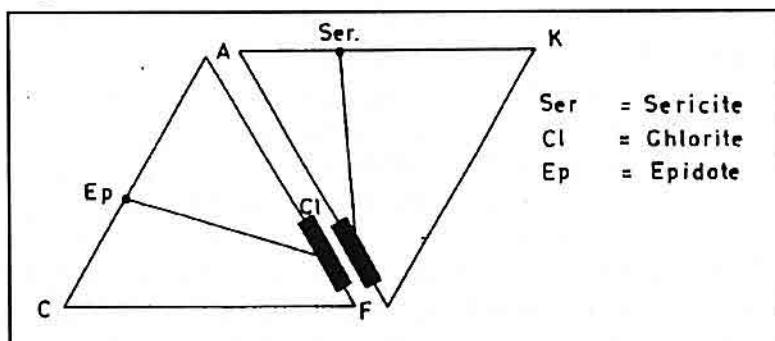
**Figure 10.** ACF and AFK diagrams of the mineral paragenesis found within the metabasalts resulted from the contact metamorphism in Çaykara area. Calcite is an alteration product, and quartz, albite and opaques are the additional mineral constituents.



**Figure 11.** Diagrammatic representation of the mineral assemblages of the metaandesites produced from the contact metamorphism in Çaykara area. Albite, quartz and opaques are the other constituent minerals.



**Figure 12.** Diagrammatic representation of the mineral assemblages of the crystallized limestones during the contact metamorphism in Çaykara area. Albite and quartz are the other mineral constituents.



**Figure 13.** ACF and AFK representation of the mineral paragenesis in the metasandstones formed as a result of contact metamorphism in Çaykara area. Quartz, albite and opaques are the other minerals.

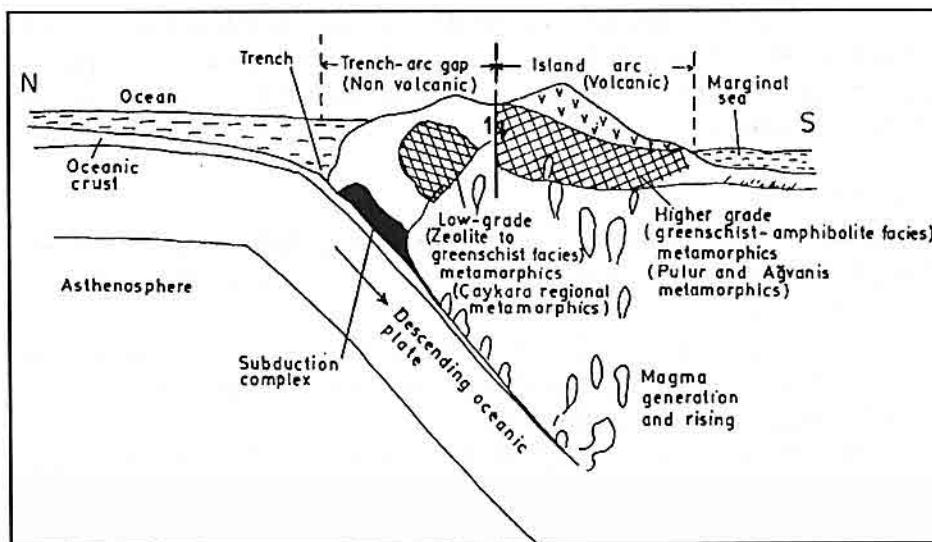
As these mineral paragenesis and their ACF and AFK diagrams indicate, both the regional and the contact metamorphism in the area around Çaykara are low in grade so that the former is typical with the mineral assemblages of the zeolite and/or greenschist, whilst the latter has those of the albite-epidote hornfels facies.

#### 4. TECTONIC EVOLUTION

As known from the literature such as Miyashiro (1972, 1973) and Yardley (1990) regional metamorphic grounds may develop in three distinctly different tectonic settings, that is some of them form in continental margins, some others represent metamorphic belts beneath ordinary island arcs and the rest are those developed underneath reversed island arcs where the plate of the adjacent marginal sea is due to subduct under the overriding island arc. When the Eastern Pontides are considered as a whole, the occurrence of a subduction zone is admittedly accepted by various workers both on the basis of fieldwork and geochemical evidence. Ophiolitic suites of the Upper Cretaceous in the southern zone of the Eastern Pontides, around the Kop mountain between the cities of Bayburt and Erzurum, and at Demirözü and Erzincan areas for example, are the possible representatives of a subducted ocean (Bektaş and Gedik, 1988; Habiboglu, 1989; Bektaş, 1986). Geochemical analyses of various volcanics from different parts of the Eastern Pontides, on the other hand, do indicate a subducted oceanic lithosphere giving rise to an ordinary island arc without any reversion in the region (Şengör et. al., 1980; Bektaş, 1986; Şengör and Yılmaz, 1981; Genç and Güven, 1990; Gedik, 1992). Therefore, it is undoubtedly logical to regard the regional metamorphic rocks in the Çaykara area as well as in the southern part of the Eastern Pontides as those developed beneath an ordinary island arc.

In addition to the Serdarlı metamorphics in the Çaykara area, there are two more regional metamorphic terranes both trending an approximate E-W direction in the southern part of Eastern Pontides. One of them is the Pulur massif where medium and/or high-grade metamorphics, that is the rocks of the amphibolite and/or granulite facies conditions are encountered (Habiboglu, 1989; Korkmaz and Baki, 1984; Tanyolu, 1988; Tanyolu and Çakır, 1991). The other one is the Ağvanis massif comprising lower-grade (the greenschist facies) metamorphics (Okay, 1982). When the metamorphic activities in the northern and southern zones of the Eastern Pontides namely the low-grade metamorphism of the Çaykara area and those of the higher-grade of the Pulur and Ağvanis massifs are compared, it appears likely to consider the possible occurrence of a paired metamorphic belt in the region. In such a case, the Serdarlı metamorphics in the Çaykara area with the mineral paragenesis of zeolite to greenschist facies coincide with those described in literature (Miyashiro, 1973; Yardley, 1990) for the high pressure, whilst the Pulur metamorphics represent probably the lower

pressure portion. According to Miyashiro (1973), in many paired metamorphic belts comprising a low- and a high-pressure terrane, the low-pressure belt is generally found on the continental, and the high pressure one on the oceanic side in an island arc system. On this base, it is plausible that the Serdarlı metamorphics in the Çaykara area represent a portion of the outer lithological units of a southwards dipping subduction zone, although no indications of an eclogitization have been encountered, whilst the E-W trending belt consisting of the Pulur and Ağvanis massifs seem to be the lower pressure part of the paired belt (Fig.14). A coach trip had by the author to the city of Artvin in the north, on the other hand, has given the impression of the possible occurrence (?) of ophiolitic rocks along the highway between Borçka and Artvin, also supporting a southwards subduction in the region.



**Figure 14.** Schematic representation of the pre-Upper Jurassic (Malm) geotectonic evolution of Eastern Pontides with special reference to Çaykara regional metamorphics and the Pulur and Ağvanis massifs.

## 5. CONCLUSIONS

- 1) Although not stated in some of the previous work so far, the area around the town of Çaykara includes both the contact and regionally metamorphosed rocks.
- 2) Both the regional and contact metamorphics comprise low-grade units of the zeolite to greenschist and albite - epidote - hornfels facies respectively. The contact metamorphics developed as a result of granitic intrusions and are generally found on steep topographic grounds, whereas the regional ones create a basement overlain

unconformably by the Çambaşı formation of the Upper Jurassic (Malm).

3) The regional meamorphics that is those in the Çaykara area (the Serdarlı metamorphics) and elsewhere in Eastern Pontides are probably the metamorphic rocks formed beneath an ordinary island arc.

4) The development of a paired metamorphic belt in the region of Eastern Pontides where the Çaykara regional metamorphics in the north, and the Pulur and Ağvanis massifs in the south represent presumably the lower-and higher-grade terranes respectively, may be presumed. On this base, it is considered that the island arc system in the region, before the Upper Jurassic (Malm) time, developed as a result of a southwards subduction.

## 6. ACKNOWLEDGEMENT

The writer wishes to thank sincerely to the Executive Board of the Research Foundation of the Black Sea Technical University for supporting the whole project relating to the area around the town of Çaykara. Thanks are also due to Refik Şengül for drawing the ink-copies of the figures.

## 7. REFERENCES

- Adamia,S.H.A., 1977. Lordkipanidze,M.B. and Zakariadze,G.S., Evolution of active continental margins as exemplified by the Alpine history of the Caucasus. Tectonophysics, 40, 183-199.*
- Akyol,Z., Arpat,E., Göger,E., Güner,Y., Saroğlu,F., Şentürk,I., Tütüncü,E. and Uysal,Ş., 1974. Explanation of the geological map of Cide-Kuruçâile area (in Turkish). Min. Res. Explor. Ins. Turkey publication, Ankara.*
- Akyürek,B., Bilginer,B., Çatal,E., Değer,Z., Soysal,Y. and Sunu,O., 1979. Indications of ophiolite emplacement in Eldiven-Şabanözü area (in Turkish). Bull. Geol. Eng., 9, 5-11.*
- Aydın,Y., 1980. Stratigraphy and volcanic activity around İğneada-Kırklareli (in Turkish). 34th Geological Congress of Turkey, Abstracts, 54.*
- Bektaş,O., Pelin,S. and Korkmaz,S., 1984. Mantle uprise in arc, back-arc basin of Eastern Pontides and polygenetic ophiolite emplacement (in Turkish). Geol. Soc. Turkey, Ketiş Symp., 175-189.*
- Bektaş,O., 1986. Palaeostress distribution in back-arc and arc regions of Eastern Pontides and polyphase rifting (in Turkish). Min. Res. Explor. Ins. Turkey Bull., 103/104, 16-39.*
- Bektaş,O., Van,A. and Boynukalın,S., 1987. Jurassic volcanism in Eastern Pontides and its geotectonics (in Turkish). Geol. Soc. Turkey Bull., 30, 9-18.*
- Bektaş,O. and Gedik,I., 1988. A new formation (Everek Hanları) with leucite-bearing shoshonitic volcanism in the Kop area and its relations to the evolution of the Eastern*

- Pontian arc (in Turkish). *Geol. Bull. Turkey*, 31/2, 11-20.
- Bingöl,E., Akyürek,B. and Korkmazer,B., 1973. Geology of Biga peninsula and certain characteristics of the Karakaya formation (in Turkish). 50th Anniversary of the Republic of Turkey, Earth. Sci. Congress, 70-76.
- Bulut,F., 1989. Engineering geological study of Çambaşı (Trabzon-Çaykara) damsite and Uzungöl hydroelectrical power statiton area (in Turkish). Doctorate thesis, 182 pages. Karadeniz Tech. Univ., Trabzon, Turkey.
- Dewey,J.F., Pitman,W.C., Ryan,W.B. and Bonnin,J., 1977. Plate-tectonics and evolution of Alpine system. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 84, 3137-3180.
- Eğin,D. and Hirst,D.M., 1979. Tectonic and magmatic evolution of volcanic rocks from the northern Harşit river area,NE Turkey. Geocom 1, Min. Res. Explor. Ins. Turkey publication, 56-94.
- Ercan,T. and Gedik,A., 1983. Volcanism in the Pontides (in Turkish). *Geol. Eng. Bull.*, 18, 3-22.
- Gattinger,T.E., Erentöz,C., and Ketiñ,I., 1962. Explanatory text of the geological map of Turkey (1:500 000). Min. Res. Explor. Ins. Turkey publication, Ankara.
- Gedik,A., Ercan,T., Korkmaz,S. and Karataş,S., 1992. Petrology of the igneous rocks in Rize area and their regional distribution in Eastern Pontides. *Geol. Bull. Turkey*, 35/1, 15-38.
- Gedikoğlu,A., 1978. Harşit granite complex and the surrounding rocks (in Turkish). Assoc. professorship presentation thesis, Karadeniz Tech. Univ., Trabzon.
- Gedikoğlu,A., Pelin,S. and Özsayar,T., 1979. The main lines of geotectonic development in the East Pontides in the Mesozoic era. Geocom 1, Min. Res. Explor. Ins. Turkey publication, 555-580.
- Gedikoğlu,A., Pelin,S. and Özsayar,T., 1982. Relations between the positions of ore deposits and a palaeocaldera in Gölköy (Ordu) area (in Turkish). Karadeniz Tech. Univ. Earth Sci. Bull., 2/1-2, 117-130.
- Genç, S. and Güven, İ.H., 1990. Petrology and geotectonic significance of Eastern Pontide volcanics in the region of Trabzon-Gümüşhane-Giresun. Intern. Earth Sci. Congress on Aegean regions, İzmir. Abstracts, 211-212.
- Habiboglu,Y., 1989. Geotectonic interpretation of metamorphic ophiolite complex (Pulur massif) in the southern zone (Bayburt-Demirözü) of Eastern Pontides (in Turkish). MSc. Thesis, Karadeniz Tech. Univ., Trabzon.
- Koprivica,D., 1979. Geological correlation in the Hopa-Artvin-Şavşat area. Geocom 1, Min. Res. Explor. Ins. Turkey publication, 379-410.
- Korkmaz,S., and Baki, Z., 1984. Stratigraphy of an area lying to the south of Demirözü (in Turkish). *Bull. Geol. Soc. Turkey*, 5, 107-115.
- Miyashiro,A., 1972. Pressure and temperature conditions and tectonic significance of regional and ocean-floor metamorphism. *Tectonophysics*, 13, 141-159.
- Miyashiro,A., 1973. Metamorphism and metamorphic belts, 492p. George Allen and

*Unwin Ltd., London.*

*Okay, A.I., 1982. Geology of Ağyanis metamorphics and the surrounding rocks (in Turkish). Min. Res. Explor. Ins. Turkey Bull., 99/100, 51-71.*

*Özsayar, T., Gedikoglu, A. and Pelin, S., 1981. Paleontologic indications for the age of pillow-lavas in the area of Artvin (in Turkish). Karadeniz Tech. Univ. Earth Sci. Bull., 1/1, 38-42.*

*Özsayar, T., 1990. Trabzon Pontian gulf (in Turkish). Ahmet Acar Geol. Symp., Adana, Abstracts, 17.*

*Peccerillo, A. and Taylor, S.R., 1975. Geochemistry of Upper Cretaceous volcanic rocks from the Pontic chain, Northern Turkey. Bull. Volc. 39/4, 1-13.*

*Peccerillo, A. and Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of calc-alkaline volcanic rocks from Kastamonu area, Northern Turkey. Contr. Min. Petr., 58, 63-81.*

*Şengör, A.M.C., Yılmaz, Y. and Ketiň, I., 1980. Remnants of pre-Late Jurassic ocean in Northern Turkey. Fragments of a Permian-Triassic Paleo-Tethys. Geol. Soc. Amer. Bull., 91, 599-609.*

*Şengör, A.M.C. and Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey : A plate-tectonic approach. Tectonophysics, 75, 185-241.*

*Tokel, S., 1972. Stratigraphical and volcanic history of Gümüşhane region, NE Turkey. Ph.D. thesis (unpublished), Univ. London.*

*Tokel, S., 1980. Geochemistry of the Neogene volcanism in Eastern Anatolia (in Turkish). 34th Geol. Congress, Turkey, Abstracts, 33.*

*Tokel, S., 1981. Magmatic emplacements in plate tectonics and geochemistry: Examples from Turkey (in Turkish). Yeryuvarı ve İnsan Bull., 6/3-4, 53-65.*

*Tanyolu, E., 1988. Geology of the Eastern part of the Pulur massif (in Turkish). Min. Res. Explor. Ins. Turkey Bull., 108, 1-17.*

*Tanyolu, E., and Çakır, Y., 1991. Geology of the central part of the Pulur massif (in Turkish). Ahmet Acar Geol. Symp., proceedings, 173-182.*

*Yardley, B.W.D., 1990. An introduction to metamorphic petrology, 248p. English Language Book Society (ELBS), Longman, Singapore.*

*Yılmaz, Y. and Tüysüz, O., 1988. An approach to the problem of reconstructing the Mesozoic tectonic units in the Kargı massif and the surroundings (in Turkish). Bull. Turkish Assoc. Petrol. Geol. 1/1, 73-86.*

## **TAVRA VADİSİNİN (SİVAS KUZEYİ) HİDROJEOLİJİSİ VE YERALTISUYU KALİTESİ**

**Fikret KAÇAROĞLU**

*Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Sivas / Türkiye*

**Murat ŞAHİN**

*DSİ XIX. Bölge Müdürlüğü Sivas / Türkiye*

**ÖZET :** İnceleme alanı Sivas'ın 7 km kuzeyinde yer alır ve 85 km<sup>2</sup> su toplama alanına sahiptir. Sivas kenti içme ve kullanma suyunun büyük bir kısmı Tavra vadisindeki yeraltısuyundan sağlanmaktadır.

Tavra havzası ve civarındaki metamorfik ve sedimanter kayaçlardan oluşmuş altı litostratigrafik birim yüzeyleşenir. En yaşlı birim Paleozoyik-Mesozoyik yaşı Karaçayır formasyonudur. Bu formasyon sist, mermer ve kuvarsitten oluşur. Karaçayır formasyonu üzerinde sırayla Eosen yaşı Yıldızeli formasyonu (kireçtaşı, kumtaşı), Orta-Üst Miyosen yaşı Hafik formasyonu (jips, marn), Alt-Orta Pliyosen yaşı Ağcahan formasyonu (konglomera, kumtaşı, marn, kireçtaşı) ve Kuvaterner yaşı traverten ve alüvyon yer alır.

İnceleme alanının yeraltısuyu potansiyeli açısından Ağcahan formasyonunun konglomera, kumtaşı, kireçtaşı seviyeleri, traverten ve alüvyon önem taşır. Tavra vadisindeki sondaj kuyuları Ağcahan formasyonunun konglomera ve kireçtaşındaki yeraltısuyu ile beslenir. Alüvyondaki yeraltısuyu yeraltı drenaj sistemi aracılığı ile toplanmaktadır. Ağcahan formasyonundan Behrampaşa suyu, travertenden Kepenek suyu boşalmaktadır.

İnceleme alanındaki yeraltıları genellikle benzer kimyasal bileşim ve özelliklere sahiptir. Suların bileşimindeki hakim iyonlar Ca, Mg ve HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> tür. Tüm sular kalsiyum bikarbonatlı sulardır. Suların elektriksel iletkenlikleri (EC) 219-562 µS/cm, toplam sertliği 13.6-31.7 FS° arasında değişir. Toplam sertliklerine göre, Behrampaşa suyu, Kepenek suyu ve iki kuyunun (43935 ve 44106) suları "tatlı su" sınıfında, diğer kuyu suları ve yeraltı drenaj sistemi suları ise "sert su" sınıfında yer alır.

## HYDROGEOLOGY AND GROUNDWATER QUALITY OF THE TAVRA VALLEY (NORTH SIVAS)

**ABSTRACT :** *The study area is situated 7 km to the north of Sivas and its drainage area is 85 km<sup>2</sup>. Most of the drinking and domestic water for Sivas is supplied from the groundwater in the Tavra valley.*

*There are six lithostratigraphical units consisting of metamorphic and sedimentary rocks crop out in the Tavra basin and vicinity. The oldest unit of the area is Paleozoic-Mesozoic Karaçayır formation. This formation consists of shist, marble and quartzite. Karaçayır formation is overlain by Eocene Yıldızeli formation (limestone, sandstone), Middle-Upper Miocene Hafik formation (gypsum, marl), Lower-Middle Pliocene Ağcahan formation (conglomerate, sandstone, marl, limestone), Quaternary travertine and alluvium.*

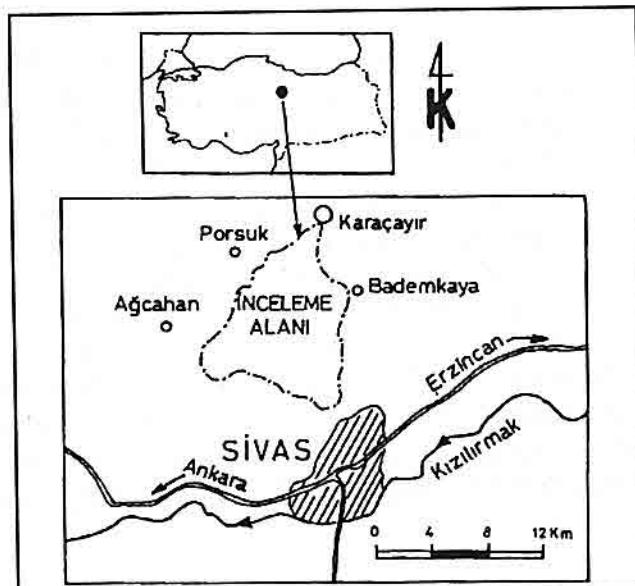
*From the point of groundwater potential of the study area, conglomerate, sandstone and limestone of the Ağcahan formation, travertine and alluvium have importance. The boreholes in Tavra valley are recharged by the groundwater in the conglomerate and limestone of Ağcahan formation. The groundwater in the alluvium is taken by means of underground drainage system. Behrampaşa spring issues from Ağcahan formation and Kepenek spring issues from travertine.*

*The groundwaters in the study area generally have similar chemical composition and properties. The major ions in the waters are Ca, Mg and HCO<sub>3</sub>. All the waters are calcium-bicarbonate type. Electrical conductivity (EC) of the groundwaters range between 219-562 µS/cm, and total hardness values are between 13.6-31.7 FH°. According to the total hardness values the waters of Behrampaşa spring, Kepenek spring and two boreholes (43935 and 44106) are in "fresh water" class, the other borehole waters and underground drainage system water are in "hard water" class.*

### 1.GİRİŞ

İnceleme alanı, Sivas yerleşim alanının 7 km kuzeyinde 1/100.000 ölçekli Sivas i37 ve i38 paftalarında yer alır (Şekil 1). Tavra deresi tarafından drene edilen Tavra havzası 85 km<sup>2</sup> lik yağış alanına sahiptir (Şekil 2).

Sivas yarıkurak karasal iklime sahiptir. Kışları soğuk ve uzun sürer, yazları kısa ve kurak geçer. Gece ve gündüz arasındaki sıcaklık farkı yüksektir. Kış ayları boyunca ortalama sıcaklık -0 °C nin altındadır. Sivas meteoroloji istasyonu verilerine göre (1930-1991) yıllık ortalama sıcaklık 8.6 °C, yıllık ortalama yağış 428 mm' dir. Aylık ortalama sıcaklık ve yağış değerleri kullanılarak, Thornthwaite yöntemi ile buharlaşma terleme değerleri hesaplanmış ve nem bilançosu oluşturulmuştur.



Şekil 1. İnceleme alanı bulduru haritası.

Sivas kenti su ihtiyacının büyük bir kısmı (% 70-80 oranında) Tavra vadisindeki yeraltı drenaj sistemi ile toplanan ve vadideki sondaj kuyularından çekilen sulardan karşılanmaktadır. Bu su kaynaklarından sağlanan ortalama 700-800 l/s su Sivas'a verilmektedir. Ayrıca "tatlısu kaynakları" olarak nitelendirilen Behrampaşa ve Kepenek kaynakları da içme suyu sağlamada kullanılmaktadır.

Çizelge 1. Sivas meteoroloji istasyonu nem bilançosu hesaplamaları.

Aylar	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	Yıllık
Ort.yağış (mm)	43.7	41.8	43.4	55.2	59.5	33.0	7.0	5.2	16.5	32.0	44.0	47.5	428.0
Ort.sıcaklık(°C)	-3.7	-2.6	1.6	8.5	13.1	16.6	19.5	19.6	15.8	10.5	4.4	0.9	8.6
Sıcaklıkindisi	0	0	0.17	2.23	4.30	6.15	7.83	7.91	5.69	3.07	0.81	0.80	38.24
Pot.buharlaşma-terleme, Etp (mm)	0	0	5.9	38.5	62.1	80.6	96.1	96.8	76.1	48.6	18.5	0.4	523.5
Enlem düzeltme katsayı (39.5%)	0.85	0.84	1.03	1.11	1.23	1.24	1.26	1.18	1.04	0.96	0.84	0.82	
Düzeltilmiş Etp (mm)	0	0	6.1	42.2	76.4	99.4	121.1	114.2	79.2	46.6	15.5	0.3	602.0
Faydalı su yedeği (mm)	100.0	100.0	100.0	100.0	83.1	16.3	0	0	0	0	28.5	75.7	
Gerçek buharlaşma-terleme, Etg (mm)	0	0	6.1	42.2	76.4	99.4	23.3	5.1	16.5	32.0	15.5	0.3	317.0
Su fazlası (mm)	43.0	41.8	37.3	12.5	0	0	0	0	0	0	0	0	134.6
Su noksanı (mm)	0	0	0	0	0	0	97.8	109.1	62.7	14.7	0	0	284.3

Sivas kentine Tavra vadisinden sağlanan suyu artırmak amacıyla DSİ XIX. Bölge Müdürlüğü tarafından Mayıs-Ekim 1992 tarihleri arasında çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda daha önce inşa edilmiş olan alüvyondaki yeraltı drenaj sistemine ek olarak yeni drenaj sistemi inşa edilmiş ve 5 adet su sondajı açılmıştır.

Bu incelemenin amacı eski çalışmaları ve DSİ tarafından Tavra vadisinde yapılan son çalışmalar gözönünde tutularak Tavra vadisinin hidrojeolojik özelliklerinin, su potansiyelinin, su kimyası ve su kalitesinin ortaya konmasıdır.

İnceleme alanı ve civarında önceki yıllarda jeoloji ve hidrojeoloji çalışmaları yapılmıştır. Jeoloji amaçlı ilk çalışma Stchepinsky (1939) tarafından gerçekleştirilmiştir. İzleyen jeoloji çalışmaları Sungurlu ve Soytürk (1970), Kurtman (1961, 1973), Yılmaz (1980, 1981), Ceyhan (1987), Özer (1988), Aydoğan ve dig. (1991), Özdemir (1992) tarafından gerçekleştirilmiştir. Hidrojeoloji konulu çalışmalar ise Gökalp (1972), DSİ (1985, 1989, 1992) ve SUTES (1987) tarafından yapılmıştır.

## **2. JEOLOJİ**

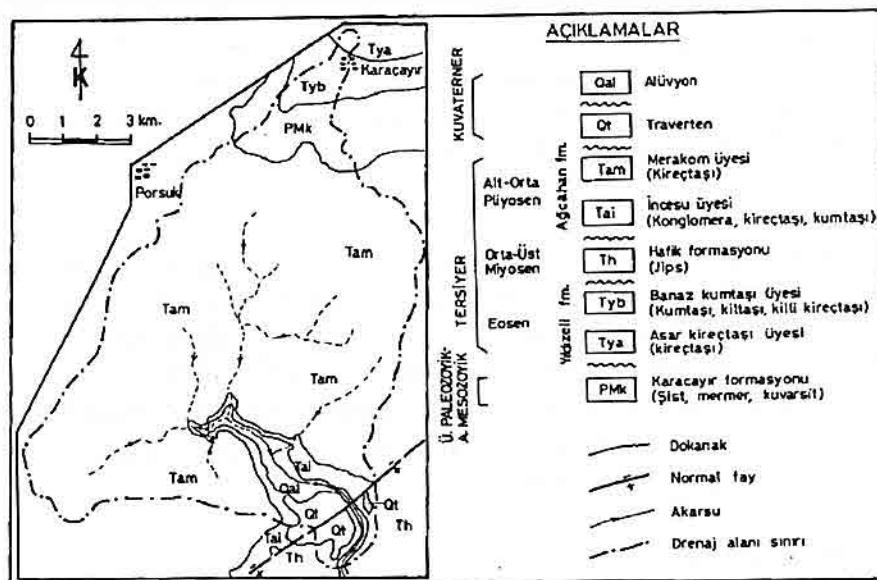
İnceleme alanı civarında yapılmış olan önceki jeoloji çalışmalarından da yararlanılarak Tavra havzasının jeoloji haritası (Şekil 2) hazırlanmıştır. İnceleme alanında metamorfik ve sedimanter kayaçlardan oluşmuş 6 lithostratigrafik birim vardır (Şekil 2). En alta Paleozoyik-Mesozoyik yaşı Karaçayır formasyonu bulunur. Bunun üzerinde sırayla Yıldızeli, Hafik ve Ağcahan formasyonları yer almıştır. En genç birimler Kuvaterner yaşı traverten ve alüvyondur.

### **2.1 Karaçayır Formasyonu**

Tavra havzasının kuzey kesiminde yüzeylenen Karaçayır formasyonu, alacalı (gri, beyaz, kahve) renkli, orta-kalın ve belirgin yapraklı kalkşist, kuvars-epidot-albit şist, mermer ve kuvarsitlerden oluşmuştur. Mermerler gri-beyaz renkli, az çatlaklı, masif görünümündedir. Kuvarsitler taze yüzeyi açık gri alacalı, genellikle tabakasız, yer yer tabakalı, oldukça serttir. Birim, Yılmaz (1980, 1981) tarafından adlandırılmıştır. Formasyon düşük dereceli metamorfizma koşullarında başkalaşım geçirmiştir. Kalınlığı 800 m dolayındadır (Aktımur, 1988). Birimin yaşı Yılmaz (1980, 1981) tarafından Paleozoyik (Permien) olarak kabul edilmiştir. Aktımur (1988) ise birimin yaşı Işt Paleozoyik-Alt Mesozoyik olarak vermektedir.

### **2.2 Yıldızeli Formasyonu**

Formasyon Yıldızeli dolayında oldukça yaygın ve tüm nitelikleri ile görülebildiğinden Yılmaz (1980) tarafından Yıldızeli formasyonu olarak adlandırılmıştır. Yılmaz (1980) tarafından 6 üyeye ayrılmış olan formasyonun Asar kireçtaşı ve Banaz kumtaşı üyeleri inceleme alanının kuzeyinde Karaçayır civarında yüzeylenmektedir.



Şekil 2. Tavra havzası (Sivas) jeoloji haritası.

### 2.2.1 Asar Kireçtaşısı Üyesi

Kireçtaşından oluşan bir birimdir. Kireçtaşısı gri sarımsı, tabakasız, yer yer orta-kalın tabakalı, bol ve düzensiz kıraklı, kristalizedir. Birim Karaçayır formasyonu üzerine aksal uyumsuzlukla gelmektedir. Asar kireçtaşının kalınlığı 75 m kadardır. Bol miktarda fosil içeren bu kireçtaşının yaşı Eosen (Lütesyen) olarak saptanmıştır (Yılmaz, 1980).

### 2.2.2 Banaz Kumtaşı Üyesi

Banaz kumtaşı üyesi, gri, sarımsı, yer yer yeşilimsi, ince tabakalı yer yer laminalı, çok kıvrımlanmıştır. Egemen litoloji kumtaşı olmakla birlikte, yer yer kiltaşı ve killi kireçtaşları arakatkıları görülür. Birim Asar kireçtaşısı üzerinde uyumlu olarak bulunmaktadır. Kalınlığı 60 m dolayındadır. Banaz kumtaşının yaşı Eosen (Lütesyen) dir (Yılmaz, 1980).

### 2.3 Hafik Formasyonu

Hafik formasyonu ilk kez Kurtman (1973) tarafından tanımlanmıştır. Birim inceleme alanının güneydoğu kesimlerinde yüzeylenmektedir. Formasyon bu kesimde beyaz-krem renkli jips ve marn ardalanmasından oluşmuştur. Birim tabanda yeşilimsi

marnlarla başlar, ince jips ve marn tabakalarıyla devam eder. Üste doğru ise jips tabakaları kalınlaşır, marnlı seviyelerin kalınlığı azalır ve masif bir görünüm kazanır. Jipsler nodüler yapıda olup, nodüller 0.5-20 cm boyutunda ve yarı yuvarlaktır (Özer, 1988; Özdemir, 1992). Jipsler çok kırıklı, çatlaklı yapıdadır, yer yer küçük kıvrımlar içerir. Birimin kalınlığı inceleme alanı dolaylarında 200 m kadardır.

Hafik formasyonu lagüner ortamda çökelmıştır. Formasyonda saptanan fosillere göre yaşı Orta-Üst Miyosen' dir (Aktimur, 1988).

#### **2.4 Ağcahan Formasyonu**

Ağcahan formasyonu, alt seviyelerinde konglomera, kumtaşı, marnlardan, üst seviyelere doğru ise kumlu kireçtaş-kireçtaş seviyelerinden oluşur. İlk kez Sungurlu ve Soytürk (1970) tarafından adlandırılmıştır. Formasyon Tavra vadisinin doğu ve batısında geniş yayılıma sahiptir. Ağcahan formasyonu Özer (1988) tarafından İncesu ve Merakem üyeleri olmak üzere iki üyesi ayrılmıştır. Formasyon Hafik formasyonu üzerine uyumsuz olarak oturmaktadır. Birimin yaşı bulunan fosillere göre Alt-Orta Pliyosen olarak saptanmıştır (Özer, 1988).

##### **2.4.1 İncesu Üyesi**

İncesu üyesi, genelde konglomera, kumtaşı, killi kumlu kireçtaşından oluşur. Konglomeralar kötü boyanmalı, karbonat çimentolu, sarı-boz renkli, yatay veya yataya yakın konumludur. Çakıllar kuvars, çört, kireçtaş, volkanik-mağmatik kayaç parçalarından oluşur. Tabaka kalınlığı 0.5-2 m arasında değişir. Çapraz tabakalanmalar gözlenir (Özer, 1988). Konglomeralar üzerinde koyu kırmızı renkte kumlu marn, kumlu kireçtaş ve gri-boz renkli çakıllı düzeyler içeren, orta iri taneli yer yer çapraz tabakalı, gevşek karbonat çimentolu kumtaşları yer almaktadır. İncesu üyesinin kalınlığı 185 m. dolayındadır. İye, Hafik formasyonu üzerine uyumsuz olarak oturmaktadır (Özer, 1988).

##### **2.4.2 Merakom Üyesi**

Merakom üyesinin alt düzeyleri beyaz-krem renkli, sert sıkı dokulu, kumlu kireçtaş ile başlar, bunun üzerinde kalın tabakalı (0.5-2 m) mikritik kireçtaşları bulunur. Daha üstte ise algal mikrosparitik kireçtaş ve pisolitli kireçtaşları gözlenir. Birim İncesu üyesi üzerinde uyumlu olarak yer alır. Merakom üyesinin yörede ortalama kalınlığı 100 m ye ulaşır. Kireçtaş yoğun çatlaklı ve gözeneklidir. Suların aşındırma ve çözücü etkisi ile oluşmuş karstik boşluklar görülür (Özer, 1988; Özdemir, 1992). Kireçtaşları arasında yer yer bant şeklinde kumtaşı ve beyaz renkli marnlara rastlanır. Merakom üyesi üzerinde yer yer tarım yapılabilen toprak tabakası olmuştur.

## 2.5 Traverten

Inceleme alanının güney kesiminde yüzeylenir. Traverten, beyaz renkli, gözenekli, gözenek yüzeyleri bol kalsit ve daha az aragonit kristalleri ile kaplı, bol çatlaklı ve sparit dokuludur. Genelde orta kalın tabakalı, yer yer masif yüzeylenmeli sahiptir. Bazı kesimlerde limonitleşmeler ve mangandan dolayı siyaha boyanmalar gözlenmektedir. Birimin kalınlığı 50 m ye ulaşmaktadır. Paşabahçe mesire yeri kuzeybatısındaki tepelerde fosil sıcak su boşalım ağızlarına benzer yapılar gözlenmektedir. Bundan dolayı bu traverten oluşumunun eski sıcak su çıkışları ile bağlantılı olabileceği düşünülebilir. Traverten, diğer birimler üzerinde uyumsuz olarak bulunmaktadır.

## 2.6 Alüvyon

Inceleme alanında Tavra vadisi boyunca bir şerit halinde uzanan yöredeki diğer birimlerden türemiş malzemenin oluşturduğu alüvyon yer alır. Alüvyon pekişmemiş kil, silt, kum ve çakıl karışımılarından oluşmuştur. Yer yer çapraz tabakalanmalara rastlanmaktadır. Kalınlığı bazı kesimlerde 20-25 m ye ulaşır. Tavra vadisinde yapılan sondajlarda alüvyon içinde turba seviyelerine rastlanmıştır. Tavra vadisinde alüvyonun genişliğinin 700 m ye kadar ulaşığı görülür. Vadide yayılmışın fazla olduğu kesimlerde en üstte toprak tabakası oluşmuştur. Bu kesimlerde tarım yapılmaktadır.

## 3. HİDROJEOLOJİ

### 3.1 Birimlerin Hidrojeolojik Özellikleri

Jeoloji bölümünde litolojik özellikleri verilmiş olan litostratigrafik birimler, hidrojeolojik özellikleri ve davranışları açısından farklılıklar gösterirler. Burada kayaçların hidrojeolojik özellikleri kısaca açıklanacaktır.

Stratigrafik istifte, en alta bulunan Karaçayır formasyonuna (PMk) ait şist, mermer ve kuvarsitler inceleme alanının kuzey kesiminde yüzeylenir. Havza sınırları içindeki alanı 4.5 km<sup>2</sup> kadardır. Bu birime ait kayaçlar çatlaklarında az miktarda yeraltısu taşırlar. Karaçayır civarında bu birimden çıkan düşük debili (0.1 l/s civarında) birkaç kaynak vardır. Bu birime ait kayaçların inceleme alanının yeraltısu potansiyeline önemli bir katkısı yoktur.

Yıldızeli formasyonunun Asar kireçtaşı (Tya) ve Banaz kumtaşı (Tyb) üyeleri inceleme alanının kuzey kesiminde Karaçayır dolayında yüzeylenir. Havza sınırları içindeki alanı 4 km<sup>2</sup> kadardır. Bu kayaçlar kırık ve çatlaklarında az miktarda yeraltısu bulundurur. Inceleme alanının yeraltısu potansiyeli açısından önem taşımazlar. Karaçayır civarında kireçtaşlarından boşalan 1 l/s den düşük debili birkaç kaynağı rastlanmıştır.

Hafif formasyonuna (Th) ait jipsler inceleme alanının güney kesiminde birkaç km<sup>2</sup> alanda yüzeylenir. Jipsler yeraltısu açısından önemli değildir.

Ağcahan formasyonunun İncesu üyesi (Tai) Tavra vadisinin doğu ve batısında yüzeylenir. Konglomera, kumtaşı ve kireçtaşlarından oluşan birim yeraltısu depolanması ve sağlanması açısından önemlidir. DSİ tarafından Tavra vadisinde açılan sondaj kuyularında yeraltısu bu ümeye ait konglomera ve kireçtaş seviyelerinden alınmaktadır. İncesu üyesini oluşturan kayaçlar, akifer tipi olarak serbest akifer özelliklerini taşımaktadır.

Ağcahan formasyonu Merakom üyesi (Tam), Tavra vadisinin doğu, kuzey ve batısında inceleme alanının çok büyük bir kesimini kaplar. Üye kireçtaşlarından oluşur. Kireçtaşları bol çatlaklı, yoğun porozitelidir. Yer yer karstik boşluklar oluşmuştur. Bu kireçtaşları iyi akifer oluşturabilecek özelliklere sahip olması ve geniş yayılıma sahip olması nedeni ile inceleme alanının yeraltısu potansiyeli açısından önemlidir. Merakom üyesi kireçtaş akiferi serbest akifer karakterindedir. Birim alttaki İncesu üyesine ait kayaçlardaki yeraltısunun beslenimine önemli miktarda katkıda bulunur.

Inceleme alanının güney kesiminde yaklaşık  $5 \text{ km}^2$  alanda yüzeyleyen traverten rejimli, gözenekli, bol çatlaklıdır. Su taşıyabilecek yapıya sahip olmasına rağmen, yayılımı sınırlı olduğundan inceleme alanının su potansiyeli açısından fazla önem taşımaz. Bununla birlikte, travertenlerden boşalan bazı kaynaklar bulunmaktadır. Bunların en önemli inceleme alanının güney kesimindeki Kepenek suyuudur.

Alüvyonlar Tavra deresi vadisi boyunca uzanır. Diğer birimlerden türemiş kum, silt, kum, çakıllardan oluşur. Çalışma alanında yeraltısu depolama ve sağlanması açısından en önemli birim alüvyondur. Tavra vadisi alüvyonlarının hidrojeolojik özellikleri bu birimin serbest akifer tipinde bir akifer oluşturduğunu göstermektedir. Sivas şehrine su sağlamada kullanılan Tavra vadisi yeraltı drenaj şebekesi alüvyondaki yeraltısunu toplamaktadır.

### **3.2 Su Noktaları**

#### **3.2.1 Akarsular**

Inceleme alanı Tavra deresi ve kolları tarafından drene edilir. Tavra deresi alanın kuzeyinde Karaçayır deresi ile başlar, güneye indikçe yeni kollarla birleşir. En önemli iki kolu batıdan katılan Ayı deresi ile doğudan katılan Sağırın deresidir. Tavra deresi, vadi alüvyonu kesiminde devamlı akışa sahiptir. Bu akarsuya katılan diğer yan kollar mevsimlik akarsu özelliğindedir. Alüvyon kesimindeki akım Sivas'ın su ihtiyacını karşılamak üzere inşa edilmiş olan yeraltı drenaj şebekesi aracılığı ile toplanmaktadır (Şekil 3).

#### **3.2.2 Kaynaklar**

Inceleme alanında Tavra vadisi alüvyonundan, İncesu üyesi kumtaşı ve konglomeratlarından ve travertenlerden boşalan kaynaklar mevcuttur. Alüvyondaki debileri 3-10 l/s arasında değişen kaynaklar yeraltı drenaj sistemine bağlanmıştır. En

önemli iki kaynak, Sivas halkın "tatlı su" olarak nitelendiği Behrampaşa suyu ve Kepenek suyu kaynaklarıdır (Şekil 3).

Behrampaşa suyu, Paşabahçe mesire yerinin kuzeyinde Tavra vadisinin doğu yamacında bulunmaktadır. 1400 m kotlarındaki dört adet kaynak kapte edilmiştir. Kaynakların suları  $5 \text{ m}^3$  lük toplama odasında biriktirilmektedir. Ortalama debisi  $25 \text{ l/s}$  civarındadır. Behrampaşa suyunu oluşturan kaynaklar İncesu üyesinin konglomera ve kumtaşlarından boşalmaktadır. Behrampaşa suyunun %70' i kent içindeki 85 adet sokak çeşmesini beslemekte, %30'u ise Demiryolları (DDY) fabrikası tarafından kullanılmaktadır.

Kepenek suyu Paşabahçe mesire yerinin güneyinde Tavra deresi batı yamacında bulunmaktadır. Kaynak travertenlerde bir kaynak alanından boşalmaktadır. Birkaç noktadan boşalan kaynak kapte edilmiştir. Debisi  $7-8 \text{ l/s}$  kadardır. Kaynak suyu  $50 \text{ m}^3$  lük bir depoda toplanmakta ve şehir içindeki 35 adet sokak çeşmesine verilmektedir.

### **3.2.3 Tavra Vadisi Yeraltı Drenaj Sistemi**

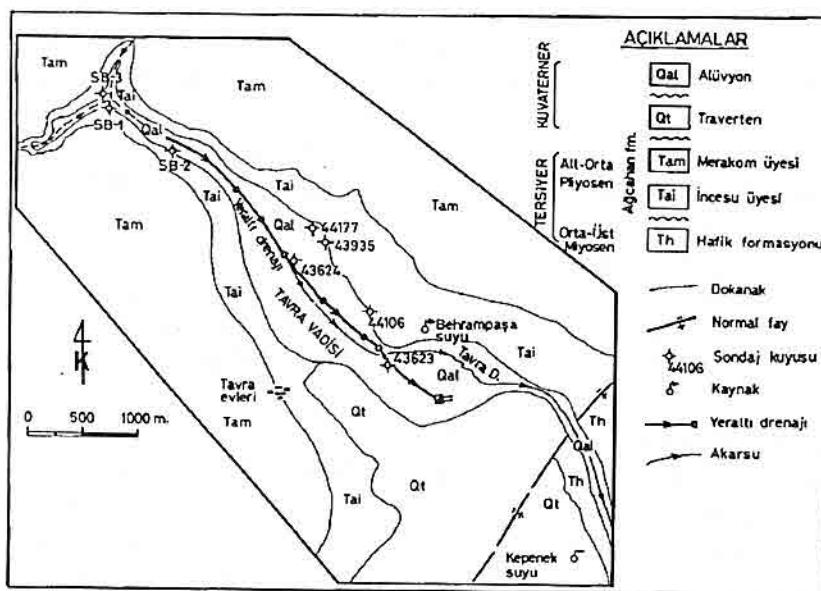
Tavra vadisinde dere yatağı içersinde debileri  $3-10 \text{ l/s}$  arasında değişen kaynak çıkışları vardır. Ayrıca vadi yamacı ile alüvyonun kesişme yerlerinde de kaynak çıkışları bulunmaktadır. Yüzeye çıkan bu kaynak sularını ve alüvyondaki depolanan diğer yeraltısularını verimli şekilde toplayıp Sivas'ın su ihtiyacını karşılamak amacıyla yeraltı drenaj sistemi oluşturulmuştur (Şekil 3). Tavra deresi alüvyonunda 1936 yılında inşa edilen ilk yeraltı drenaj kanalları sağ ve sol sahilde yamaç-alüvyon kontağında açılmıştır. Bu kanallar taş duvarlarla yapılmış, üzerleri taş kapakla kapatılmış olup, derinliği 110 cm, genişliği 50 cm dir. Uzunlukları 2000-2500 m olan bu iki kanal Tavra çayı mevkisinde toplama galerisine bağlanmaktadır (DSİ, 1989; Çiner, 1993).

1964 yılında Tavra vadisi sol sahilinde ek yeraltı drenaj kanalları inşa edilmiştir. Bu kanallarda 300 mm çaplı büzler kullanılmış ve 2 m derinlige inilmiştir. Sonraki yıllarda su sıkıntısının ortaya çıkması nedeniyle Sivas Belediyesi tarafından sağ sahilde 1200 m uzunluğunda yeni bir yeraltı drenaj kanalı yapılmıştır (DSİ, 1989; Çiner, 1993).

Sivas'ın acil ek içme suyu ihtiyacını karşılamak amacıyla Tavra vadisinde en son 1992 yılında DSİ XIX. Bölge Müdürlüğü tarafından beton delikli büzler kullanılarak ek drenaj sistemi inşa edilmiştir. Bütün drenaj kanalları ile toplanan yeraltısuları 2500 m uzunluğundaki toplama galerisi ile toplama odasına ve buradan da Paşabahçe mesire yerindeki depoya iletilmektedir.

### **3.2.4 Sondaj Kuyuları**

Tavra vadisi alüvyonunda, Sivas'ın içme suyu ihtiyacının bir bölümünü karşılamak amacıyla Sivas Belediyesi adına DSİ tarafından 1992 yılında 5 adet, özel sondaj şirketi tarafından 1993 yılında 3 adet olmak üzere 8 adet sondaj kuyusu açılmıştır. DSİ tarafından açılan kuyuların 4 tanesi verimli çıkış olup, kuyu donanımı ve pompa



Şekil 3. Tavra vadisi su noktaları haritası.

montajı yapılmıştır. Kuyularla ilgili bilgiler Çizelge 2' de verilmiştir. DSİ tarafından açılan kuyuların litolojik logları Şekil 4' de verilmiştir. Bu kuyuların derinlikleri 40-72 m arasında değişmektedir. Kuyuların en üstte 10-15 m lik kısmında alüvyona ait seviyeler kesilmiştir. Bunun altında kalınlığı 20-40 m arasında değişen kireçtaşı geçilmiştir. Kilitası ve konglomera seviyelerinin içinde kuyular son bulmaktadır. Kuyu filtreleri kireçtaşı ve konglomera seviyelerine yerleştirilmiştir. Kuyular 17"1/2 çapında açılmış, 10"3/4 kapaklı boru ve filtre kullanılarak donatılmıştır.

#### Çizelge 2. Tavra vadisinde açılan sondaj kuyularına ait bilgiler

Kuyu no	Derinlik(m)	Debi(l/s)	Ölçüm tarihi	Statik seviye(m)	Dinamik seviye (m)	Transmisivite (m <sup>3</sup> /g/m)
43623	62	20	15.5.1992	24.82	40.82	129
43624	62	14	28.5.1992	2.35	34.57	115
43935	40	15	6.6.1992	7.60	11.74	807
44106	72	5	29.7.1992	4.75	13.81	
44177	54	50	29.7.1992	4.32	8.35	740
SB-1	60	20	1993			
SB-1	60	20	1993			
SB-3	60	20	1993			

#### 4. SU KİMYASI VE KALİTESİ

Tavra vadisindeki kuyu, kaynak ve yeraltı drenaj sistemine ait suların kimyası ve kalitesi su noktalarından alınan örneklerde yapılan su analizleri kullanılarak açıklanmıştır. Su analiz sonuçları Çizelge 3' de verilmiştir.

Su analiz sonuçları çeşitli diyagramlar ve sınıflama sistemleri kullanılarak sınıflanmış ve ayrıca içmesuyu standartları açısından değerlendirilmiştir.

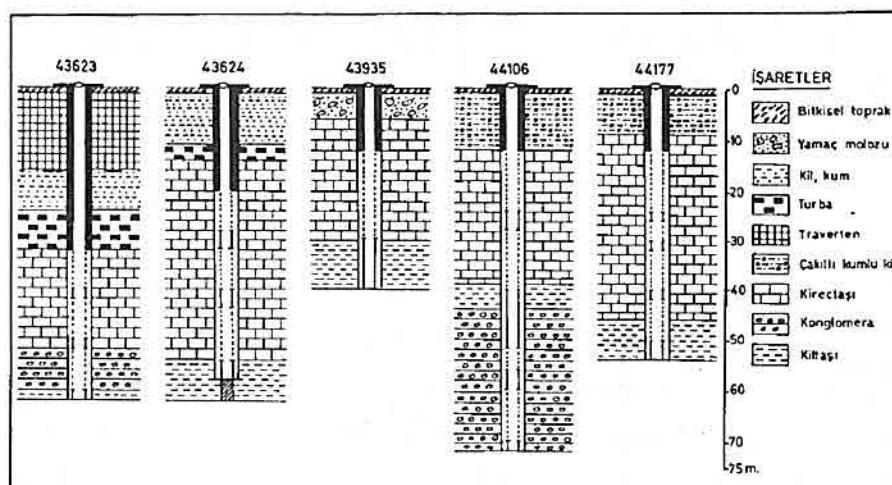
**Çizelge 3.** Tavra vadisi sularının kimyasal analiz sonuçları.

SUYUN ADI	T (°C)°	pH	EC (µS/cm)	Na++ mg/l	K+ mg/l	Ca++ mg/l	CO <sub>3</sub> = mg/l	HCO <sub>3</sub> = mg/l	Cl- mg/l	SO <sub>4</sub> = mg/l
43624 nolu SK.		6.9	542	9.9	0.80	67	0	250	6.4	5.8
43935 nolu SK.		7	318	2.5	0.40	56	0	150	4.3	1.00
44106 nolu SK.		7.4	332	5.00	1.60	48	0	155	3.9	4.8
44177 nolu SK.		7.4	481	1.2	0.80	72.5	0	227	8.5	2.9
<u>Yeraltı drenaj sebekesi</u>	12	7.4	562	6.4	0.82	107.8	0	336.4	14.2	6.5
Behrampaşa suyu	10	7.8	359	2.90	0.47	60.8	0	188.2	6.4	3.4
Kepenek suyu	10	8.2	219	3.9	0.43	46	5.4	113.8	5.7	10.1

Top. kat. mg/l	Top. any. mg/l	Top. çöz. iyon mg/l	Sertlik ° F.S.°	NH <sub>3</sub> mg/l	NO <sub>2</sub> mg/l	NO <sub>3</sub> mg/l	Organik madde mg/l O <sub>2</sub>	PO <sub>4</sub> mg/l
94.7	262.2	356.9	23.5	0.0	0.0		0.56	
61.3	155.3	216.6	15	0.062	0.006		0.40	
61.9	163.7	225.6	15	0.21	0.011		2.0	
89.1	238.4	327.5	24	0.21	0.007		0.40	
127	357	484	31.70	0.028	0.001	1.5	0.73	0.037
69.9	198	267.9	19.68	0.035	0.003	2.7	0.78	0.027
55.5	129.6	185.1	13.59	0.007	0.001	3.0	0.75	0.023

#### 4.1 Su Analizlerinin Genel Değerlendirilmesi

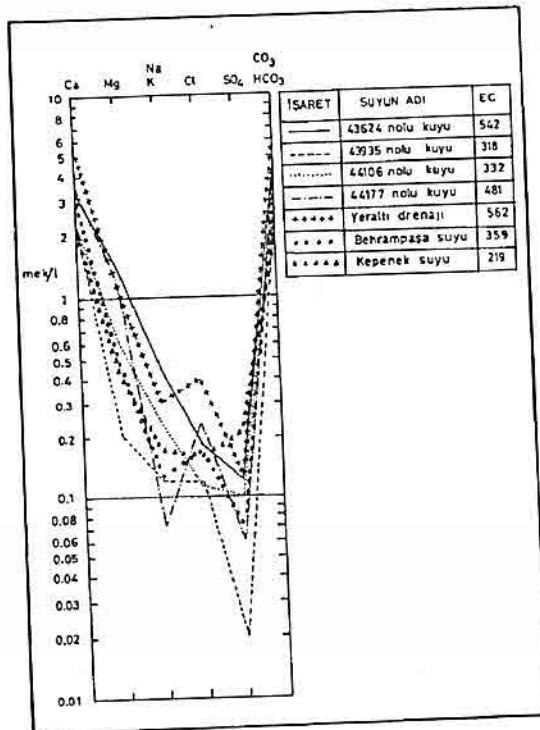
İnceleme alanındaki yeraltısularının elektriksel iletkenlik (EC) değerleri 219-562  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , sertlikleri 13.6-31.7  $\text{FS}^0$  arasında değişir. Toplam sertliklerine göre ( $\text{FS}^0$ ) Behrampaşa suyu, Kepenek suyu 43935 ve 44106 nolu sondaj kuyusu suları "tatlı su" sınıfında; drenaj sistemi suyu, 43624 ve 44177 nolu sondaj kuyusu suları "sert su" sınıfında yer alır. Bu sınıflamada Erguvanlı ve Yüzer (1973) tarafından verilen sınıflama kullanılmıştır. Şebeke suyu ile kuyu suları ve kaynak suları yarı logaritmik



Şekil 4. Tavra vadisinde DSİ tarafından açılan kuyuların litolojik logları ve donanımları

diyagramda karşılaştırmıştır (Şekil 5). Diyagamlarda görüldüğü gibi iyonları birleştiren doğrular genelde birbirine paralel gidişli olup, sular benzer kimyasal bileşim ve özelliklere sahiptirler. İnceleme alanındaki yeraltısuları genelde benzer kimyasal bileşim ve özelliklere sahiptir. Suların bileşimindeki hakim iyonlar Ca, Mg ve  $\text{HCO}_3^-$  tır. Piper diyagramı (Hem, 1985) kullanılarak yapılan sınıflamaya göre tüm sular kalsiyum bikarbonatlı tipte sulardır (Şekil 6).

İncelenen suların kimyasal analiz sonuçları dairesel diyagamlar halinde harita üzerinde gösterilerek iyonların farklı noktalardaki değişimleri karşılaştırmıştır (Şekil 7). Bu, tüm suları iyon zenginliği ve yüzdeleri açısından birbirleri ile karşılaştırma olanağı sağlamaktadır. Burada iyon yüzdelerinin benzer dağılımlar gösterdiği görülmektedir. Sularda en fazla bulunan iyonlar Ca, Mg ve  $\text{HCO}_3^-$  olup, sular kalsiyum bikarbonatlı ve magnezyum bikarbonatlı sulardır.



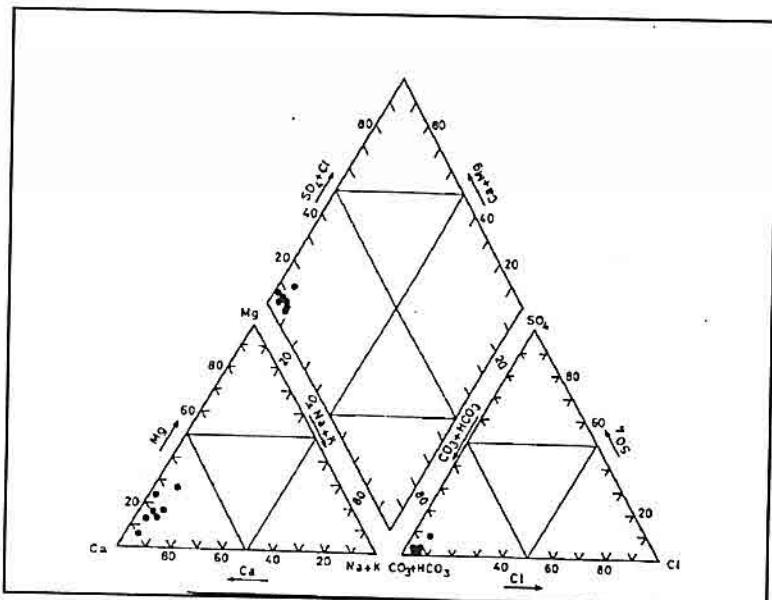
**Şekil 5.** İnceleme alanı sularının Schoeller'in yarı logaritmik diyagramında karşılaştırılması.

Sulama suyu kriterleri açısından incelenen sular ABD Tuzluluk Laboratuvarı Diyagramı kullanılarak sınıflanmıştır (Şekil 8). Bu diyagrama göre Kepenek suyu C<sub>1</sub>-S<sub>1</sub> sınıfında, diğer sular ise C<sub>2</sub>-S<sub>1</sub> sınıfındadır. C<sub>1</sub>-S<sub>1</sub> sınıfında yer alan sular az tuzlu, düşük sodyumlu sular olup, her türlü toprakta tuzluluk ve sodyum tehlikesi yaratmadan kullanılabilir. C<sub>2</sub>-S<sub>1</sub> sınıfındaki sular ise orta derecede tuzlu, düşük sodyumlu sular olup, tuza karşı hassa bitkiler dışında her türlü bitki için kullanılabilir (Kızılıkaya, 1983).

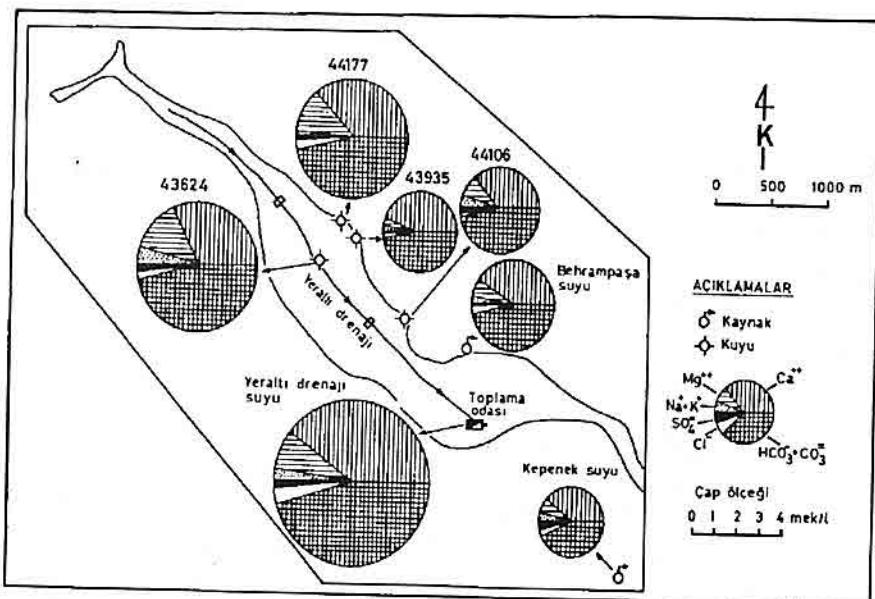
#### 4.1 Su Analizlerinin İçmesuyu Açısından Değerlendirilmesi

İncelemesi yapılan yeraltı sularının içme suyu açısından değerlendirilmesi, TSE (1986) İçmesuyu Standartları (TS 266) ve Çevre Müsteşarlığının (1988) "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" ndeki Yeraltısu Kalite Kriterlerine göre yapılmıştır.

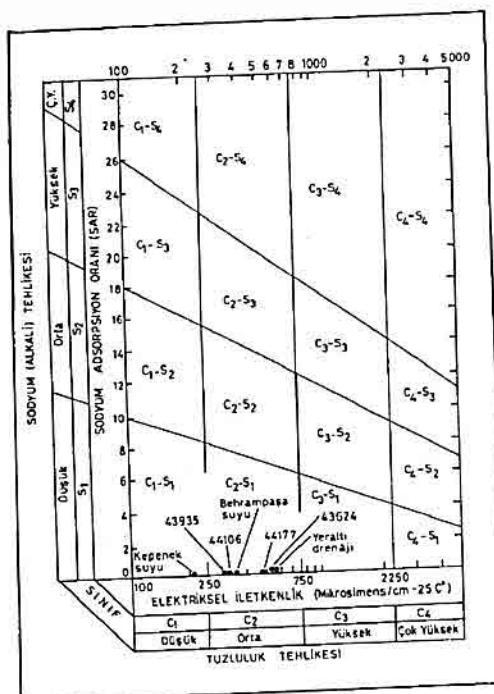
Tavra vadisi yeraltı sularının kimyası ve kalitesi genelde (amonyak ve nitrit iyonları dışında) TSE' nin içmesuyu standartlarına uygundur. Yalnız üç sondaj kuyusunun suları drenaj şebekesi suyu, Behrampaşa suyu ve Kepenek suyunda düşük miktarda amonyak



Şekil 6. İnceleme alanı sularının Piper diyagramında sınıflanması.



Şekil 7. Tavra vadisi sularının dairesel diyagramlarla gösterimi.



Şekil 8. Inceleme alanı sularının sulama suyu sınıflaması.

Tavra vadisinde incelenmiş olan su noktalarının bulunduğu kesimlerde tarım yapılmakta, doğal ve yapay gübreler kullanılmakta ve buradan ayrıca otlak olarak yararlanılmaktadır. Sularda saptanan  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NO}_2$  nin bu nedenlere bağlı olarak ortaya çıktıgı düşünülmektedir. Tavra vadisinde açılmış olan sondaj kuyularının iki tanesinde alüvyon içinde turba seviyeleri kesilmiştir. Bu seviyelerin kesilmiş olması alüvyon içinde organik maddelerce zengin bazı seviyelerin varlığını gösterir. Turbanın ortalama kimyasal bileşiminde %2 oranında azot (N) bulunur (Nakoman, 1971). Alüvyondaki yeraltısularında  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  gibi azot bileşiklerinin bulunmasında, turba seviyelerinin varlığının veya bazı seviyelerin organik maddelerce zenginleşmiş olmasının da etkili olduğu düşünülmektedir.  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NO}_2$  iyonlarının suda bulunması aktif biyolojik süreçlerin varlığına ve taze kirlenmeye işaret eder.  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NO}_2$ , azotlu organik bileşiklerle  $\text{NO}_3$  arasında geçiş formlarıdır (Mc Neely ve diğ., 1979).

Çevre Müsteşarlığının (1988) Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (Madde 12) yeraltısuları kalite kriterlerine göre üç sınıfa ayrılmıştır. Bunlar;

*Sınıf YAS I:* Yüksek kaliteli yeraltısuları

*Sınıf YAS II:* Orta kaliteli yeraltısuları

*Sınıf YAS III:* Düşük kaliteli yeraltısularıdır.

Tavra vadisinde incelenmiş olan bütün yeraltısularının tümü "Yüksek kaliteli yeraltısuları" (Sınıf YAS I) sınıfında yer almaktadır. İlgili yönetmeliğe göre Sınıf YAS I yeraltısuları, içmesuyu olarak ve gıda sanayinde kullanılabilen yeraltısularıdır. Bu sınıfa giren yeraltısuları diğer her türlü kullanma amacına uygundur. Gerekçiğinde uygun bir dezenfeksiyon işleminden sonra içme suyu olarak kullanılabilirler.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada aşağıda belirtilen sonuçlara varılmıştır:

1. İnceleme alanında yeraltısuyu depolama ve sağlama açısından önem taşıyan birimler alüvyon ve Ağcahan formasyonunun kireçtaşı, konglomera ve kumtaş seviyeleri ve travertendir. Diğer birimlerin yayılımları sınırlı olduğundan inceleme alanının yeraltısuyu potansiyeline önemli katkıları yoktur.
2. Tavra vadisindeki sondaj kuyuları, Ağcahan formasyonuna ait konglomera ve kireçtaşları bünyesinde yer alan yeraltısuyu tarafından beslenmektedir. Alüvyondaki yeraltısuyu, vadi tabanına tesis edilmiş bulunan yeraltı drenaj sistemi ile toplanmaktadır.
3. Tavra vadisi yeraltısuları, sertlikleri 13.6-31.7 FS° arasında değişen "tatlı su" veya "sert su" sınıflarında yer alan sulardır. Bu sular, kimyasal bileşim açısından "kalsiyum bikarbonatlı sular" sınıflına girmektedir.
4. İncelenen sular genelde TSE'nin (1986) İçmesuyu Standartlarına uygundur. Ancak, söz konusu standartlarda içmesularında bulunmaması istenen NH<sub>3</sub> ve NO<sub>2</sub>'e de düşük derişimlerde rastlanmıştır.
5. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ndeki Yeraltısuyu Kalite Kriterlerine göre inceleme alanındaki yeraltısuları "yüksek kaliteli yeraltısuları" sınıfındadırlar.

## 6. KAYNAKLAR

- Aktimur, T., 1988, 1/100.000 Ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi Sivas-F24 Paaftası: MTA Gn. Md. Yayımlı, 11 s.
- Aydoğan, S., Demirbaş, Ş., Yemen, H., İçerler, A., Doğan, M., Önder, İ., 1991, Sicak çermik (Sivas-Yıldızeli) yöreni gravite-manyetik ve jeoelektrik etüdü. MTA Gn. Md. raporu (yayınlanmamış).
- Ceyhan, F., 1987, Sivas Güneydoğusundaki Tuz ve Jips Yataklarının Jeolojisi, Oluşumu, Kökeni ve Ekonomik Özellikleri (Yüksek Liseans Tezi): Cumhuriyet Univ. Fen Bil. Enst., Sivas, 117 s.
- Çevre Müsteşarlığı 1988, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı, Resmi Gazete 9.9.1988 sayı 19919.
- Çiner, F., 1993, Sivas Kentinde içme Sularının Kirlilik Parametrelerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi): Cumhuriyet Univ. Fen Bil. Enst. Sivas, 63 s.
- DSİ, 1985, Sivas İçme, Kullanma ve Endüstri Suyu Temini Projesi Planlama Raporu.

- DSİ Gn.Md. İçme Suyu ve Kanalizasyon Dairesi Bşk., Ankara.
- DSİ, 1989, Sivas-Tavra Deresi Kaynaklarının Geliştirilmesi ve ilave içme Suyu Temini Çalışmaları. DSİ XIX. Bölge Md., Sivas.
- DSİ, 1992, Sivas-Tavra Deresi Acil İçme Suyu Temini Projesi. DSİ XIX Bölge Md. , Sivas.
- Erguvanlı, K., Yüzer, E., 1973, Yeraltısuları Jeolojisi İTÜ Kütüphanesi S.967, İstanbul, 340 s.
- Gökalp, E., 1972, Sıcak çermik kaplıca bölgesinin jeolojik ve hidrojeolojik etüdü. MTA Gn. Md. rap. no. 3440, Ankara (yayınlanmamış).
- Hem, J.D., 1985, Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254, U.S. Geological Survey, Alexandria VA 22304, USA, 263 p.
- Kızılkaya, T., 1983, Sulama ve Drenaj: DSİ Gn. Md. Yayımları No.: 924, Ankara, 312 s.
- Kurtman, F., 1961, Sivas ve Civarındaki Jipsli Serinin Stratigrafik Durumu: MTA Dergisi, 56, 26- 30.
- Kurtman, F., 1973, Sivas-Zara-Hafık ve İmraklı Bölgesinin Jeolojik ve Tektonik Yapısı: MTA Dergisi, 80, 1-32.
- Mc Neely, R. N., Neimoris, V. P., Dwyer, L., 1979, Water Quality Sourcebook-A guide to water quality parameters. Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa, Canada, 88 p.
- Nakoman, E, 1971, Kömür. MTA Enst. Yayımlı Eğitim Serisi No:8, Ankara, 348 s.
- Özer, B., 1988, Hayranlı-Çelebiler (Sivas) Yöresi Neojen Tortullarının Stratigrafik ve Sedimentolojik Özellikleri: (Yüksek Lisans Tezi): Cumhuriyet Üniv. Fen Bil. Enst.; Sivas, 76 s.
- Özdemir, M., 1992, Sivas Çimento Fabrikası Hammadde Ocakları ve Civarının Stratigrafisi (Yüksek Lisans Tezi): Cumhuriyet Üniv. Fen Bil. Enst., Sivas 68 s.
- Stchepinsky, V., 1939, Sivas Vilayeti Merkez Kışının Umumi Jeolojisi Hakkında Rapor. MTA Enst. Rap. No: 863.
- Sungurlu, O ve Soytürk, N., 1970, Sivas Havzası ve Civarının Jeolojik Etüdü: TPAO Rap. No: 482.
- SUTES, 1987, Sivas Kenti İçme, Kullanma ve Endüstri Suyu Temini Kat' i Projesi Ön Raporu, Ankara, 174 s.
- TSE, 1986, Türk İçme Suyu Standartları, Ankara, 97 s.
- Yılmaz, A., 1980, Tokat ile Sivas Arasındaki Bölgede Ofiyolitlerin Kökeni, İç Yapısı ve Diğer Birimlerle İlişkisi (Doktora Tezi): Ankara Üniv. Fen. Fak. Jeoloji Böl., Ankara.
- Yılmaz, A., 1981, Tokat ile Sivas Arasındaki Bölgede Ofiyolitli Karışığın İç Yapısı Ve Yerleşme Yaşı: TJK Bülteni, 24-1, 31-38.



**TİNKAL CEVHERİNİN DÖNER FIRINDA  
PATLATMA YOLUYLA ZENGİNLEŞTİRİLEBİLİRLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Turan BATAR**

*Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Müh. Böl., İzmir/Türkiye*

**Mustafa AKDAĞ**

*Celal Bayar Üniversitesi, Makina Müh. Böl., Manisa/Türkiye*

**Bayram KAHRAMAN**

*Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Müh. Böl., İzmir/Türkiye*

**M. Selami ALP**

*Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Müh. Böl., İzmir/Türkiye*

**ÖZET :** *Bünyesinde kristal suyu içeren minerallerde olduğu gibi bor mineralleri de ıslı işleme tabi tutulduğu zaman dekrepite (parçalanma) olmaktadır. Buradan hareketle bu çalışmada, tinkel cevheri döner firinda ıslı işleme tabii tutularak cevherin zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Zenginliği görüldükten sonra da zenginleştirme işlemi için optimal şartların (patlama sıcaklığı, süresi ve cevher tane iriliğinin) tesbiti ile ilgili sistematik deneyler yapılmıştır.*

*Bu deneylerde, gerek konsantrasyonun artırılması gereksiz sulu bor atıklarının çevreye olan zararlarının önemli ölçüde azaltılması yönünde kayda değer sonuçlar elde edilmiş ve elde edilen sonuçlar bu çalışmada detaylı bir şekilde verilmiştir.*

**EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CONCENTRATION POSSIBILITY  
OF KIRKA-TINCAL ORE BY DECREPITATION IN ROTARY FURNACES**

**ABSTRACT :** *In this article, the concentration possibility of Etibank Kirka-tincal ore, by calcination-classification method, has been investigated with systematical experiments, the optimum calcination and classification conditions were determined.*

## 1. GİRİŞ

Türkiye bor mineralleri bakımından dünyanın en zengin ülkesidir. Dünya  $B_2O_3$  içeriğinin yaklaşık %61'i ülkemizde bulunmaktadır. Dolayısıyla, ülkemizin bor cevheri zenginliği miktar bakımından olduğu gibi, kalite bakımından da önemlidir. Maden ihracatımızın yarısından fazlası bor cevherleri ve bor ara ürünlerine aittir. Türkiye madenciliği ve maden ihracatu açısından bu derece önemli olmasına rağmen bor üretimi teknolojisi ile ilgili Türkiye'de yapılmış araştırmalar çok sınırlı kalmıştır.

Teknolojik olarak dünyada bor cevherinin zenginleştirilmesi, bünyesindeki kılın kolaylıkla suda çözülmeye nedeniyle yaş metodla yapılmaktadır. Bununla birlikte, Amerika'da kalsinasyon (ıslı işlem) yöntemiyle, bor cevherlerinin zenginleştirilmesinin yapıldığı ve daha iyi neticelerin elde edildiği bilinmektedir. Ülkemizde de kolemanit cevherinin kalsinasyon yoluyla zenginleştirilmesi alanında birtakım çalışmalar yapılmıştır. Ancak tinkel cevheri üzerinde yapılmış herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır.

Bu nedenle, sahip olduğumuz kaliteli ve zengin tinkel cevherlerine sözkonusu bu yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması ülke ekonomisi açısından büyük önem arzettmektedir.

## 2. KALSINASYON (ISİL İŞLEMLE) İLE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ

Kristal yapısında su bulunan minerallerde olduğu gibi, bor mineralleri de ıslı işleme tabi tutulduğunda kristal suyunu kaybederek genleşmektedir. Günümüzde bu özelliğin esas alındığı bor cevheri zenginleştirme (kalsinasyon) uygulamaları da mevcuttur.

Halen Amerika'daki American Borate Company (A.B.C) tesiste 254 mm (10")'den, 19,4 mm (3/4")'ye kırılan kolemanit cevheri döner fırında kalsine edilmektedir. Elde edilen kalsin 0,595 mm (28 mesh)'lik elekten geçirildikten sonra elek üstü atılmaktadır. Elek altı ise bir seri elek kademesinden ve havalı masalarda geçirildikten sonra zenginleştirilmektedir (Lyday, 1992). Her ne kadar Amerika'daki bu zenginleştirme yöntemi kolemanit cevherine uygulanmakta ise de aynı yöntemin tinkel (boraks) cevherine uygulanabilirliği araştırılmamış olup, bu çalışmada bu amaç güdülmüştür.

Araştırma konusu olan kalsinasyon (ıslı işlem) yönteminin, ülkemizde halen uygulanmakta olan yaş yöntemle karşılaştırılması amacıyla; A.B.C tesiste kalsinasyon yöntemi ile Etibank Bigadiç Kolemanit ve Kırka Tinkel tesislerindeki yaş yöntemle zenginleştirme sonuçları Tablo 1'de verilmektedir.

**Tablo 1.** Kalsinasyon ile Yaş Yöntemin Karşılaştırılması (Aytekin, 1991; Akdağ ve Batar, 1993; Lyday, 1992).

	KOLEMANIT	TINKAL	
Kalsinasyon	Yaş Zen.	Yaş Zen.	
Yöntemi	Yöntemi	Yöntemi	
%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cevher	18 - 20	30 - 32	26
Konsantre	38 - 42	40 - 44	33
Artık	V.Y.	14 - 16	14

V.Y. : Veri Yok

Tablodan da görüleceği üzere; kalsinasyon yöntemiyle zenginleştirirmede, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenöründeki artış 20-22 puan civarındadır. Ancak, ülkemizde yaş yöntemle yapılan zenginleştirme sonucunda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenöründeki artış maksimum 10-12 puan civarında olmaktadır. Bununla birlikte, yaş yöntemle zenginleştirme de atılan artığın tenörü hemen hemen kalsinasyon yönteminde tüvenan cevherin tenörüne eşdeğer olduğu görülmektedir. Bu durum, kolemanit cevherinin zenginleştirilmesinde, kalsinasyon yönteminin, yaş yönteme göre daha avantajlı olduğu göstermektedir.

Ayrıca, Kirka tinkal cevherinin bilinen mevcut yöntemlerle zenginleştirilmesi sonucunda, sadece B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenöründe 7 puanlık bir artış sağlandığı Tablo 1'de görülmektedir.

Bu nedenle, kolemanit cevherinin zenginleştirilmesinde verimliliği açıkça görülen kalsinasyon yönteminin, tinkal cevherlerimizin zenginleştirilmesinde kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla bölümümüz laboratuvarlarında uzun süredir çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmalar kapsamında, Kirka tinkal cevherinin bu yöntemle zenginleştirilmesi için optimal şartların (patlama sıcaklığı ve patlatma süresi ile cevher tane iriliği) tesbiti ile ilgili sistematik deneyler yapılmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

## 2.1 Araştırmada Kullanılan Numune Özellikleri ve Deney Düzeneği

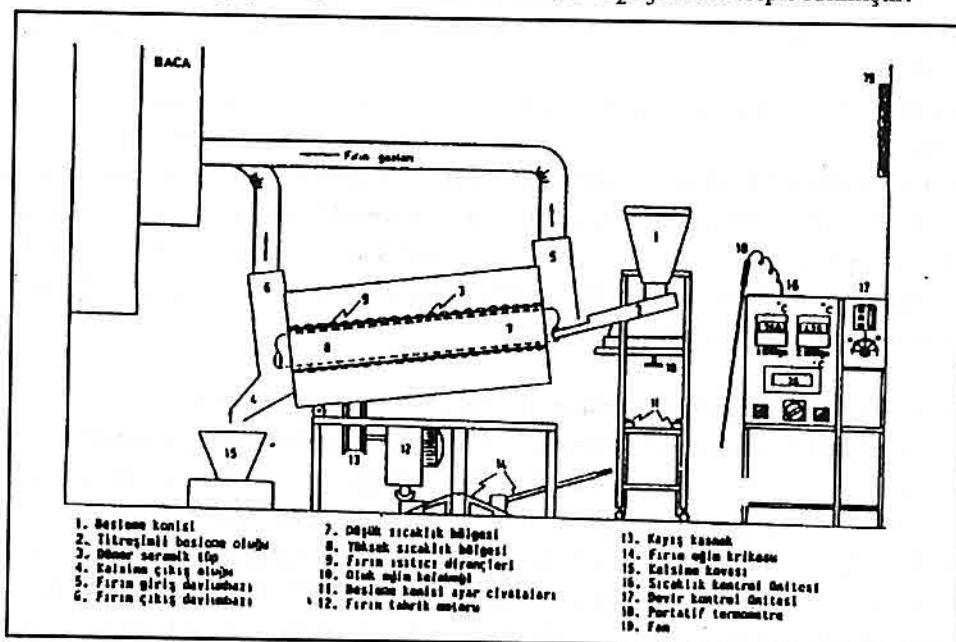
Çalışmalarda Etibank Kirka Boraks İşletmesi Müessesesi konsantrasyon tesisine ait ince cevher stokundan alınan yaklaşık 2 ton ağırlığındaki numune kullanılmıştır. Sözkonusu numuneye ait elek analizi sonuçları Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2'den görüleceği üzere, en fazla ağırlık oranı % 21.58 ile 25.00-12.50 mm tane aralığında bulunmaktadır. Ayrıca, dağılım eğrisi çizildiğinde yığılmanın ince fraksiyonlarda yoğunluğu ve en fazla yığılmanın 0.50 mm'nin altındaki fraksiyonda olduğu görülmektedir.

**Tablo 2.** Deney Numunesine Ait Elek ve Kimyasal Analiz Değerleri (Akdağ ve Batar, 1993).

Tane İriliği (mm)	Ağırlık %	Tenör %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
50.00-25.00	5.92	18.02
25.00-12.50	21.58	23.92
12.50- 9.51	8.63	23.54
9.51- 4.76	14.93	22.71
4.76- 3.00	10.81	25.17
3.00- 2.00	5.01	26.60
2.00- 1.00	12.50	27.55
1.00- 0.50	9.00	28.30
0.50- 0.00	11.62	29.91
Besleme Malı	100.00	25.17

Tane iriliklerine göre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dağılımlarını belirlemek amacıyla besleme malı ve her bir elek fraksiyonu kimyasal analize tutulmuştur. Buna göre, iri tane fraksiyonlarından ince tane fraksiyonlarına gidildikçe tenörde bir artış söz konusudur. Besleme malının tenörü; hesapla %25.17 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kimyasal analizle ise %24,05 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak tespit edilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde Kullanılan Döner Fırın Düzeneği.

Deneysel çalışmaların birinci bölümünde sabit muffle fırını, ikinci bölümünde ise yeni dizayn ettirilen döner fırın kullanılmıştır (Şekil 1). Sözkonusu döner fırın; gövde, kumanda ve besleme ünitelerinden oluşmakta olup, fırın deviri, eğimi, besleme hızı ve fırın içi sıcaklığı kolayca ayarlanabilir özelliğe sahiptir.

## 2.2 Sistematik Deneyler

Deneyler başlangıçta sabit muffle fırında gerçekleştirildiğinde son derece iyi neticeler elde edilmiştir. Ancak aynı sonuçların endüstriyel boyutta gerçekleştirileşmeyeceğini denemek amacıyla, ara bir kademe olan döner fırın deneyleri önce Gebze'deki Tübıtak Araştırma Merkezinde yapılmıştır (Aytekin ve Akdağ, 1992). Ancak birtakım aksaklılıkların ortaya çıkması bizi daha gelişmiş bir fırın olan Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ndeki mevcut fırını temine zorladı. Sözkonusu fırının temininden sonra da yüzlerce deney büyük bir titizlikle yürütülmüştür.

Optimal şartların tesbiti için sırasıyla; tane iriliği, sıcaklık, kalsinasyon süresi ve şarj debisi parametre olarak denenmiş ve bu parametrelerin tenör ile verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimal şartların tesbitinden sonra da muhtemel hataları önlemek maksadıyla nihai deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar daha önceki değerleri doğrulamıştır.

Tane iriliği, sıcaklık, kalsinasyon süresi ve şarj debisinin ayrı ayrı ve geniş aralıklarla etkilerinin araştırıldığı bu çalışmanın sonunda optimal sonuçlara; 9.51 mm'nin altındaki cevher numunesinin 425 °C sıcaklıkta kalsine edilmesiyle ulaşılmıştır. 17 dakikalık kalsinasyon süresi ve 2 kg/saat şarj debisi ile yapılan nihai deney sonucunda %90 verimle %55 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü konsantre elde edilmiştir. Artık ise, %16 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. Kalsinasyon sonucunda elde edilen kuru bazdaki bu değerler, mevcut tesisin yaş bazdaki değerleriyle karşılaştırılabilmesi için yaş baza çevrilerek Tablo 3'de verilmiştir.

**Tablo 3.** Kalsinasyon ile Yaş Zenginleştirme Yöntemleri Sonuçlarının Karşılaştırılması (Akdağ ve Batar, 1993).

	KALSINASYON		MEVCUT TESİS
	Kuru baz	Yaş baz	Yaş baz
Ufalamama boyutu (mm)	-9.51	-9.51	-6
Konsantre tenörü (%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	55	31.2	32-34
Artık tenörü (% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	16	8.8	14
Zenginleştirme verimi (%)	90	-	82-84

Yukarıdaki değerlerden görüleceği üzere, her iki yöntemde elde edilen konsantrelerin yaş bazındaki tenörleri aynı olmaktadır. Ancak bu durum, artık tenörü açısından değerlendirildiğinde; tesislerde %14 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iken, kalsinasyon yönteminde yaş bazda %8.8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür. Kaldı ki çalışmalar sırasında fırının rejime girmesi tam manasıyla sağlanaması nedeniyle ince tanelerde yanmalar olduğundan yanmış taneler artıga karışmaktadır. Dolayısıyla konsantre tenörü ve zenginleştirme verimi düşmektedir.

Gerek kalsinenin ufanmasında ve gerekse konsantrasyon amacıyla yapılan elemeden kaynaklanan bazı olumsuzluklar giderildiği takdirde tenör ve verimin daha da artacağı, artık tenörünün ise daha aşağılara çekileceği kuvvetle muhtemeldir. Endüstriyel ölçekte aynı çalışmalar yapıldığında daha iyi sonuçların elde edileceği tahmin edilmektedir. Nitelik muffle fırılarda elde edilen konsantrenin tenörü bunu teyid etmekte ve % 65 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerine ulaşmaktadır.

### 3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kalsinasyonla ilgili çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, önemli tinkel rezervlerine sahip olan ülkemiz için, bu yöntemin uygulanabileceği ve mevcut zenginleştirme yöntemleri yerine ikamesinin mümkün olabileceği görülmektedir. Sözkonusu bu yeni yöntemin üstünlüklerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- \* Konsantre tenörü yüksek, artık tenörü düşük olacaktır.
- \* Daha az zenginleştirme makina ve ekipmanlarıyla daha çok üretim gerçekleştirilebilecektir.
- \* Konsantre üretim maliyeti düşecektir.
- \* Yaşı yönteminde sulu şart için yüzlerce dönüm arazinin göletler için kullanılması ve bunun getirdiği milyarlara varan mali yük ortadan kalkacaktır.
- \* Göletlerin ortadan kalkmasıyla gölet sularının yer altı suyunu karışması aynı zamanda çevre ve insan sağlığı açısından zararlı etkileri (toksit ve toprağı çoraklaştırma v.b.) ortadan kalkacaktır.

### 4. KAYNAKLAR

Akdağ,M.,Batar,T., 1993. *Özel Dizaynlı Fırılarda Boraksın Ekspansiyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi İçin Belirlenen Optimal Partillerin Denenerek Tesise Uygunluğunun Araştırılması*, TÜBİTAK Misag 21, Proje Sonuç Raporu, İzmir, 87 s.

Aytekin,Y., 1991. *Emet Kolemanit Cevherinin Dekrepitasyon Yoluyla Zenginleştirilmesi*, D.E.Ü. Müh. Fak., İzmir, 172 s.

Aytekin,Y., Akdağ,M., 1992. *Tinkel (Boraks) Cevherinin Patlatma Yoluyla Zenginleştirilirliğinin ve Bu Yöntemin Bilinen Mevcut Yöntemler Yerine İkamesinin Araştırılması*, TÜBİTAK MAG-838 (MİSAG 9), İzmir, 95 s.

Lyday,P.A., 1992. *History of Boron Production and Processing, Industrial Minerals Magazine, December, New York*, s. 19-37.

## **DÜŞÜK TENÖRLÜ LİTYUMLU KİLLERDEN $H_2SO_4$ LIÇİ VE KAVURMA-SU LIÇİ İLE LİTYUM KAZANIMI**

**Hasan MORDOĞAN**

*D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir/Türkiye*

**Mustafa AKDAĞ**

*C.B.Ü. Metalürji Mühendisliği Bölümü, Manisa/Türkiye*

**Cahit HELVACI**

*D.E.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir/Türkiye*

**ÖZET :** Bu çalışmada Kırka bor yatakları killeri içinde saptanan lityumun  $H_2SO_4$  liçi ve kavurma-su liçi yöntemleri ile kazanılması araştırılmıştır.

Killerden  $H_2SO_4$  liçi ile lityum kazanımı için yapılan deneylerde en uygun koşullar olarak; 160 g/lit  $H_2SO_4$  derişimi, 80 °C sıcaklık, 400 D/d karıştırma hızı, % 10 katı oranı ve 120 dakika çözündürme süresi saptanmıştır. Bu koşullarda % 99 verimle lityum çözeltiye alınmasına rağmen elde edilen liç çözeltisinin diğer metal iyonları ile aşırı kirlenmesi ve asit tüketiminin yüksek oluşu teknolojik ve ekonomik yönden, çözeltiden  $Li_2CO_3$  kazanması güçlendirilmektedir.

Kavurma-su liçi deneylerinde kil-kireçtaş-alçı taşı karışım oranları, kavurma sıcaklığı, kavurma süresi ile kalsininen su ile çözündürme koşulları araştırılmıştır. Bu yöntemle kildeki lityumun % 77 si çözeltiye alınmıştır. Çözeltiden  $Li_2CO_3$  elde etmek için çözeltinin buharlaştırılarak deriştilmesi ve stökiyometrik miktarda  $Na_2CO_3$  ilavesi yeterli olacaktır.

## **LITHIUM RECOVER FROM LOW-GRADE LITHIUM-BEARING CLAYS BY $H_2SO_4$ AND ROAST-WATER LEACH PROCESSES**

**ABSTRACT :** In this experimental work, the recovery of lithium determined within the clays of Kırka Borax deposits has been investigated by various leach methods.

First set of experiments entail  $H_2SO_4$  leach tests for which the optimum conditions have been found as; 160 g/lit acid concentration, 80 °C temperature, 400 rev./min

*agitation speed, % 10 solids content and 120 min. leaching time. Under these conditions lithium was dissolved with 99 % recovery. However, due to excessive contamination of the leach liquor by other metal ions and high acid consumption the success of this process is limited from technological and economical points.*

*In the second set of roast-water leach experiments parameters such as clay-limestone-gypsum mixing ratios, roasting temperature and time, water leach conditions of the calcine have been investigated. App. 77 % of the clays, were dissolved by this method. To obtain  $Li_2CO_3$  from the leach solution, concentration by evaporation and addition of stoichiometric amount of  $Na_2CO_3$  will be sufficient.*

## 1. GİRİŞ

En düşük yoğunluğa sahip alkali metal olan lityum, yüksek elektrokimyasal reaktivite göstermektedir. Bu özellikleri lityum ve bileşiklerinin teknolojinin değişik alanlarında hergün artan bir oranda kullanılmasını olanaklı kılmaktadır. Çeşitli lityum mineralleri cam ve seramik endüstrilerinde direkt olarak kullanılarak, hafif ısı şokuna ve kimyasal maddelere dayanıklı malzemeler üretilmektedir. Uzay teknolojisinin gereksinim duyduğu alaşımaların üretiminde önemli bir bileşen olması, elektrikli otomobil ve yük kaldırıcıları için hafif ve yüksek güçlü pillerin yapımında kullanılması enerji alanında lityumu çekici hale getirmiştir. Bundan başka füzyon araştırmalarında tridyum kaynağı ve nükleer reaktörlerde ısı transfer ortamı sağlayıcı olması 2000'li yıllarda lityum ve bileşiklerinin tüketiminde büyük artışlar meydana getirecektir (May ve diğ., 1980; Buckley, 1983; Rau, 1985).

Dünya'da lityum ve bileşiklerinin üretimi ticari olarak pegmatitler ve tuzlu sular/salamuralardan sağlanmaktadır (Davidson, 1981; Mordoğan, 1991). Günümüz tüketim oranında, lityum rezervleri talebi karşılamaya yetecek miktardadır. Buna karşılık petrol üretiminde veya gelecekte petrol rezervlerinde olacak bir eksiklik, lityumu piller ve elektrik baryaları bileşeni şeklinde, alternatif enerji kaynağı olarak öne çıkaracaktır. Şimdiki ticari kaynaklar talebe cevap veremeyecek duruma geldiğinde, konvansiyonel omayan kaynaklardan lityum üretimi artan bir öneme sahip olacaktır. Potansiyel kaynak olarak görülen lityumlu killerden A.B.D.'de ektraksiyon yöntemiyle pilot çapta üretim yapıldığı belirtilmektedir (Crocker ve diğ., 1986). 36.7 milyon ton olan dünya lityum rezervinin yaklaşık % 40'i killer içerisinde bulunmaktadır (Buckley, 1983). Gelecekte lityum talebi arttıkça killer içerisindeki lityumun büyük bir önem arzedeceği görülmektedir.

Ülkemizdeki evaporitik bor yataklarında çok yüksek rezerve sahip lityumlu kil kaynakları bulunmaktadır. Özellikle Kırka ve Bigadiç bor yatakları killeri içinde yaklaşık % 0.30 Li tenörüne sahip killer saptanmıştır (Mordoğan ve Helvacı, 1994).

Bu çalışmada Kırka bor yatakları killeri içinde saptanan lityumun  $H_2SO_4$  liçi ve kavurma-su liçi yöntemleri ile ekstrakte edilmesine çalışılmıştır.

## 2. KİLLERDEN LİTYUM KAZANIM YÖNTEMLERİ

Belirli lityumca zengin killer içindeki lityum derişimi killerdeki ortalama lityum derişiminin (% 0.006) çok üzerindedir (May ve diğ., 1980). Genel olarak montmorillonit tipi kil olan hekortitte  $(Na_{0.33}(Mg, Li)_3 Si_4O_{10}(F, OH)_2)$  % 0.30-0.60 Li, flint killeri ve yüksek alüminli killerde % 0.01-0.50 Li bulunmaktadır. 3 milyon ton lityum içeren A.B.D.'deki McDermitt killeri montmorillonit tipi olup, lityum tenörü % 0.30-0.60 arasındadır (May ve diğ., 1980). Lityumun ince ve homojen dağılım göstermesi yüzünden fiziksel yöntemlerle ayrılması söz konusu değildir. Laboratuvar ve pilot ölçekli tesislerde killerden lityum üretimi için; (I) hidrotermal yöntem, (II) Asit liçi, (III) Asitleme-su liçi, (IV) Alkali kavurma-su liçi, (V) Sülfsat kavurması-su liçi, (VI) Klorür kavurması-su liçi, (VII)  $SO_2$  atmosferinde kavurma-su liçi, (VIII) HCl klorinasyonu, (IX) kireçtaşısı-alçıtaşı kavurması-su liçi yöntemleri uygulanmaktadır (May ve diğ., 1980; Lien, 1985).

## 3. MALZEME VE YÖNTEM

### 3.1 Deneylerde Kullanılan Malzeme

$H_2SO_4$  liçi deneylerinde Kirka üleksit zonu kil numunesi, kavurma-su liçi deneylerinde iri boraks kristalleri içindeki dolomitik kil örnekleri kullanılmıştır. Örnekler değişik düzeylerden noktasal olarak alınmış ve 2-3 kg'a azaltılarak torbalanmıştır. Kavurma-su liçi deneylerinde %95-98'lük alçıtaşı ve kalsit kullanılmıştır.

### 3.2 Yöntem

Nemli ve yaş olan numuneler 105 °C'de kurutulduktan sonra 0.100 mm altındaki tane iriliğine öğütülmüştür. Örneklerin XRD ve kimyasal analizleri yapıldıktan sonra sonuçlar Tablo 1 ve 2'de gösterilmiştir.

$H_2SO_4$  liçi deneyleri karıştırma devri ve çözündürme sıcaklığı ayarlanabilir Fischer marka liç aygılarında yapılmıştır. Bu grup deneylerde araştırılan parametreler şunlardır:

- $H_2SO_4$  miktarı (g/lit) : 0-320
- Çözündürme süresi (dk) : 30-300
- Sıcaklık (°C) : 20-80
- Karıştırma hızı (D/d) : 400-600
- Katı oranı (%) : 10

Kil-kireçtaşısı-alçıtaşı karışımının kavrulması-su liçi deneylerinde uygulanan yöntem Şekil 1'de gösterilmiştir. Örnek hazırlama kademesinde kil, alçıtaşı ve kireçtaşısı örneklerinin hepsi 0.100 mm'nin altına öğütülp kariştirılmış ve Erick marka pelet makinasında su ile pelet yapılmıştır. Peletler 100 °C'de kurutulduktan sonra platin kapsüller içinde Heraeus KR170 model Muffle fırında kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma deneylerinde aşağıdaki parametreler incelenmiştir.

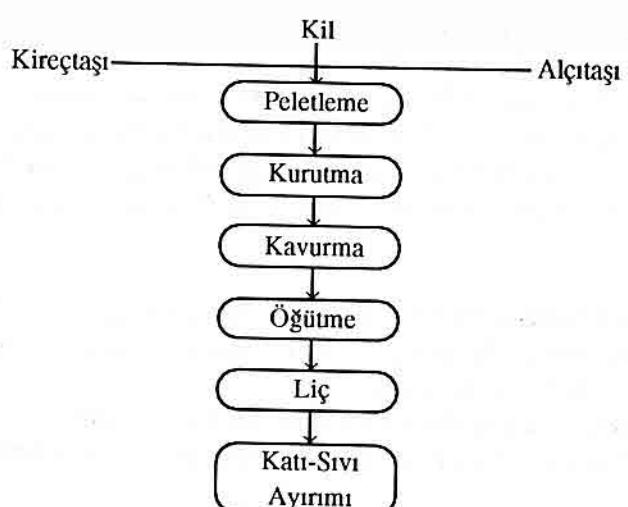
- Kil-kireçtaşı-alçıtaşı oranları (%) : 50:(0-50):(0-50)
- Kavurma sıcaklığı (°C) : 750-1100
- Kavurma süresi (saat) : 1-5
- Alçıtaşı miktarı (%) : 0-50

Kavurma sonrası elde edilen kalsine ürünler % 10 katı oranında 400 D/d karıştırma hızında, 1 saat süre Fischer marka liç aygıtında çözeltilemiştir. Katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra lityum analizleri A.A.S. cihazı kullanılarak yapılmıştır.

#### 4. BULGULAR

##### 4.1 Analiz Sonuçları

XRD ve kimyasal analiz sonuçlarına göre kil örneklerinde saptanan mineraller ile kimyasal bileşimler Tablo 1 ve 2'de verilmiştir.



**Şekil 1.** Kavurma-Su Liçi Deney Akım Şeması.

**Tablo 1.** XRD Analiz Sonuçları

Örnek Adı	Saptanan Mineraller
Kırka Üleksit Zonu Kili	Dolomit montmorillonit
Kırka iri boraks kristalleri içindeki dolomitik kil	hektorit*

\*Olma olasılığı yüksek.

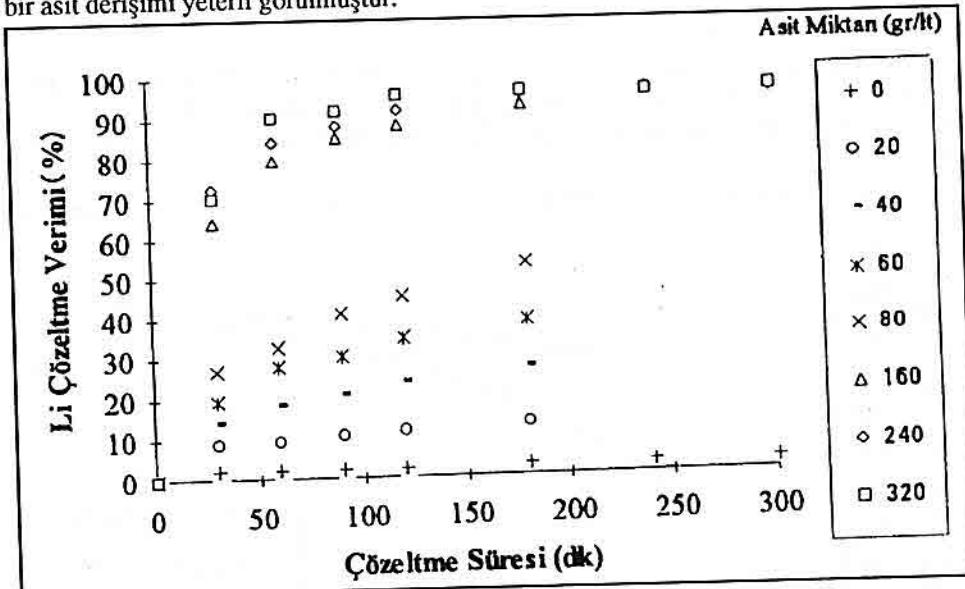
Tablo 2. Kil Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.

Örnek Adı	%							
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O
Kırka üleksit zonu kili	42.23	3.50	0.63	14.42	11.79	0.94	0.48	0.56
Kırka iri boraks kristalleri içindedeki dolomitik kil	34.98	7.03	1.72	15.86	11.84	1.62	0.24	0.60

#### 4.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi Deney Sonuçları

##### 4.2.1 Asit Miktarının Etkisi

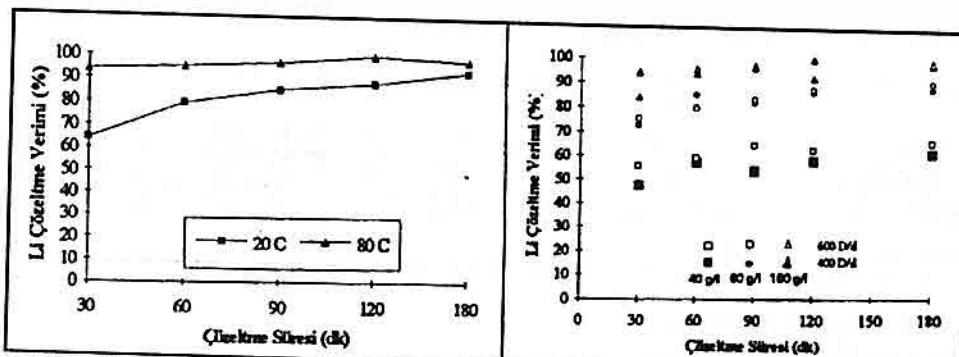
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarının 0-3200 g/lt (0-3200 kg/ton kil) değiştirilerek yapılan çözeltme deney sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Asit miktarının artışı ile birlikte, lityum çözeltme verimi de artarak 160 g/lt'lik derişimde % 92 çözeltme verim değerine ulaşmaktadır. 160 g/lt'nin üzerindeki asit derişimlerinde, verimde en fazla % 3'lük bir artış sağlanmıştır. Aşırı asit kullanılması hem ekonomik açıdan, hem de çözeltinin diğer metal iyonları ile kirlenmesi nedeniyle uygun değildir. Bu koşullarda 160 g/lt'lik bir asit derişimi yeterli görülmüştür.



Şekil 2. Asit Miktarının Çözeltme Verimine Etkisi.

##### 4.2.2 Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3'den görüleceği gibi sıcaklığın etkisi ile daha kısa sürede en yüksek çözeltme verimine ulaşılmıştır. Sıcaklık ile tepkime hızı arttığından ilk 60 dakika içinde % 90'ın üzerinde olan çözeltme verimi 120 dakikalık çözeltme süresinde % 99 değerine yükselmiştir.

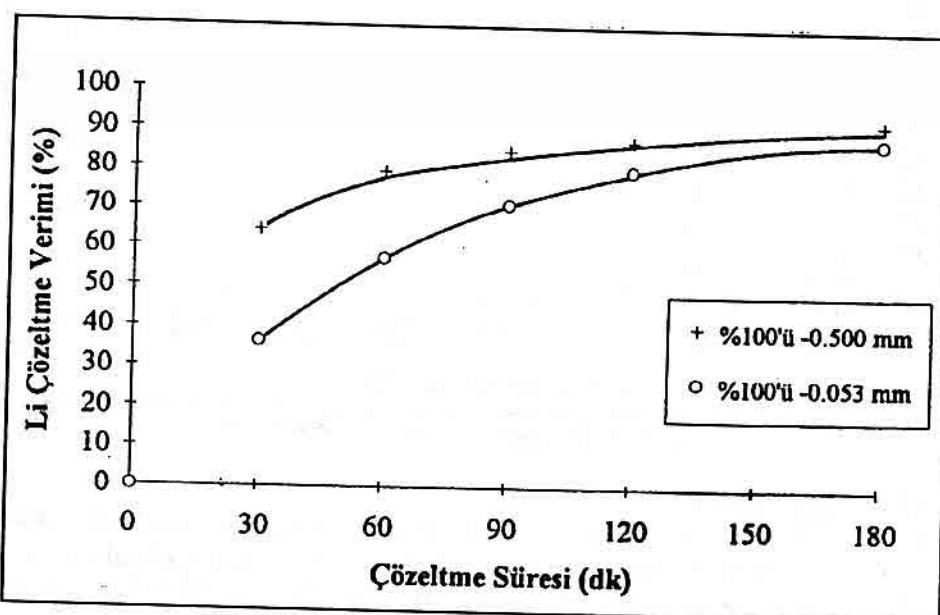


#### 4.2.3 Karıştırma Hızının Etkisi

80 °C çözeltme sıcaklığında 400-600 D/d lik karıştırma hızlarında yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4'de verilmiştir. Karıştırma hızının çözeltme veriminde önemli bir etkisi görülmemektedir. 400 D/d lik karıştırma hızı yeterli olmaktadır.

#### 4.2.4 Tane İriliğinin Etkisi

Deney sonuçlarının verıldığı Şekil 5'den görüleceği gibi tane iriliği küçüldüğünde, çözeltme verimi azaltmaktadır. Bu durum ince tanelerin agglomer olarak, çözelti ile temas yüzeyinin küçülmesinden ileri gelebilir. Böylece katı yüzeyinden çözeltiye kütte transferi azalmış olur.



Şekil 5. Tane İriliğinin Çözeltme Verimine Etkisi

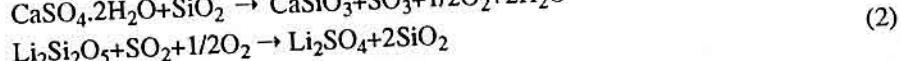
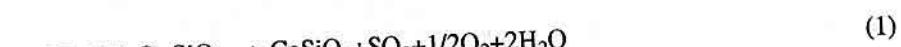
Bu grup deneyler sonunda % 99 lityum çözeltme verimi elde edebilmek için saptanan optimum koşullar şunlardır:

Tane iriliği	: % 100'ü-0.500 mm
Katı oranı	: % 10
Karıştırma hızı	: 400 D/d
Sıcaklık	: 80 °C
Asit miktarı	: 160 g/lt
Çözeltme süresi	: 120 dak.

Bu koşullarda yapılan çözeltme işleminde çözeltiye demirin % 42.97'si, magnezyumun % 58.10'u, kalsiyumun % 35.04'ü geçmektedir.

#### 4.3 Kil-Kireçtaşı-Alçıtaşı Karışımının Kavrulması-Su Liçi Deney Sonuçları

Farklı oranlarda kil-kireçtaşı-alçıtaşı karışımının kavrulması sırasında katı-katı ve gaz-katı tepkimeleri sonunda kilde bulunan ve kısaca  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  olarak gösterilen lityum, aşağıda verilen tepkimeler sonunda, suda çözünebilen  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  şecline dönüşür.



Kireçtaşı ilavesi ile (2) tepkimesinde oluşan serbest silis,  $\text{CaSiO}_3$  şecline çevrilerek, kireçtaşı geriye dönmesi önlenir. Tepkimeler sırasında diğer alkali metal iyonlarının da büyük oranda suda çözünebilen tuzlarına dönüştüğü bilinmektedir (Lien, 1985).

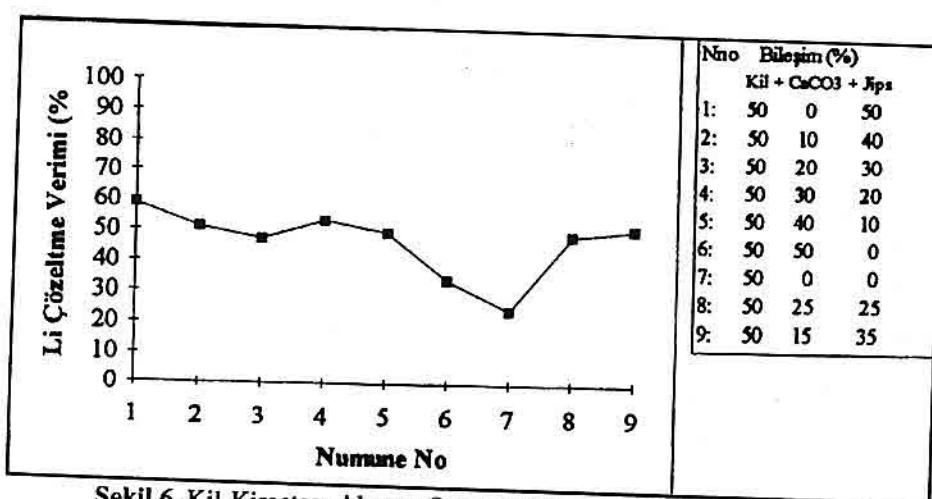
##### 4.3.1 Kil-Kireçtaşı-Alçıtaşı Oranının Etkisi

950 °C sıcaklığında, 1 saat süre ile farklı oranlarda kil-kireçtaşı-alçıtaşı karışımının kavrulması sonunda elde edilen kalsinenin su ile liç edilmesi testlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.

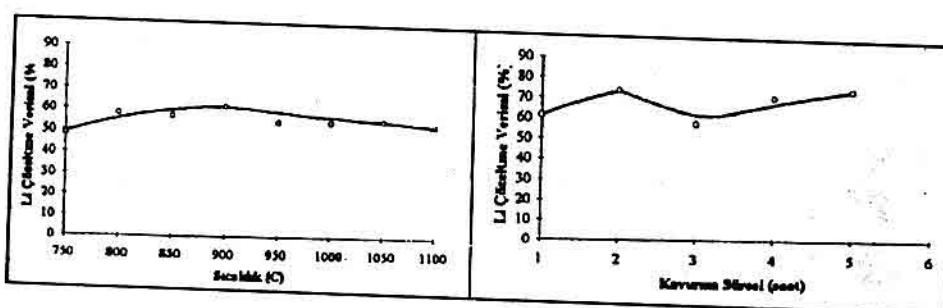
En yüksek lityum çözeltme verimi, kireçtaşı bulunmayan kalsinenin çözeltilmesinde elde edilmiştir. Kullanılan örneğin dolomitik kil oluşu, tepkime için ilave kireçtaşına gerek göstermemiştir.

##### 4.3.2 Kavurma Sıcaklığının Etkisi

Kavurma sıcaklığının lityum çözeltme verimine etkisinin gösterildiği Şekil 7'den en uygun sıcaklık 900 °C olarak saptanmıştır.



Şekil 6. Kil-Kireçtaşı-Alçıtaşı Oranının Çözeltme Verimine Etkisi.

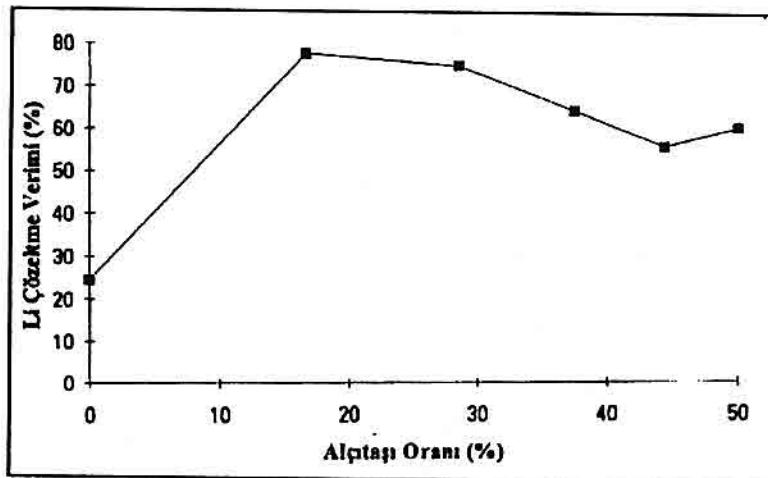
Şekil 7. Kavurma Sıcaklığının  
Çözeltme Verimine EtkisiŞekil 8. Kavurma Süresinin  
Çözeltme Verimine Etkisi

#### 4.3.3 Kavurma Süresinin Etkisi

Kavurma süresinin değiştirildiği deneylerin sonuçları Şekil 8'de gösterilmektedir. 2 saatlik kavurma süresi sonunda en yüksek lityum çözeltme verimine (%59) ulaşılmıştır. Daha uzun süreli kavurmalar sonunda önemli bir verim artışı sağlanamamıştır.

#### 4.3.4 Alçıtaşı Miktarının Etkisi

En yüksek kavurma koşulları saptandıktan sonra alçıtaşı miktarının değiştirilerek tekrarlanan deney sonuçlarını veren Şekil 9'dan görüleceği üzere, karışımındaki % 16.67 alçıtaşı miktarı yeterli olmaktadır. Bu koşullar altında yapılan deneyde % 77'lik lityum çözeltme verimi elde edilmiştir. % 16.67'in üzerinde alçıtaşı miktarının artması ile birlikte çözeltme veriminde bir azalma söz konusudur. Bu durumda, muhtemelen çözeltideki sülfat derişiminin artması,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 'un çözünmesinde azalmaya yol açmaktadır.



Şekil 9. Alüminyum Miktarının Çözeltme Verimine Etkisi

#### 4.3.5 Kalsinenin Su Liçi Deney Sonuçları

Kalsinenin su ile liçinde % 77'lik lityum çözeltme verimi elde edebilmek için, kalsine öğütülmeden (% 80'i-3 mm), % 10 katı oranında, 400 D/d karıştırma hızında, 60 dakika çözeltilmesi gerekmektedir.

Kavurma-su liçi deneyler sonucunda saptanan optimum kavurma koşulları şunlardır:

Sıcaklık : 900 °C

Süre : 2 saat

Alüminyum miktarı : % 16.67

Bu deneyler sonunda demir ve magnezyum iyonları ihmal edilecek düzeyde çözeltiye geçerken, sodyum ve potasyumun büyük kısmı su ile çözeltiye geçmektedir.

Lityum kazanım için liç çözeltisi buharlaştırılarak değiştirilir.  $\text{Ca}^{2+}$  iyonu  $\text{CaCO}_3$  olarak çökerek uzaklaştırılır. Temiz çözelti kaynama noktasına kadar ısıtıldıktan sonra stökiyometrik miktarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilavesi ile  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  çöktürülür. Çözelti soğutulduğunda glaserit ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve glauber tuzu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) kristalleri ayrılır.

### 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Düşük tenörlü lityum içeren killerden lityum kazanmak maksadıyla yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

\* Kırka bor yatakları killerinin lityum tenörü yaklaşık %0.30 olup büyük bir potansiyel kaynak oluşturmaktadır. Bu killerdeki lityum büyük olasılıkla hektorit minerali şeklinde olup çok ince ve homojen bir dağılım göstermektedir. Bu yüzden

fiziksel yöntemlerle zenginleştirilmesi mümkün değildir.

- \*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liçi ile %99 lityum çözeltme verimine ulaşmak için liç parametrelerinin %10 katı oranı, 80 °C sıcaklık, 160 g/lt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi, 400 D/d karıştırma hızı, 120 dakika çözeltme süresi şeklinde olması gerekmektedir. Ancak bu koşullarda liç çözeltisinin kalsiyum, magnezyum, demir ve alkali metal iyonları ile aşırı şekilde kirlenmesi ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tüketiminin yüksek olması teknolojik ve ekonomik bakımdan çözeltiden  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kazanımını güçləştiren faktörlerdir.
- \* Kavurma-su liçi yöntemiyle lityum çözeltme deneysleri için saptanan optimum koşullar, %16.67 alçı taşı, 900 °C kavurma sıcaklığı ve 2 saat kavurma süresi şeklinde dir. Bu koşullarda elde edilen kalsine peletler öğütülmeden (%80'i-3 mm) %10 katı oranında, 400 D/d karıştırma hızı ve 60 dakikalık çözeltme süresinde su ile muamele edildiğinde %77'lik bir çözeltme verimi elde edilmektedir. Bu koşullarda çözeltiye önemli miktarda alkali metal iyonları geçmesine karşın diğer iyonlar ihmali edilebilecek düzeyde bulunmaktadır. Çözeltinin buharlaştırılarak deristirilmesi sırasında kalsiyum iyonu  $\text{CaCO}_3$  şeklinde çokerek uzaklaştırılır. 12-14 Li/Lt derişimine ulaşan çözeltiye, kaynama noktası sıcaklığında, stökiyometrik miktarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilave edilerek  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  çökürülerek elde edilir. Ancak üretimin ekonomik yönü henüz istenilen düzeyde değildir. Bununla beraber hammaddelerin bol ve ucuz olması gelecek yıllarda bu yöntemle  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  üretiminin ekonomik kılabilecektir.

## 6. KATKI BELİRTME

Bu çalışma, Dokuz Eylül Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı'nın 0.908.91.06.01 nolu projesi tarafından desteklenmiştir.

## 7. KAYNAKLAR

- Buckley,S., 1983. *Lithium-recession delays market lift-off*, *Industrial Minerals*, February, 25-35.
- Crocker,L., Lien,H.R. and other, 1986. *Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays*, Bureau of Mines, Bulletin 691.
- Davidson,F.C., 1981. *Recovery of lithium from clay by selective chlorination*. Bureau of Mines RI 8523.
- Lien,H.R. 1985. *Recovery of lithium from a montmorillonite type clay*. Bureau of mines RI 8967.
- May,T.J., Witkowsky,S.D. and Siedel,C.D., 1980. *Extracting lithium from clays by roast-leach treatment*. Bureau of mines RI 8432.
- Mordoğan,H., 1991. *Lithium, üretim teknolojisi ve kullanımı*. Feosound Yerbilimleri Dergisi, 18, 93-109.
- Mordoğan,H., Helvacı,C., 1994. Bor yataklarındaki killer ile bazı güncel göl sularındaki lityumun varlığı ve dağılımı. 47. Ulusal Jeoloji Kurultayı Bildiriler Kitabı, 149.

**MINERAL CHEMISTRY OF TOURMALINES FROM THE GÜMÜŞLER  
SB-HG-W DEPOSITS (NİĞDE MASSİF, CENTRAL TURKEY)**

**Miğraç AKÇAY**

*Taksim Cad. No-43, Trabzon / Türkiye*

**ABSTRACT :** Two types of mineral deposits can be differentiated in the Gümüşler area (Niğde/Central Turkey):  $Sb\pm Hg\pm W\pm Ba\pm Au$  veins and associated replacement type Ba-Sb mineralisation, and a breccia hosted  $Hg\pm Sb\pm Au$  prospect. These mineral deposits and the near-by felsic dykes of Cenomanian age which are cut by the  $Sb\pm Hg\pm W\pm Ba\pm Au$  vein are spatially and genetically related.

Tourmalinisation is a characteristic phenomenon at the periphery of the mineralised zones and is also observed in granite and associated pegmatite dykes. Although tourmalines from these settings have a common magmatic (boron) source, those from pegmatites have a schorl composition whilst those from mineralised location have intermediate compositions between schorl and dravite solid solution series. The fact that the tourmalines from the latter plot between the fields of granites and metasediments is not due to tourmalines being genetically related to metamorphism, but to interaction of tourmaline-forming fluids with host lithologies.

**GÜMÜŞLER (NİĞDE MASİFİ, TÜRKİYE) SB-HG-W OLUŞUKLARINDA  
GÖRÜLEN TURMALİNLERİN MİNERAL KİMYASI**

**ÖZET:** Gümüşler (Niğde, Türkiye) sahasında iki tür maden oluşuğu ayırdedilebilir: Bunlar  $Sb\pm Hg\pm W\pm Ba\pm Au$  damarları ve onlara eşlik eden metazomatik Ba-Sb oluşumları, ve breş içerisinde bulunan  $Hg\pm Sb\pm Au$  oluşuğudur. Bu yataklar mekansal ve genetik olarak, çevrelerinde bulunan ve  $Sb\pm Hg\pm W\pm Ba\pm Au$  damarı tarafından kesilen Senomaniyen yaşı felsik dayklara bağlıdır.

Turmalinleşme inceleme sahasındaki mineral oluşuklarının karakteristik özelliklerinden birisi olup, granit ve ona eşlik eden pegmatit dayklarında da görülmektedir. Bütün bu oluşuklar ve granitik kayaçlarda görülen turmalinler bor bakımından ortak bir mağmatik kaynağa sahip olmakla birlikte, pegmatitlerde görülen

*turmalipler sorlitik; mineralize zonlardan alınanlar ise sorlit-dravit katı ergiyik serileri arasında bir kimyasal bileşime sahiptir. Mineralize zonlardan alınan turmaliplerin granit ve metasedimentlere bağlı turmalipler sınırlarında bir kimyasal bileşim göstermesi, turmaliplerin jenetik olarak metamorfizmaya bağlı olmasının değil, turmalini oluşturan sıvıların çevredeki kayaçlarla reaksiyonunun bir sonucudur.*

## 1. INTRODUCTION

The present work has been carried out on the Gümüşler stibnite-cinnabar±scheelite occurrences situated to the east-northeast of the city of Niğde (Figure 1). The area corresponds to the western edge of the Niğde massif which is a metallogenetic province for antimony and mercury as well as lead and zinc.

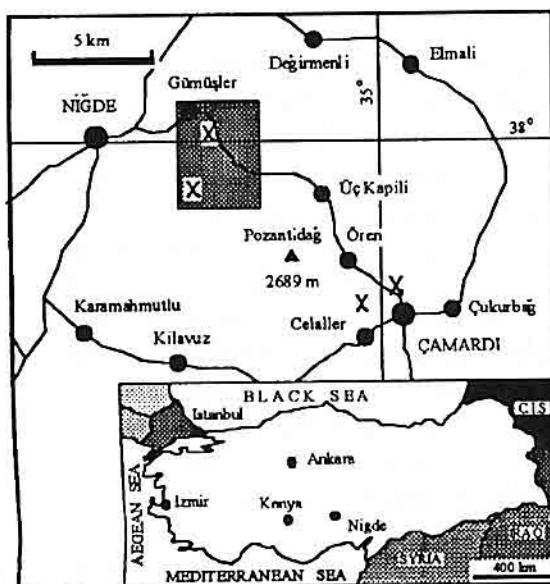
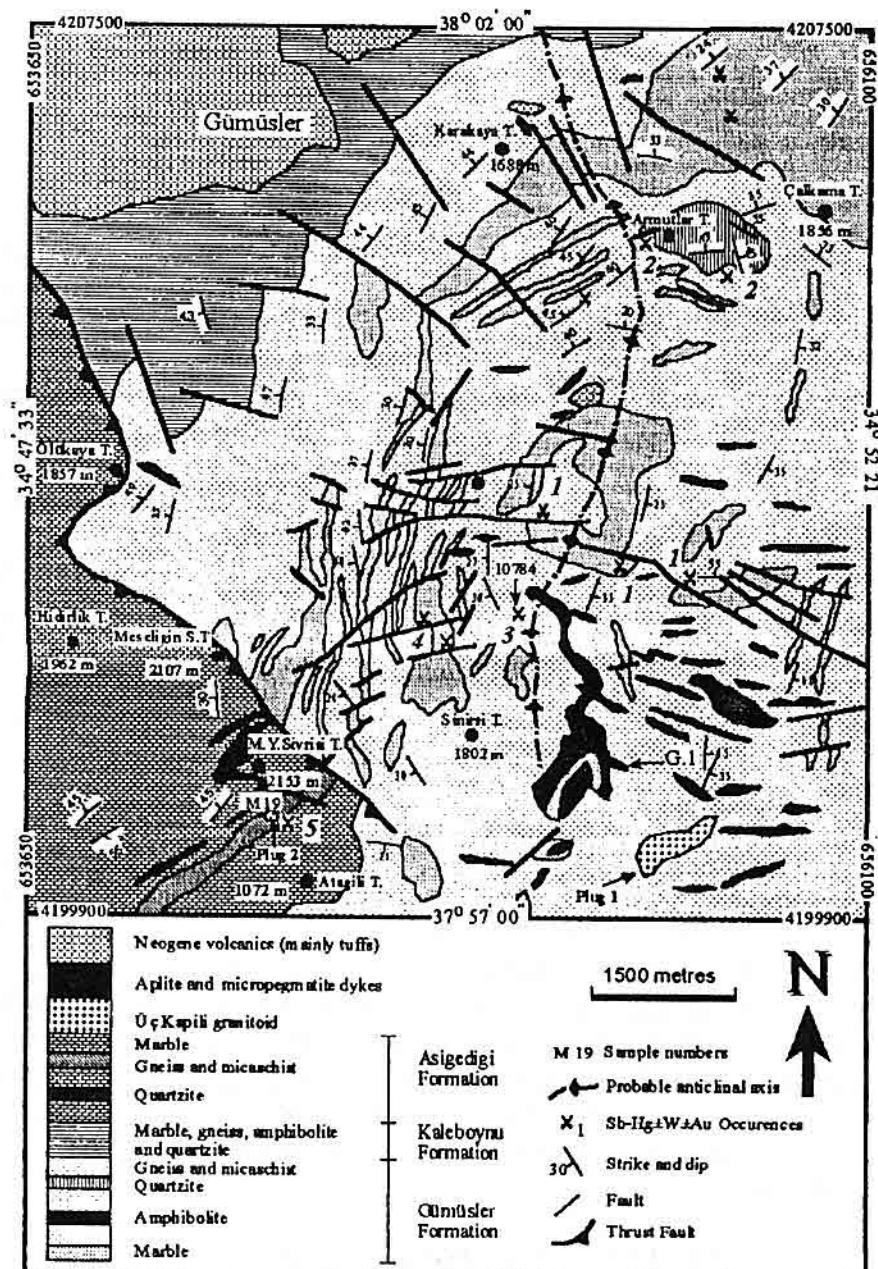


Figure 1. Location map of the study area.

Geology of the Niğde massif has been studied extensively by Kleyn (1970), Viljoen and İleri (1973), Özgüneyli (1982), Göncüoğlu (1981 and 1986) and Oygür et al. (1984). Their observations were followed up by Gizaw (1992) and Akçay (1994). According to all these authors, the massif consists of varied metamorphic basement rocks (called the Niğde Group) metamorphosed to almandine-amphibolite facies grade. The lowermost units of the group are composed mainly of gneiss with subordinate layers of amphibolite, marble and quartzite whereas towards upper levels marble is dominant (Figure 2). These rocks were intruded by basic rocks of gabbroic composition which were in turn cut by the Üç Kapılı granitoid of the Early Cenomanian age ( $95 \pm 11$

MINERAL CHEMISTRY OF TOURMALINES FROM THE GÜMÜŞLER SB-HG-W DEPOSITS



**Figure 2.** Detailed geological map of the Gümüşler area, Niğde/Central Turkey (modified after Yıldız, 1978 and Gizaw, 1992). 1: Rasih-Ihsan deposit, 2: Armutlar Tepe occurrence, 3: Sınırı Tepe occurrence, 4: Ekinlik Tepe occurrence, and 5: Mehmetler Yurdı Sivrişi Tepe occurrence. 10784, G.1 and M.19 are tourmaline-bearing sample locations.

Ma; Göncüoğlu, 1986) and its late stage associates in the form of aplite, micropegmatite and pegmatite dykes.

Sb-Hg±W deposits of the Gümüşler area occur at many locations and show varying mineralogical associations such as stibnite±cinnabar, cinnabar±stibnite, stibnite-cinnabar and stibnite-cinnabar±scheelite±barite with gold present in minor quantities. The Rasih-Ihsan deposit is the main mineralized site and contains veins of stibnite-cinnabar-scheelite±barite, stibnite-cinnabar and stibnite and associated replacement type barite-stibnite mineralisation. Milky and vuggy quartz is dominant gangue mineral of the veins in which calcite and barite are also locally present.

The veins are localised along E-W trending and N-dipping faults in marbles, gneisses (as also in Sinirsi Tepe Sb vein, Figure 2) and along marble-gneiss contacts. They are usually small scale, but the Sb-Hg-W±Ba vein is traced over a length of ~ 900 m and a width of 25-100 cm (averaging at 70 cm). Apart from the main ore minerals, this vein also contains galena, pb and Ag-rich Sb-sulphosalts and native gold (up to 27 ppm gold; Akçay, 1994). There is a spatial relationship between mineralised quartz veins and the felsic dykes which are cut by the Sb-Hg-W±Ba vein (Dennis, 1970 and Yıldız, 1978). Similar dykes, together with intensive fracturing of marbles along marble-gneiss contacts, also contributed to the formation of approximately E-W trending breccias containing the Hg±Sb±Au prospect at the Mehmetler Yurdu Sivrisi Tepe (Figure 2).

The Armutlar Tepe Sb-Hg veins, the Sinirsi Tepe Sb vein and the Ekinlik Tepe Hg±Sb veins and replacement zones are other smaller and uneconomic mineral occurrences (Figure 2).

Tourmaline is an accessory silicate mineral which occurs in a variety of hydrothermal mineral deposits such as massive sulphide deposits (Neiva, 1974, Slack, 1982; Taylor and Slack, 1984, Beaty et al., 1988 and Taylor et al., 1992), strata-bound scheelite deposits (Raith, 1988) and magmatic Sn-W deposits (Shibue, 1984). This widespread occurrence of tourmaline makes it a useful petrogenetic mineral to determine the evolution of mineral deposits (Henry and Guidotti, 1985, Joliffs et al., 1986 and Pirajno and Smithies, 1992). The present study is a further investigation of mineral deposits of the Gümüşler area and concentrates on mineral chemistry of tourmalines from varying lithologies and attempts to place some constraints on the genesis of mineral deposits in the Gümüşler area.

## 2. MODES OF OCCURRENCE OF TOURMALINE

Tourmaline has three main modes of occurrence in the Gümüşler area:

- (a) in unmineralised pegmatite (s.no G.1, Figure 2) and micropegmatite dyke: A few tourmaline-rich pegmatite and micropegmatite dykes crop out approximately 1500 m to the east of the Sinirsi Tepe. They are less than 5 m wide and 25-50 m long, and have a major mineral content of quartz, K-feldspar, sodic plagioclase, muscovite and

tourmaline. Tourmaline is also observed in a small granitic plug at the Mehmetler Yurdu Sivrisi Tepe (s.no M.29; Figure 2).

(b) up to three cm long and two cm wide euhedral tourmalines in quartz veins which are mineralised with stibnite and Sb-sulphosalts as at the Sinirsi Tepe occurrence south of the Rasih-ihsan mine (s.no 10784; Figure 2). This type of tourmaline is intergrown with muscovite and is also accompanied by kaolinised feldspars.

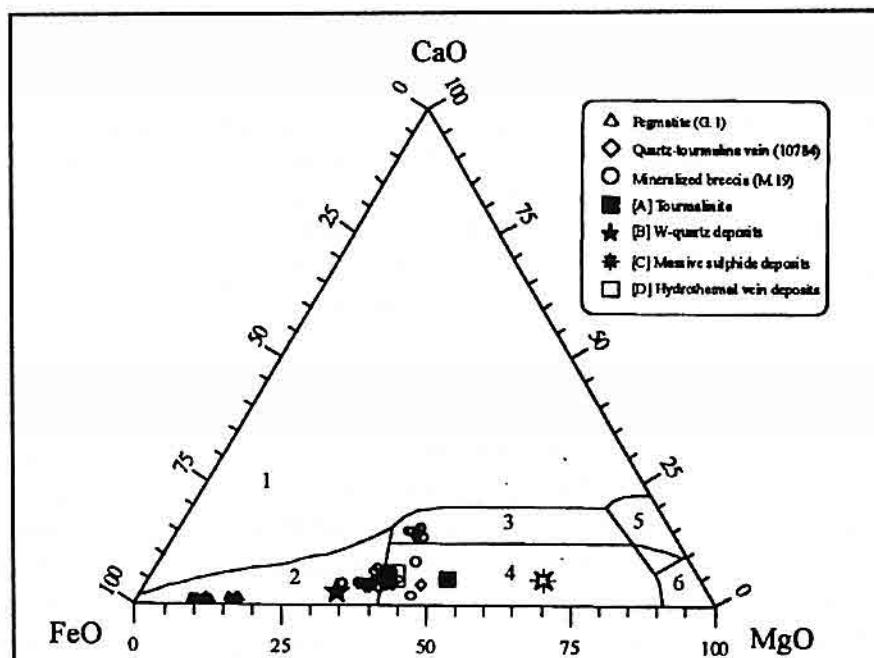
(c) as disseminations in the wall rocks along the main Sb-Hg-W±Ba vein, and in the mineralised breccia at the Mehmetler Yurdu Sivrisi Tepe prospect (s.no, M.19).

### 3. MINERAL CHEMISTRY OF TOURMALINE

Tourmaline has a general formula of  $XY_3Z_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$ . The X site is occupied by Na which may partially be replaced by K or by Ca if valency conditions are satisfied.  $Fe^{2+}$ , Mg and Al+Li are predominant in the Y sites where Zn, Cu, Ba, Mn, V and Cr may also enter. The Z site is filled by mainly Al which can be replaced by  $Fe^{3+}$  (Deer et al., 1992). There are three end members of tourmaline: Fe-rich schorl, Mg-rich dravite and Al and Li-rich elbaite. Schorl and elbaite are usually associated with granitic and pegmatitic rocks whereas dravite is generally found in sedimentary and metamorphic rocks (Henry and Guidotti, 1985; Pirajno and Smithies, 1992).

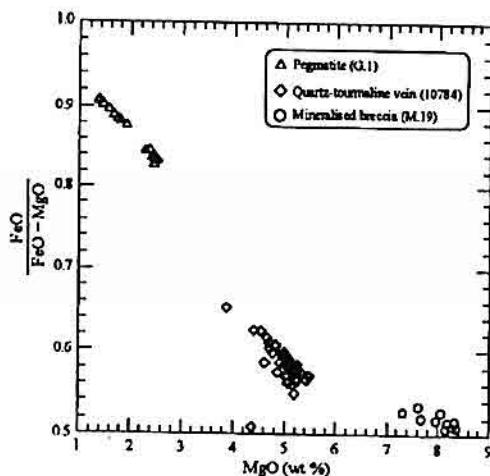
The partial compositions of tourmalines in this study were determined by a JEOL electron microprobe in the geology department at Leicester University (England) and are given in Table 1. Three different samples used in these analyses produced distinctive populations with different  $Fe^* [=FeO/(FeO+MgO)]$  values (Table 1 and Figures 3 and 4). Tourmalines in the pegmatite (sample G.1) are characterized by high iron contents (11.75-13.60 wt%), typical of the schorl end member. Among the three types of samples studied, tourmalines from pegmatite (G.1) have the highest molecular Na contents (2.11-2.35 wt%) but the lowest Mg (1.36-2.51 wt%) and Ca contents (0.13-0.22 wt%, Table 1).

Tourmalines in the mineralised quartz-tourmaline vein at the Sinirsi Tepe (10784) and the mineralised breccia at the Mehmetler Yurdu Sivrisi Tepe (M.29) are compositionally similar in that they represent intermediate series between schorl and dravite (Figure 3). Tourmalines in the quartz-tourmaline vein have more iron (6.29-7.52 wt%) than magnesium (3.86 -5.49 wt%) when compared with the tourmalines from the mineralised breccia (M.19) which have similar Fe and Mg contents (8.62 and 8.00 wt % on average respectively; Table 1 and Figure 4). Na/Ca ratios of tourmalines in pegmatite are in the range of 10.09 - 16.92 with a mean value of 13.75. This is extremely high when compared with the quartz-tourmaline vein as well as the mineralized breccia (Table 1).



**Figure 3.** CaO-FeO-MgO ternary diagram of Henry and Guidotti (1985) showing the composition of tourmalines. Tourmalines representative of different types of mineralization and environment were also plotted for comparison. [A] Tourmalinitic associated with scheelite-bearing marbles and calc-silicate rocks of Austrian crystalline complex (Raith, 1988); [B] Igneous activity-related W-bearing quartz veins of Japan (Shibue, 1984); [C] tourmalines from massive sulphide deposits of Norway (Taylor and Slack, 1984) and [D] magmatic Pb-Zn vein deposits of Bottino, Italy (Benvenuti et al., 1991). 1: Li-rich granitoid pegmatites and aplites, 2: Li-poor granitoid pegmatites and aplites, 3: Ca-rich metapelites, metapsammites and calc-silicate rocks, 4: Ca-poor metapelites, metapsammites and calc-silicate rocks, 5: Metacarbonates, and 6: Metaultramafics.

Point analysis from cores and rims of large tourmaline grains from quartz-tourmaline vein indicate similar results. Titanium values, the increase of which also increases the birefringence of tourmaline (Deer et al., 1992), show only a slight change. As a result of this nearly uniform titanium as well as iron and manganese concentrations of cores and rims, no color zoning is present in the tourmalines studied, although it is a common feature of tourmalines in general.



**Figure 4.** A plot of  $\text{FeO} / (\text{FeO} + \text{MgO})$  vs  $\text{MgO}$  for tourmalines based on the diagram of Pirajno and Smithies (1992).

**Table 1.** Chemical analyses of tourmaline from pegmatite (G.1), quartz-tourmaline vein (10784) and mineralized breccia (M.19).  $\text{Fe}^* = \text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ .  $\text{Na/Ca} = \text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ .

	G.1			10784						M.19		
	Mean	Min	Max	CORES			RIMS			Mean	Min	Max
				Mean	Min	Max	Mean	Min	Max			
$\text{SiO}_2$	35.14	34.69	35.61	35.88	35.23	36.42	35.88	35.43	36.5	35.69	35.24	37.11
$\text{TiO}_2$	0.54	0.39	0.69	0.76	0.46	1.10	0.93	0.63	1.24	0.74	0.31	1.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32.75	31.94	33.30	34.31	32.99	35.23	33.54	30.91	34.42	29.29	28.65	30.76
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.03	0.00	0.06	0.04	0.00	0.08	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.05
$\text{FeO}$	12.82	11.75	13.60	7.00	6.29	7.52	7.12	6.61	7.48	8.62	8.17	8.99
$\text{MnO}$	0.25	0.16	0.33	0.05	0.01	0.08	0.05	0.02	0.12	0.03	0.00	0.06
$\text{MgO}$	2.09	1.36	2.51	4.98	3.86	5.49	5.09	4.40	5.45	8.00	7.32	8.37
$\text{CaO}$	0.17	0.13	0.22	0.63	0.40	0.89	0.73	0.54	0.99	2.51	0.31	3.12
$\text{Na}_2\text{O}$	2.25	2.11	2.35	1.73	1.51	1.92	1.75	1.55	1.86	1.39	1.13	2.47
$\text{K}_2\text{O}$	0.05	0.04	0.08	0.07	0.02	0.08	0.05	0.03	0.07	0.04	0.02	0.06
$\text{NiO}$	0.03	0.00	0.09	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.06	0.02	0.00	0.04
Total	86.11	85.06	87.15	85.48	83.55	86.22	85.21	82.84	86.22	86.35	84.61	87.27
$\text{Fe}^*$	0.86	0.827	0.907	0.585	0.548	0.652	0.583	0.563	0.624	0.519	0.508	0.534
$\text{Na/Ca}$	13.75	10.09	16.92	2.85	2.00	3.90	2.46	1.68	0.03	1.25	0.37	7.97

Number of cations based on 31 oxygens

Si	7.48	7.44	7.58	7.45	7.35	7.56	7.48	7.33	7.70	7.50	7.43	7.69
Ti	0.09	0.06	0.11	0.12	0.07	0.18	0.15	0.10	0.19	0.11	0.05	0.16
Al	8.22	8.08	8.32	8.39	8.18	8.54	8.25	7.84	8.40	7.26	7.15	7.51
Cr	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	3.29	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Fe	2.29	2.10	2.44	1.22	1.09	1.29	1.24	1.15	1.31	1.52	1.42	1.58
Mn	0.04	0.03	0.06	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
Mg	0.66	0.44	0.79	1.54	1.23	1.70	1.58	1.38	1.68	2.50	2.26	2.62
Ca	0.04	0.03	0.05	0.14	0.09	0.20	0.16	0.13	0.22	0.57	0.06	0.71
Na	0.93	0.87	0.97	0.69	0.61	0.78	0.71	0.64	0.78	0.57	0.46	0.99
K	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.21	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Ni	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Total	19.79	19.70	19.85	19.59	19.47	19.71	19.60	19.48	19.68	20.04	20.00	20.09

#### 4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The abundance of tourmaline in the vicinity of mineral deposits has recently drawn much attention. Several authors such as Henry and Guidotti (1985) and Pirajno and Smithies (1992) tried to connect tourmaline chemistry to mineral forming processes and environments. The study of the former authors indicate vividly the changing composition of tourmalines in conjunction with different geological settings (sedimentation, metamorphism, plutonism, etc.; Figure 3).

##### 4.1 Pegmatite dyke

The mineral chemistry of tourmalines discussed in the above section clearly demonstrates the difference between tourmalines from different settings. The tourmaline of the pegmatite is of schorl composition while tourmalines from the quartz-tourmaline vein as well as the mineralised breccia have compositions which are intermediate between schorl and dravite solid solution series. It is very likely that the tourmalines with schorl composition are of magmatic origin as they are associated with the pegmatite dykes. The origin of the other two types of tourmalines, however, is less certain as they plot away from the granite field (1 and 2 in Figure 4.20) according to Henry and Guidotti (1985) and is the basis of the following discussion.

##### 4.2 Quartz-tourmaline vein

Tourmalines of the quartz-tourmaline vein plot between the fields of granitoid and the metasediments (Figure 3). When compared with tourmaline-rich veins (tourmalinites) found in metamorphic terrains (Raith, 1988), tourmalines of the quartz-tourmaline vein contain more iron and less magnesium. In the study area, the vein cross-cuts the host lithologies (schists), thus precluding any possibility of the tourmaline being of metamorphic origin. The vein is mineralised with stibnite and Sb-sulphosalts but the paragenetic relationship between the tourmaline and the opaque minerals cannot be observed beyond a spatial association in the same quartz vein. This spatial association may indicate that tourmaline belongs to the same mineralising process which precipitated the opaque minerals. However, coexistence of tourmaline and muscovite in the vein is indicative of a relatively high temperature of formation (200-600 °C; Kotzer et al., 1993) compared to the opaque minerals which formed at temperatures less than 200 °C (Akçay, 1994). In this case, considering also the presence of pegmatite dykes in the immediate vicinity, tourmaline of the quartz vein may suggest a pneumatolytic stage of alteration (tourmalinisation) and may be due to modification of biotite caused by boric emanations coming from the near-by granitic source. The presence of kaolinised feldspar and muscovite associated with the tourmaline is yet another evidence of such an origin. Examples of similar processes are known from south-west England where the rock is fully tourmalinised apart from quartz giving rise to a quartz-tourmaline rock

(Charoy, 1982).

Chemical composition of tourmalines from the quartz-tourmaline vein supports a magmatic input (at least for boron) as they plot between the fields of granitoid and the metasediments (Figure 3). The relative enrichment of magnesium compared to the tourmalines from the pegmatite (Figures 3 and 4) may be due to interaction of the hydrothermal fluids with surrounding metasediments, rich in magnesium. Such a reasoning was also considered for the tourmalines associated with W deposits in the Kaneuchi mine in Japan (Shibue, 1984) and Pb-Zn vein deposits of Bottino in Italy (Benvenuti et al., 1991) which have higher contents of magnesium and lower contents of iron compared to tourmalines in granites (Figure 3). The tourmalines from both the areas are considered to be of magmatic origin. Indeed, in the former area, a genetic relationship with granite is firmly demonstrated, ascribing relatively higher magnesium contents to interaction of the tourmaline-forming fluid with the host lithologies. In the light of these proven examples, it may be concluded that the tourmalines of the mineralised quartz vein (s.no 10784) are genetically associated with magmatic activity in the study area.

#### **4.3 Mineralised Breccia**

In the mineralised breccia, tourmalines post-date the brecciation as they cut the large quartz fragments. Cinnabar grains which also postdate the brecciation are found in the vicinity of the tourmaline grains. Tourmalinisation occurs also in the near-by granite in the form of tourmaline-quartz patches which suggests the presence of boron in the residual magmatic melt, as also demonstrated by the presence of tourmaline in differentiated aplite and pegmatite dykes. As a result it is proposed that such dykes and associated hydrothermal fluids may be responsible for the tourmalinisation.

The chemical composition of tourmaline depends on the lithologies in which it forms (Henry and Guidotti, 1984 and Taylor and Slack, 1984). During the interaction of the mineralising fluids with the surrounding lithologies some cations such as Ca, Mg and Fe are leached from such lithologies and taken into the crystallizing tourmalines. This may be the reason why the tourmalines in M.19, which is a brecciated contact zone rock between marble and schist, are Ca and Mg rich and thus plot mainly in the field of Ca-rich metasediments (Figure 3).

#### **4.4 Genetic implications**

As a conclusion it is apparent that tourmalines associated with Sb-Hg±W mineral occurrences but located at different geological settings have different chemical compositions, characterised by changing iron and magnesium concentrations. This, however, is not due to a difference in the formation mechanism of tourmalines, but to interaction of tourmaline-forming fluids with host lithologies. Mineralogical evidence,

boron-rich character of the granitic intrusion of the area, and comparison with tourmalines associated with a number of mineral deposits with known genetic mechanisms demonstrates a magmatic affinity for the tourmalinisation in the study area. This may, in turn, indicate that the Sb-Hg±W mineralisation of the Güdüşler area has a magmatic connection and is probably related to post-magmatic fluids, as the mineralisation post-dates the aplite dykes (Akçay, 1994).

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to thank the Turkish Ministry of Education for providing the opportunity to carry out the study in England. The author would also like to extend his gratitude to Dr D. Alderton of Kings College, and Dr. C. J. Moon, Dr. B.C. Scott and Dr. J. Richards of Leicester University for the revision of the manuscript. Mr. Rob Wilson of Leicester University is also thanked for his assistance during the microprobe analysis.

#### 6. REFERENCES

- Akçay,M., 1994. *Genesis of the Stibnite-Cinnabar-Scheelite-Deposits of the Güdüşler Area, Niğde, Central Turkey and Implications on their Gold Potential. Ph.D. Thesis (Unpublished)*, University of Leicester, England, 241 pp.
- Beatty,D.W., Hahn,G.A., and Threlkeld,W.E., 1988. Field, isotopic, and chemical studies of tourmaline-bearing rocks in the Belt-Purcell Supergroup: genetic constraints and exploration significance for Sullivan type ore deposits. *Canadian Journal of Earth Science*, 25, 392-402.
- Deer,W.A., Howie,R.A., and Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals, second edition*. Longman Scientific&Technical, Hong Kong, 696 pp.
- Dennis,R.A., 1970. *The Mineralization at the Hg-Sb-W Mine near Niğde, South-Central Turkey. M.Sc Thesis*, Swansea University, England.
- Charoy,B., 1982. *Tourmalinization in Cornwall, England*. In: Evans,A.M. (ed.) *Metallization associated with Acid Magmatism*, Wiley, New York, 63-70.
- Gizaw, A.T., 1992. *Geology and Mineralisation of Güdüşler Area (Niğde, Turkey). M.Sc. Thesis*, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- Göncüoğlu,M.C., 1981. *Niğde Masifinde viridinli gnaysın kökeni (In Turkish)*. *Bulletin of the Geological Society of Turkey*, 24/1, 45-51.
- Göncüoğlu, M.C., 1986. *Geochronological data from the southern part (Niğde area) of the Central Anatolian Massif. Bulletin of the Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*, 105-106, 83-96.
- Henry,D.J. and Guidotti, C.V., 1985. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, 70, 1-15.

- Jolliff,B.L., Papike,J.J., and Shearer,C.K., 1986. *Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota.* American Mineralogist, 71, 472-500.
- Kleyn,V.D., 1970. *Recommendation of Exploration for Mineralization in the Southwestern Part of Niğde-Çamardi Massif.* M.T.A Report, Ankara (Unpublished).
- Kotzer,T.G., Kyser,T.K., King,R.W., and Kerrich, R. 1993, An empirical oxygen- and hydrogene-isotope geothermometer for quartz-tourmaline and tourmaline-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3421-3426.
- Neiva,A.M.R., 1974. *Geochemistry of tourmaline (schorlomite) from granites, aplites and pegmatites from Northern Portugal.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 1307-1317.
- Oygür,V., Erkale,H.E., Erkan,N., and Karabalkı,N., 1984. *Niğde Masifi Demir Cevherleşmeleri Maden Jeolojisi Raporu* (In Turkish). M.T.A report no 7521, Ankara, (unpublished).
- Özgüneyli, A., 1978. *Niğde-Çamardi kristalin masifi genel prospeksiyon çalışması ve demir-baz metal-wolfram ve altın cevherleşmeleri hakkında çalışma raporu.* M.T.A report no 6851 (unpublished).
- Prajno, F. and Smithies, R. H., 1992. The  $FeO/(FeO+MgO)$  ratio of tourmaline: a useful indicator of spatial variations in granite-related hydrothermal mineral deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 42, 371-381.
- Raith,J.G., 1988. *Tourmaline rocks associated with stratabound scheelite mineralization in the Austroalpine crystalline complex, Austria.* *Mineralogy and Petrology*, 39/3-4, 265-288.
- Shibue,Y., 1984. *Chemical compositions of tourmaline in the vein-type tungsten deposits of the Kaneuchi mine, Japan.* *Mineralium Deposita*, 19, 298-303.
- Slack,J. F., 1982. *Tourmaline in Appalachian-Caledonian massive sulphide deposits and its exploration significance.* *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 91, B81-B89.
- Taylor,B.E. and Slack,J.F., 1984. *Tourmalines from Appalachian-Caledonian massive sulphide deposits: Textural, chemical, isotopic relationships.* *Economic Geology*, 79, 1703-1726.
- Taylor,R. P., Ikingura,J.R., Fallick,A.E., Huang,Y., and Watkinson,D.H., 1992. *Stable isotope compositions of tourmalines from granites and related hydrothermal rocks of the Karagwe-Ankolean belt, northwest Tanzania.* *Chemical Geology*, 94, 215-227.
- Viljoen,R.P. and Ileri,S., 1973. *The Geology and Mineralisation of the Pozantıdag (Niğde) massif of Central Turkey.* Johannesburg consol. Invest. Co. Ltd., Geol. Res. Dept. Report No 39 (Unpublished).
- Yıldız,M., 1978. *Türkiye'de Bazı Civa Yataklarının Oluşum ve Mukayesesi* (In Turkish). M.T.A Publication No 173, Ankara.



## BURIAL DOLOMITIZATION WITHIN ATOKA CARBONATES

**Muhsin EREN**

*Karadeniz Technical University, Trabzon*

**ABSTRACT :** *The burial dolomite occurs in three distinctly different textures within the Atoka carbonates. These are (1) cement (saddle dolomite); (2) replacement; and(3) stylolite-related. Saddle dolomite crystals are recognized in thin sections by their sweeping (undulose) extinction, slightly curved twin surfaces and relatively large crystals with staining colors that are gray or colorless (non ferroan) and blue (ferroan). It occurs as a final filling in residual spaces of primary (intergranular) and secondary (phyllloid algal molds, rarely vuggy) pores and as fracture fillings. Isotopic analysis has provided an estimate of the isotopic composition of saddle dolomite within the Atoka carbonates ( $\delta^{18}O = -3.5$  to  $-4.0 \text{ ‰ PDB}$ ;  $\delta^{13}C = +0.04$  to  $+0.67 \text{ ‰ PDB}$ ), reflecting precipitation from warm formation fluids. The second type of dolomitization is a selective replacement of micrite matrix, which leaves the fossils (particularly phyllloid algae) unaltered. The third type of dolomitization is associated with sutured or nonsutured stylolites in carbonate rocks.*

## ATOKA KARBONATLARINDA GÖMÜLME DOLOMİTLEŞMESİ

**ÖZET :** *Atoka karbonatlarında gömülme dolomiti belirgin olarak üç farklı dokuda gözlenir. Bunlar (1) çimento (saddle dolomit); (2) ornatma (replacement); ve (3) stilolit ilişkili olanlardır. İnce kesitlerde, saddle dolomit kristalleri dalgalı sönmeleri, hafifçe kıvrılanmış dilinim yüzeyleri ve göreceli olarak iri kristallerle tanımlanır. Boyanma renkleri gri ve rensiz (demir içermeyen) ve mavidir (demirce zengin). Bunlar, birincil (taneler arası) ve ikincil (phyllloid algal ve vuggy tipi erime boşlukları) gözeneklerde geç dolgu malzemesi ve çatlak dolgusu olarak gözlenirler. İzotopik analizler, Atoka karbonatlarındaki saddle dolomitin izotopik bileşiminin:  $\delta^{18}O = -3.50$  dan  $-4.00 \text{ ‰ PDB}$ ;  $\delta^{13}C = +0.04$  den  $+0.67 \text{ ‰ PDB}$  olduğunu göstermiştir. Bu ise, saddle dolomitin ilk formasyon sıvılarından çökeldiğini yansıtır. Dolomitlenmenin ikinci tipi, fosillerin değişmeden kalmasını sağlayan mikritik matriksin tercihli ornatıdır. Üçüncü tip dolomitleşme ise, karbonat kayaçları içersindeki süturlu yada sütursuz stilolitlere bağlı olarak gelişir.*

## INTRODUCTION

Atoka (Carboniferous) carbonates in Eddy County, New Mexico (USA), represent a stratigraphic trap within an algal bank complex, and were deposited on the northwest shelf of Delaware Basin\* (Fig. 1). These carbonates are surrounded by marine shale. After deposition, Atoka carbonates underwent a complex diagenetic history that includes marine, subaerial (near-surface freshwater) and burial stages of diagenesis. The burial diagenesis is characterized by authigenic minerals (calcite, albite, quartz, dolomite, dickite, celestite, and pyrite), late compaction and dissolution (1). The primary objective of this paper is to introduce burial dolomitization in Atoka carbonates and its importance (especially saddle dolomite) as a geothermometer, which is an indicator of increased temperatures (2).

## METHODS OF STUDY

This study includes an examination of approximately 104 m of drill-cores from 11 wells (natural gas), located in Eddy County, New Mexico. These cores were provided by "Santa Fe Energy Resources, Inc.". All carbonate cores were etched in a tray containing 10 % HCl. The etched carbonate cores were examined megascopically and with a binocular stereoscope. Sixty-four thin-sections were prepared from these core samples. Each thin-section was stained with a mixture of alizarin red S and potassiumferricyanide to distinguish ferroan calcite and dolomite from normal calcite and dolomite.

Thin-sections were examined under a petrographic microscope to determine petrographic features of dolomites. The isotopic analyses were done on four selected samples of dolomite cement. Oxygen and carbon isotopes were analyzed at "Global Geochemistry Corp.". The results are presented in Table 1. The samples were obtained from stained cores using a modified dental drill.

**Table 1.** Stable isotope analyses of dolomite cement .

Sample no	Well Name	Depth (m)	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
D-1	Sterling Silver 3-1	4122	-3.5	0.50
D-2	Sterling Silver 3-1	4122	-4.0	0.37
D-3	Sterling Silver 32-1	4060	-4.0	0.04
D-4	Sterling Silver 33-1	4077	-3.5	0.67

---

\*The Delaware Basin is the western major structural subdivision of the Permian Basin of west Texas and southeastern New Mexico (3).

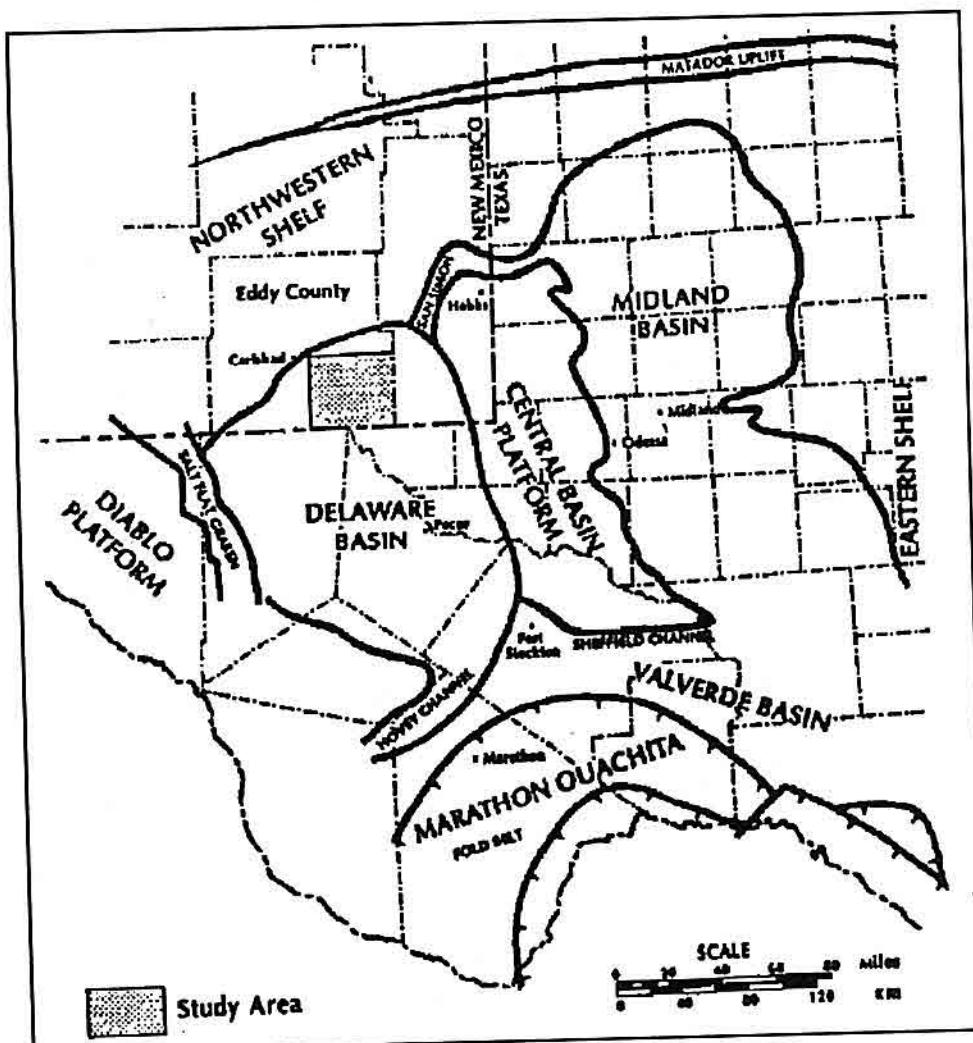
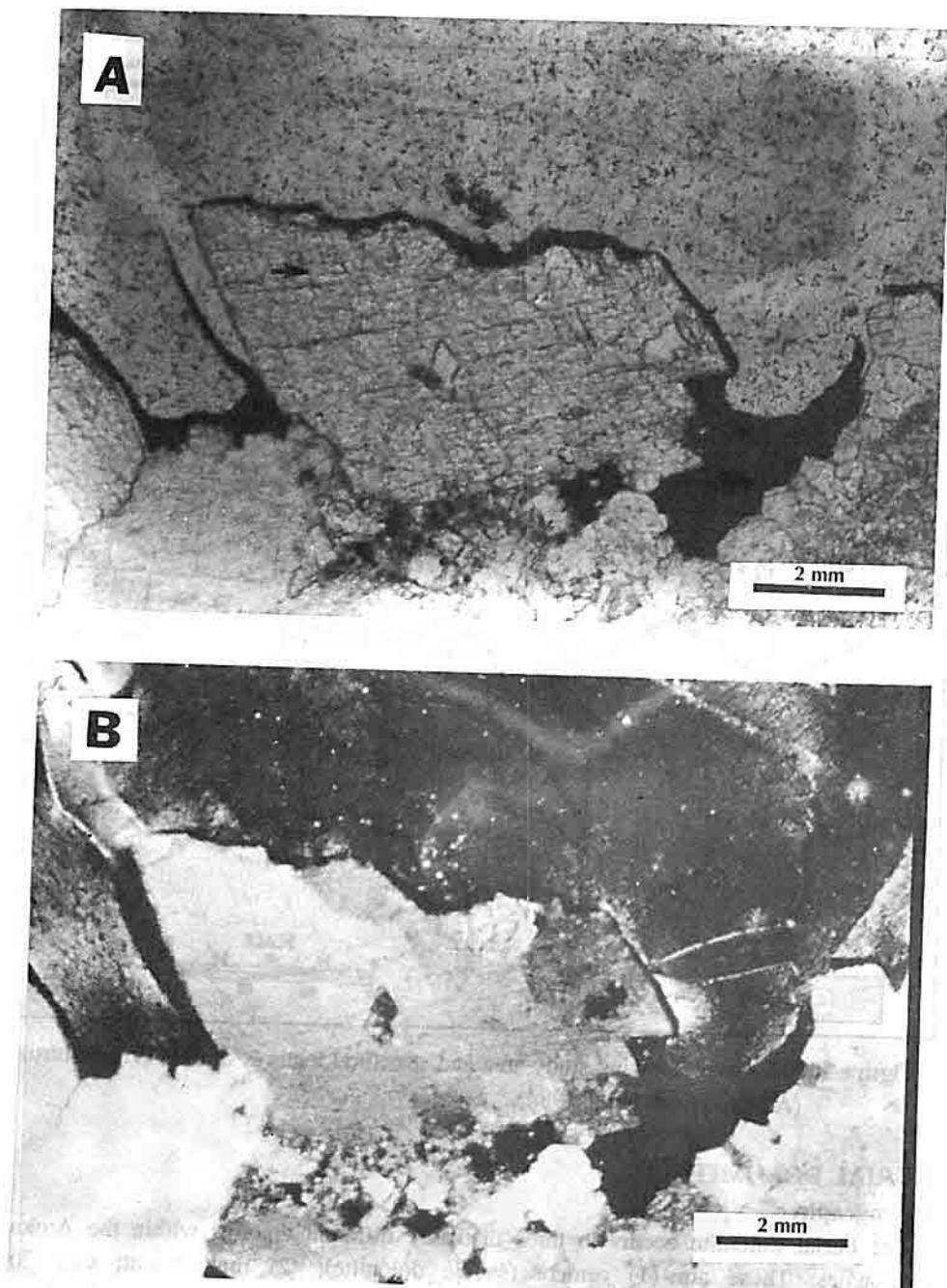


Figure 1. Index map showing study area and structural features of the Permian basin  
(Adapted from Hills, 1984).

## BURIAL DOLOMITE

### Petrography

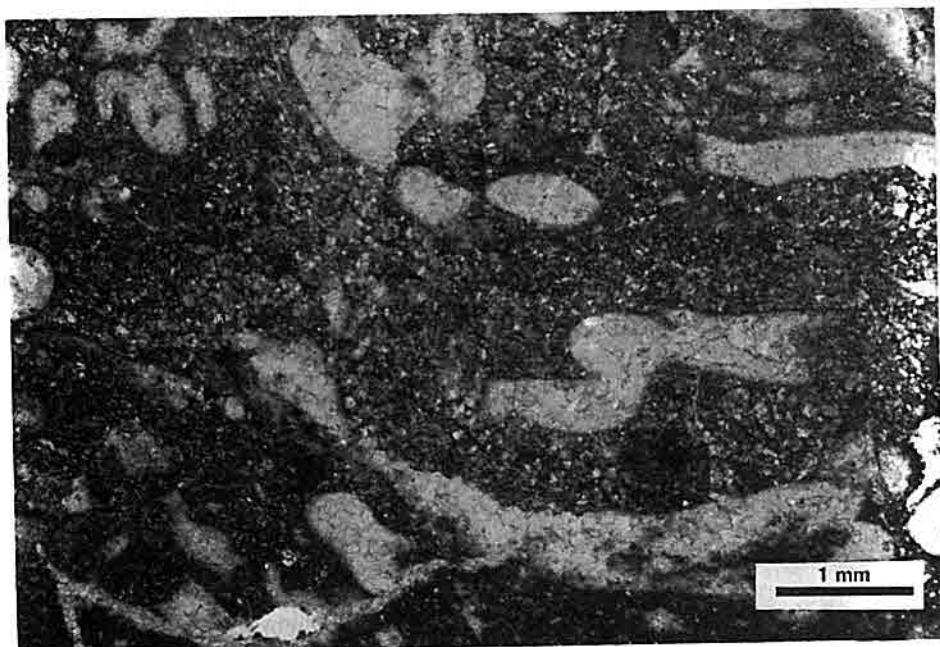
The burial dolomite occurs in three distinctly different textures within the Atoka carbonates. These are (1) cement (saddle dolomite); (2) replacement; and (3) stylolite-related. Saddle dolomite crystals are recognized in thin-sections by their sweeping (undulose) extinction, slightly curved twin surfaces and relatively large crystals (Fig. 2), with staining colors that are gray or colorless (non-ferroan) and blue



**Figure 2.** Photomicrographs of a saddle dolomite crystal showing curved twin surfaces (A) and undulose extinction (B). A - plane - polarized light, B - cross-polarized light. Pure Gold 4-1, 4124 m.

(ferroan). The sweeping extinction reflects either lattice strain (2) or progressive misorientation of subcrystal nuclei along the length of a chain (4). The cloudy appearance of saddle dolomites results from abundant inclusions. Saddle dolomite occurs as a final filling in residual spaces of primary (intergranular) and secondary dolomite cement has crystals with an average size of 400-800  $\mu\text{m}$  and exhibits subhedral crystal shapes. The burial dolomite cement is associated with dickite and celestite cements.

The second type of dolomitization is a selective replacement of micrite matrix, which leaves the fossils (particularly phylloid algae) unaltered (Fig. 3). The replacement dolomite consists of scattered anhedral to euhedral crystals (30-80  $\mu\text{m}$  in size) in the micrite matrix and also clusters with xenotopic or idiotopic fabrics.



**Figure 3.** Photomicrograph showing a selective replacement of micrite matrix by ferroan dolomite (staining blue). Plane - polarized light. Laguna Salado, 3684 m.

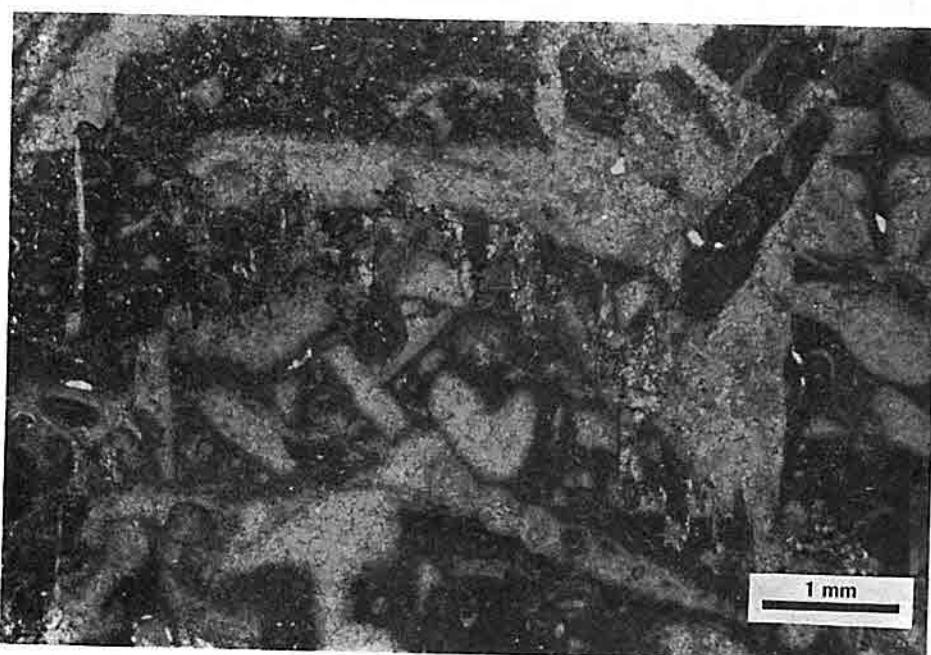
These dolomites are varying from non-ferroan to ferroan, and include many inclusions (gray color). The third type of dolomitization is associated with sutured or non-sutured stylolites in carbonate rocks (Fig. 4). They include replacive dolomite, and/or dolomite cement in enlarged solution channels and fractures. In some solution channels, the dolomite cement coexists with dickite cement.

### Stable Isotope Geochemistry

Stable isotope values for saddle dolomite are  $\delta^{18}\text{O} = -3.50$  to  $-4.00\text{\textperthousand}$  PDB and  $\delta^{13}\text{C} = +0.04$  to  $+0.67\text{\textperthousand}$  PDB. The  $\delta^{18}\text{O}$  values are due to a depletion in heavy oxygen isotopes relative to marine carbonates ( $\approx 0$  to  $+3.00\text{\textperthousand}$  PDB from [5]).

The  $\delta^{13}\text{C}$  values do not exhibit a significant change during burial. The oxygen isotopic composition of a mineral is controlled by the temperature of precipitation and by the oxygen isotopic composition of the water from which the mineral forms (6). Thus possible temperatures of the dolomitizing fluids can be estimated from using the expression of Fritz and Smith, 1970 (7)

$$T^{\circ}\text{C} = 31.9 - 5.55 (\delta_d - \delta_w) + 0.17 (\delta_d - \delta_w)^2$$



**Figure 4.** Photomicrograph showing dolomitization (staining blue, ferroan) along stylolite in phylloid algal packstone/wackestone. Plane-polarized light. Laguna Salado, 3684 m.

where T is temperature in Celsius,  $\delta_d$  and  $\delta_w$  are oxygen isotopic composition of dolomite and formation water (modified seawater (6)) in PDB scale.

$\delta^{18}\text{O}_w$  value is equal to  $-0.2\text{\textperthousand}$  PDB (assumption). By using Fritz-Smith expression, estimated average temperature for dolomite formation is equal to  $54^{\circ}\text{C}$ , which requires a burial depth of 1545 m, assuming a geothermal gradient of  $22^{\circ}\text{C/km}$  (using bottom hole temperature (BHT)) and a surface temperature of  $20^{\circ}\text{C}$ .

$\delta^{13}\text{C}$  values of saddle dolomite are similar to marine carbonates. These values suggest that dolomitization in Atoka carbonates is prior to hydrocarbon generation (natural gas) in surrounding shales which causes extreme  $\delta^{13}\text{C}$  values in carbonates (6, 8).

### MECHANISM OF DOLOMITIZATION

Dolomitization took place during burial of Atoka carbonates at depths of approximately 1500 m, which is indicated by the stable isotope composition and their syn/or post formation with stylolites. In addition, iron content of some dolomites supports the burial origin. This study suggests that dolomitization generally was initiated by replacement of micrite matrix most probably along stylolites. Then dolomite was precipitated in solution channels of stylolites and in fractures related to stylolites. Dolomite precipitation was continued in the residual spaces of primary and secondary pores at temperatures of 50 to 60 °C.

Geochemically, dolomitization is favored at elevated burial temperatures (9,10). The major problem of late burial dolomitization is the source and delivery of  $\text{Mg}^{2+}$  to the sites of dolomitization (6,11,12, and 13). Probably the  $\text{Mg}^{2+}$  is mainly provided by two sources: (1) conversion of smectite to illite (12); and (2) formation water (modified seawater (6)). In addition, Wanless (11) proposed pressure solution (stylolite formation) as a mechanism for generating late-stage dolomites. In this mechanism, dissolution of high Mg-calcite provides a small amount of  $\text{Mg}^{2+}$ . However, this source of  $\text{Mg}^{2+}$  is improbable because high Mg-calcite was stabilized during the extensive freshwater diagenesis of Atoka carbonates (1). Different mineral association along stylolites (calcite, quartz-albite, dolomite (Fig. 4), and pyrite) with their relatively different timings suggest that the stylolites probably served as permeable zones which transmitted fluids.

Boles and Franks (12) suggested that conversion of smectite to illite is capable of releasing large amounts of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Na}^+$ . The  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Si}^{4+}$  are released early and the  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  later. Land (6) concluded that it is doubtful if this process is an important source of magnesium because the smectite-illite transition is accompanied by a concomitantly greater release of calcium (decreasing fluid Mg/Ca ratios), and much of the released magnesium is subsequently removed from diagenetic fluids during chlorite formation. Therefore, seawater or modified seawater (formation water) is the only fluid capable of large-scale dolomitization (6). In Atoka carbonates, most of the residual primary and secondary pores have been occluded completely by dolomite. Thus, the mass balance consideration and compositional changes of formation water (e.g., Fe content) through time suggest that seawater (formation water) cannot be an important source of magnesium. Therefore, an additional fluid mechanism is required. In our case, Atoka carbonates are surrounded by shales; therefore, additional fluid can be provided from shales by the smectite-illite conversion which occurs during

burial temperatures of approximately 50° to 125° C (12,14). This conclusion is supported by a high degree of smectite-illite conversion in surrounded shales.

## CONCLUSIONS

Dolomites in Atoka carbonates were formed from possible saline formation waters at temperatures of 50 -60 ° C, which correspond to burial depths of about 1500 m with the assumption of a geothermal gradient of 22° C/km from BHT.

$\delta^{18}$  values of saddle dolomite (cement) support the idea of that saddle dolomite has potential as a geothermometer, being indicative of elevated temperature (above  $\approx 50$  °C).

Dolomitization in Atoka carbonates was prior to hydrocarbon generation (natural gas) because of  $\delta^{13}$  values. Hydrocarbon generation usually causes extreme values of  $\delta^{13}$  C.

Smectite to illite conversion in surrounding shales possibly provided some ions (e.g.,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) which were transferred by fluids into the Atoka carbonates and contributed to dolomite formation.

## REFERENCES

- Eren, M., 1993, *Petrophysical study of Pennsylvanian Atoka carbonate bank complex Eddy County, New Mexico: Unpublished PhD Thesis, Texas Tech University, 261 p.*
- Radke, B.M., and R.L. Mathis, 1980, *On the formation and occurrence of saddle dolomite: J. Sed. Petrol., v. 50, no. 4, p. 1149-1168.*
- Hills, J.M., 1984, *Sedimentation, tectonism, and hydrocarbon generation in Delaware Basin, West Texas and Southeastern New Mexico: Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull., v. 68, no. 3, p. 250-267.*
- Kretz, R., 1992, *Caroused model for the crystallization of saddle dolomite: J. Sed. Petrol., v. 62, no. 2, p. 190-195.* 5.
- James, N.P., and P.W. Choquette, 1983, *Diagenesis Limestones- the sea floor diagenetic environment: Geoscience Canada, v. 10, p. 162-179.*
- Land,L.S., 1985, *The origin of massive dolomite: Jour. Geol. Educ., v. 33, p. 112-125.*
- Dickson, J.A.D., and M.L. Coleman, 1980, *Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis: Sedimentoloji, v. 27, p. 107-118.*
- Hudson, J.D., 1977, *Stable isotopes and limestone lithification: J. Geol. Soc. Lond., v.133, p. 637-660.*
- Moore, C.H., 1989, *Carbonate diagenesis and porosity: Amsterdam, Elsevier, 338 p.*
- Barnaby, R.J., and J.F. Read, 1992, *Dolomitization of a carbonate platform during late burial: Lower to Middle Cambrian Shady dolomite, Virginia Appalachians: J. Sed. Petrol., v.62, no. 6, p. 1023-1043.*
- Wanless, H.R., 1979, *Limestone response to stress: Pressure solution and 170*

- dolomitization: *J. Sed. Petrol.*, v. 49, no. 2, p. 437-462.
- Boles, J.R., and S.G. Franks, 1979, Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation: *J. Sed. Petrol.*, v. 49, no. 1, p.55-70.
- Given, R.K., and B.H. Wilkinson, 1987, Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanisms of Phanerozoic Dolostone Formation: *J. Sed. Petrol.*, v. 57, no.6, p. 1068-1078.
- Lahann, R.W., 1980, Smectite diagensis and sandstone cement: the effect of reaction temperature: *J. Sed. Petrol.*, v. 50, no. 3, p. 755-760.



## **ANNEXE**



## INTRODUCTION TO THE ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF SULFUR

Lecture Notes

Seminar on Sulfur Isotope Geochemistry

Sponsored by TÜBITAK and Cukurova Üniversitesi

(Adana-Turkey, November 1 through 4, 1993)

Francis SAUPÉ

*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CNRS)*

*BP 20*

*54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex (France)*

### Part I

## FUNDAMENTALS OF SULFUR ISOTOPE GEOCHEMISTRY

### 1 - ATOMS AND ISOTOPES

An atom is built up of a nucleus (with protons and neutrons, together nucleons) and electrons rotating around the nucleus on three-dimensional trajectories called shells. The atomic models were successively developed by N. Bohr (1913), E. Sommerfeld (1916) and A. Schrödinger (1926). The last, based on a probability distribution of electrons is still commonly accepted. According to this model, the electrons continuously rotate around the nucleus and oscillate on both sides of the shells, which are the loci with the highest probability of finding the electrons. Fig. 1 is a planar projection of the atomic model, thus the shells are represented by circles. Protons have a positive charge, electrons a negative one and neutrons have none. In the normal state, an atom is electrically neutral, because the numbers of electrons and protons are equal. Except for the rare earth elements, a new shell begins to fill up only after the inner shells are completely filled.

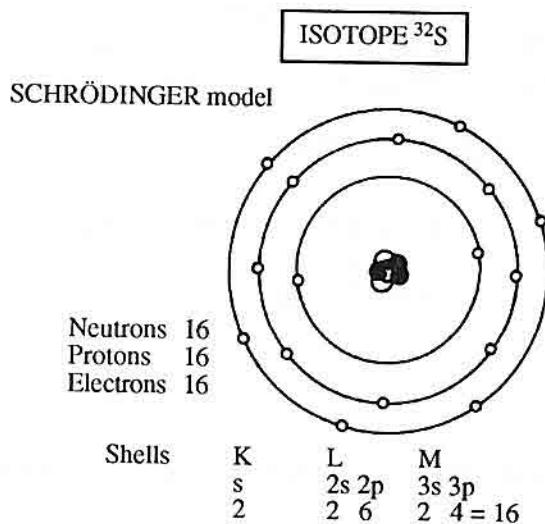
The name *isotope* is derived from ancient Greek and means "same place", referring to the periodic table in which they occupy the same case. The chemical properties of an

---

Contribution of the CRPG n° 1052.

A-1

element are determined by the outer electron shell, because its electrons combine with the electrons of the outer shell of one or several other atoms (of the same element or not) to form molecules or complexes. The number of neutrons is variable from one isotope of the same element to another. Thus the masses differ and this induces slight differences in the physical behavior of the isotopes (evaporation and flow speed etc.) as well as in reaction speed and bond energy. The sulfur isotope  $^{32}\text{S}$  may serve as example (Fig. 1) :



**Figure 1.** Structure of a  $^{32}\text{S}$  atom.

Protons	16	= Z = atomic number
Neutrons	16	= N = neutron number
Electrons	16	
<hr/>		
Mass	32	= A = Z + N = mass number

The electronic configuration of a S atom (regardless which isotope) is the following :

shell K	2 electrons
shell L	8
shell M	6

that is a total of 16, equal to the number of protons (the mass of an electron is negligible, compared to that of a neutron or of a proton). The most stable configuration for a given shell of any atom is the maximum occupancy : that is 8 electrons in the case of shell M.  
A-2

To reach this number, two electrons may be contributed by another atom, for example Pb in galena PbS, hence the valence -2 (sulfides) the electron having a negative charge. Shell M can also loose 6 electrons, hence the valences +6 (sulfates). Intermediate valences exist between -2 and +6, making the chemistry of sulfur highly intricate, but are rarely found in nature, except for the radical thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ . Other intermediate valence states probably exist, but are metastable and transitory, and thus are not frequently found in nature.

Incidentally, sulfur is also a good illustration of the following crystallochemical rules applicable to elements lighter than Ti :

- the lightest isotope is the most abundant (it is called major isotope),
- in the lightest isotope there are as many neutrons as protons (symmetry rule).

## 2 - SULFUR ISOTOPES

In nature, sulfur has four stable isotopes, corresponding to 16, 17, 18 and 20 neutrons. The first determination of the abundances of sulfur isotopes is due to F.W. Aston (1942). There are also radiogenic isotopes of sulfur, they are short-lived and therefore not found in nature. They will not be dealt with here.

The approximate abundances of these four isotopes are (Macnamara and Thode 1950), recalculated with the  $^{32}S / ^{34}S$  ratio fixed at 22.220 by Ault and Jensen (1962) :

$^{32}S$	95.02 % recalculated to	94.941 %
$^{33}S$	0.75	0.769
$^{34}S$	4.21	4.273
$^{36}S$	0.02	0.017

These abundances vary in nature and the variations are highly informative in geochemistry, as we will see in the following pages. The early exploration work on the application of S isotopes to earth sciences was done in 1949 by H. Thode (Canada) and M. Trofimov (ex USSR).

## 3 - RESULTS, STANDARDS, $\alpha$ and $\delta ^{34}S$

The raw analytical results given by the mass spectrometer are  $^{34}S / ^{32}S$  ratios, but such ratios give little information by themselves, unless they are compared to other values.

This implies the idea of standards with which they can be compared. Logically a standard should resemble the pristine, undifferentiated Earth. For the western world, the primary standard is the Canyon Diablo troilite (CDT, Jensen and Nakai, 1962) and the Sikhote Aline troilite for scientists connected to the ex-URSS. These standards were prepared in limited amount and are not currently available. Therefore secondary standards were prepared, the best known are the synthetic set by Monster and Reese (1975) and the

one offered by the International Atomic Energy Agency (IAEA). They also are rare and therefore each laboratory uses its own "working" standard, which is periodically calibrated against the secondary standards. Pure isotopes are available (Eurisotop in France) and can be combined in any ratio. By definition, CDT has a  $^{32}\text{S} / ^{34}\text{S}$  ratio of 22.220 and the Sikhote Aline troilite 22.20.

Standards should fulfill following conditions (Hoefs, 1987) :

- be used worldwide as the zero point,
- be homogeneous in composition,
- be available in sufficient amount for some time (several decades),
- be easy to handle for chemical preparation,
- have an isotope ratio near the center of the natural variation range.

It could be added that a set covering a good part of the natural variation range should be aimed at, and this is not yet the case for sulfur.

The unequal distribution of the different isotopes between two or several sulfur bearing minerals or chemical radicals is called fractionation (analogous to the partition of trace elements between two or several minerals). It is expressed by the fractionation factor  $\alpha$ . Let  $R$  be  $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ ,  $R_A$  and  $R_B$  being these ratios for two substances A and B, the fractionation factor  $\alpha_{A-B}$  between A and B is defined as :

$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B$$

The deviation with regard to the standard is expressed by  $\delta$  values defined as :

$$\delta_{\text{sample}} = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \cdot 10^3 = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \cdot 10^3$$

Similarly, a  $\Delta_{A-B}$  can be defined as the difference between the  $\delta$  values of two substances A and B. Thus, the following relations exist between  $\Delta$ ,  $\delta$  and  $\alpha$  :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B = 1000 \cdot (\alpha - 1) \approx 1000 \ln \alpha \quad (1)$$

It can rapidly be checked that the approximation  $1000 \cdot (\alpha - 1) \approx 1000 \ln \alpha$  has not an important bearing :

$\alpha$	$1000(\alpha-1)$	$1000 \ln \alpha$
0.99	- 10	- 10.05
0.95	- 50	- 51.3
0.90	-100	-105.4

Theoretically and experimentally it is shown that  $\alpha$  is temperature controlled by following relation :

$$1000 \ln \alpha = 10^6 \cdot A / (T \text{ } ^\circ\text{K})^2 + 10^3 \cdot B / (T \text{ } ^\circ\text{K}) + C \quad (2)$$

Temperature is expressed in  $^\circ$  Kelvin.

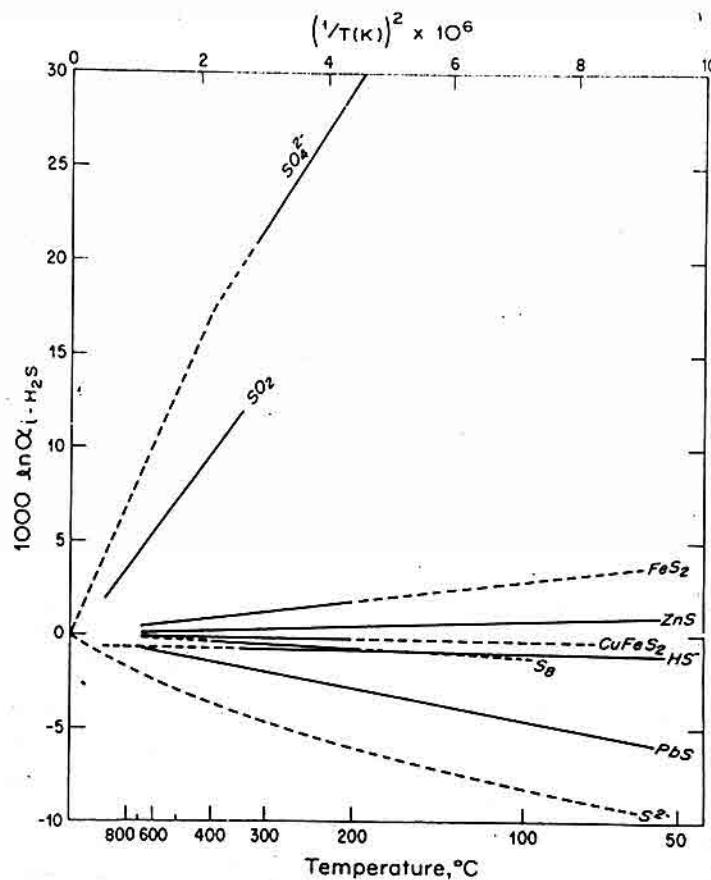
A, B and C are constants and the presently best values for common S compounds with respect to  $\text{H}_2\text{S}$  are given in Table 1; their variations as a function of T are represented in Fig. 2.

**Table 1 - Equilibrium isotopic fractionation factors of sulfur compounds with respect to  $\text{H}_2\text{S}$**  (Condensed from Table 10.1 in Ohmoto and Rye, 1979)

Compounds	A	B	C	T range ( $^\circ\text{C}$ )
Sulfates	5.26 (8.0)		$6.0 \pm 0.5$ ( $\pm 1.0$ )	200-300 $> 400$
Sulfites	(4.12)	(5.82)	(-5.0)	$> 25$
$\text{SO}_2$	4.70		-0.5 $\pm$ 0.5	350-1050
$\text{MoS}_2$	(0.45 $\pm$ 0.01)			
$\text{FeS}_2$	0.40 $\pm$ 0.08			200-705
$\text{ZnS}$	0.10 $\pm$ 0.05			50-705
$\text{FeS}$	0.10 $\pm$ 0.05			200-600
$\text{CuFe}_2\text{S}_3$	(0.05 $\pm$ 0.05)			
$\text{H}_2\text{S}$	0			
$\text{CuFeS}_2$	0.05 $\pm$ 0.08			200-600
$\text{S} (\text{S}_8)$	0.16		$\pm 0.05$	200-400
$\text{HS}^-$	0.06 $\pm$ 0.15		0.06	50-350
$\text{CdS}$	(-0.4 $\pm$ 0.1)			
$\text{CuS}$	(-0.4 $\pm$ 0.1)			
$\text{PbS}$	-0.63 $\pm$ 0.05			50-700
$\text{Cu}_2\text{S}$	(-0.75 $\pm$ 0.1)			
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	(-0.75 $\pm$ 0.1)			

In accordance with these data, in most ore deposits the  $\delta^{34}\text{S}$  values decrease in following order : barite > pyrite > sphalerite and pyrrhotite > chalcopyrite > galena. Exceptions to this sequence are mostly stimulating challenges ...

A further relation, which may be called lever rule, exists between  $\delta_{\text{LS}}$ ,  $\delta_A$  and  $\delta_B$ , the  $\delta^{34}\text{S}$  values of the total S and of its two S compounds resulting from equilibrium,



**Figure 2.** Equilibrium isotopic fraction factors of some common sulfur compounds relative to  $\text{H}_2\text{S}$  (Fig. 10.3 from OHMOTO and RYE, 1979, copyright by and reproduction by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

a and b being the concentrations of these two compounds, such as  $a + b = 1$ . They can be for example pyrite and barite, with respect to the hydrothermal solution from which they precipitated :

$$\delta_{\Sigma S} = a \cdot \delta_A + b \cdot \delta_B,$$

The temperature control of fractionation between two different S species, such as  $\text{S}^{2-}$  and  $\text{S}^{2+}$  is evident on Fig. 2 It is numerically expressed by combining relations (1) and (2) :

$$\Delta_{A-B} = 10^6 \cdot (A_A - A_B) / (T \text{ } ^\circ\text{K})^2 + 10^3 \cdot (B_A - B_B) / (T \text{ } ^\circ\text{K}) + (C_A - C_B) \quad (3)$$

If coeval sample pairs are available, a  $\delta^{34}\text{S}$  vs.  $\Delta_{A-B}^{34}\text{S}$  diagram (Fig. 3) is expressive because it considers measured and not modelized values. Temperatures of precipitation can indirectly be derived on abscissa from the  $\Delta_{A-B}$  values. If isotope equilibrium is maintained at different temperatures, the  $\delta^{34}\text{S}$  sets for both minerals are aligned and the representative lines theoretically intersect for a  $\Delta_{A-B}^{34}\text{S} = 0$ . The common  $\delta^{34}\text{S}$  for the two minerals, read at the intersection, gives the  $\delta_{\Sigma\text{S}}$  of the S source. Temperature is an implicit variable, as abscissa, increasing towards left and reaching infinity for  $\Delta = 0$ . If one of the two components is dominant, its representative line will be less inclined, because according to the lever rule, its isotopic composition will change less than that of the minor compound.

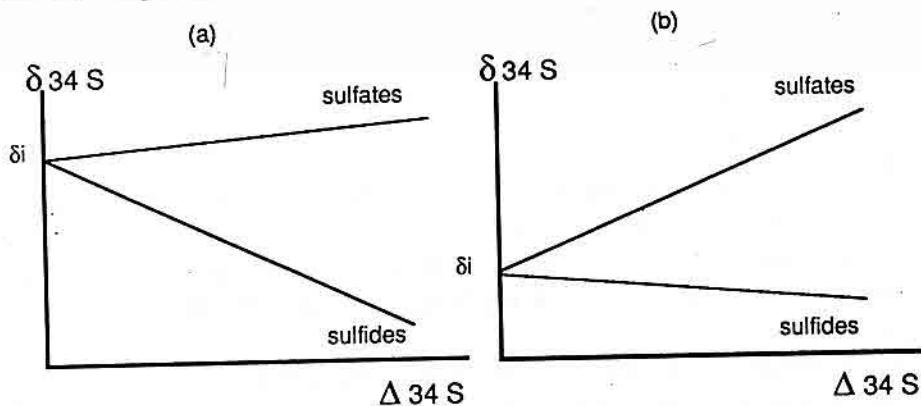


Figure 3.  $\delta^{34}\text{S}$  vs.  $\Delta^{34}\text{S}$  diagram, (a) sulfate dominated and (b) sulfide dominated  
(See also Fig. 15).

#### 4 - MORE ABOUT FRACTIONATION

The fractionation factor  $\alpha$  between two given substances is constant, provided all other thermodynamic parameters are kept constant. It is mainly temperature dependent.

Fractionation has a *physical basis*. It is mainly induced by two mechanisms :

(1) Differing bonding strengths of the S isotopes, as a function of valence state, number of bonds and crystal structure (vibrational energy within the lattice) : the heavier isotope preferentially occupies the sites of higher energy. Thus, the following series gives the decreasing order of  $^{34}\text{S}$  enrichment :  $\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{HS}^-$  and  $\text{S}$ .

(2) Slightly different reaction rates, either in chemical reactions, or in physical reactions (diffusion, volatilization etc.) : the lighter isotope reacting more rapidly.

The *determination of the fractionation factor* between two substances is done by three independent methods :

- empirically, by estimation from analytical results of natural samples, knowing the crystallization temperature by other methods, like microthermometry,
- experimentally, with the special problem of the low solubility of most sulfides and the sluggishness of reactions at low temperatures (early work by Grootenboer and Schwarcz, 1969 and Kajiwara and Krouse, 1971),
- by modelization, knowing the vibration energies of the mineral lattices and the frequency shifts induced by isotope substitutions (early work by Bachinski, 1969 and O'Neil, 1977).

Practically,  $\alpha$  takes near unit values. Taking the highest and lowest isotope ratios known in Nature for S, a maximum theoretical  $\alpha$  of 0.86 can be calculated. Because the highest and the lowest values are not found together,  $\alpha$  is always lower than 0.86.

#### *Fractionation mechanisms*

Three isotope fraction mechanisms are common :

- equilibrium systems,
- kinetic reactions,
- Rayleigh effect.

#### *Equilibrium systems*

The prerequisite to isotope equilibrium is chemical equilibrium. Chemical equilibrium is attained if two opposite reactions go on with the same speed. This equilibrium is shifted if one of the factors changes : P, T or chemical activity (element concentration in a first approximation). Examples of such equilibrium systems relevant to S isotope geochemistry are :

- \* Dissolved sulfide vs. precipitated sulfides in a hydrothermal solution,
- \* Gaseous SO<sub>2</sub> vs. H<sub>2</sub>S in volcanic or geothermal systems,
- \* Coprecipitated sulfides,
- \* Coexisting sulfide and sulfate in magmatic and hydrothermal systems.

All in all, these reactions occur in nature at temperatures above 250 °C, or rather 300 °C. Below these temperatures, the equilibria are too sluggish and need too much time to be attained. Therefore they do not concern geologic systems. An equilibrium system can for example be written as :



#### *Kinetic reactions*

A kinetic reaction involves a unidirectional reaction affecting the sulfur bond. As a rule, <sup>32</sup>S reacts faster than <sup>34</sup>S. The kinetic reactions inducing the largest sulfur fractionations in nature are bacterial sulfate reductions. Two processes are distinguished with respect to the fate of sulfate : assimilatory and dissimilatory reductions.

- The **assimilatory reduction** occurs in autotrophic organisms (living in a purely mineral environment), plants or animals. S is incorporated in proteins, especially amino-acids as  $S^{2-}$ . As the energetic level (bonding) is approximately the same in the living organism as in the dissolved sulfate ion, fractionation is small. In fact, the  $\delta$  in the organic molecules is lowered by 0 to 5 ‰ with respect to initial sulfate (for example from seawater.)
- The **disimilatory reduction** is performed by heterotrophic organisms, principally bacteriae such as *Desulfovibrio desulfuricans* e.g. and others. It is the important reduction mechanism in sediments, and usually referred to as "the bacterial sulfate reduction". These bacteriae are anaerobic and extract the  $O_2$  necessary to life from the sulfates and reject  $H_2S$ . Fractionation is induced by the different reaction rates of  $^{32}SO_4$  and  $^{34}SO_4$ ; it is largest for slow reactions and almost nil for very fast reactions. The combined experimental reaction proposed by Goldhaber and Kaplan (1974) has four steps of which step II (break of the first S-O bond) is the slowest and thus determines the overall kinetics (Fig. 5). The end product is  $H_2S$  that combines with available metals (especially Fe) or escapes. The instantaneous fraction factor may reach 0.975. Evidently, if several reactions occur simultaneously, the slowest controls the overall rate. In the combination shown in Fig. 4 the rate-controlling reaction depends upon the circumstances.

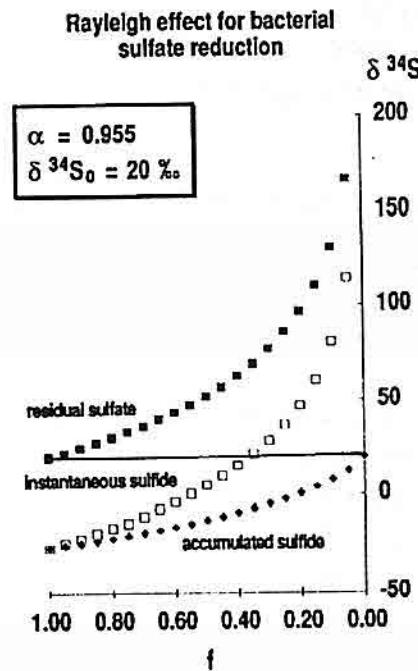
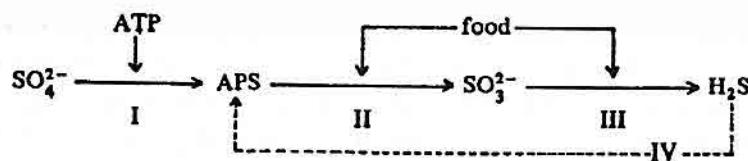


Figure 4. Variations of  $\delta^{34}S$  controlled by a Rayleigh effect in a closed system.

- I : is controlling if the  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration is very low or the food supply extremely high ( $\alpha$  is near 1),  
 II : is normally the rate controlling reaction,  
 IV : may become important in Nature, where reaction rates are much lower (slower growth rates and lesser turnover of S).



**Figure 5.** Dissimilatory sulfate reduction (Goldhaber and Kaplan, 1975, in Hoefs, 1980).

Bacteria cannot live under any circumstances. According to Zobell (1958) the bacterial sulfate reactions are limited by following environmental conditions :

eh	+ 350 to -500 mV
pH	4.2 to 10.4
pressure	1 to 1000 atm
Temperature	0 to 100 °C
Salinity	< 1 to 30 % equiv. NaCl

#### *Rayleigh effect*

A Rayleigh effect occurs if the reaction product of an equilibrium reaction in a closed system is continuously removed, for example because it is insoluble and precipitates. Let us consider the reduction of a sulfate having an initial  $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$  ratio  $R(\text{SO}_4)_0$ . As the reaction starts, three isotope ratios can be distinguished,  $\alpha$  being the fraction factor of the reaction and  $f$  the residual sulfate fraction.

For the residual sulfate (relation derived from the Rayleigh distillation law) :

$$R(\text{SO}_4) = R(\text{SO}_4)_0 \cdot f^{(\alpha - 1)}$$

For the instantaneously formed sulfide :

$$R(\text{H}_2\text{S}) = R(\text{SO}_4)_0 \cdot \alpha \cdot f^{(\alpha - 1)}$$

For the accumulated sulfate, a mean ratio :

$$\text{mean } R(\text{H}_2\text{S}) = R(\text{SO}_4)_0 \cdot [1 - f^{(\alpha - 1)}] / (1 - f)$$

The variations of these three ratios vs.  $f$  are represented in Fig.4.

## 5 - SAMPLE PREPARATION

Evidently, only pure and monomineral samples or substances give interpretable data. The isotope analyses are commonly performed on SO<sub>2</sub> and exceptionally on SF<sub>6</sub>. At the CRPG sulfur isotope laboratory, to obtain SO<sub>2</sub> sulfates are reduced by silica at about 1600 °C (Holt and Engelkemeier, 1970) and sulfides are oxidised with CuO at 1050 °C (Fritz et al., 1974). Elemental S is processed like sulfides. This technique is rapid and ensures good extraction yields (complete extraction of the S present in the sample). The extraction line is operated under vacuum (some 10<sup>-6</sup> torr, 1 torr = 1 mm Hg). By means of several cold traps, SO<sub>2</sub> is isolated from polluting gases like O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, contributed by air or the sample, and purified. Many other techniques are described in literature (see Part IV "References and Selected Bibliography"). Of these, the Kiba method (Sasaki et al., 1979) gives excellent results (a sample digestion with PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> at 250 °C). Special care is exercised to avoid instrumental fractionation by loss of S through formation of undesirable compounds such as SO<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub> or COS. Their absence is indirectly controlled by measuring the reaction yield with a manometer.

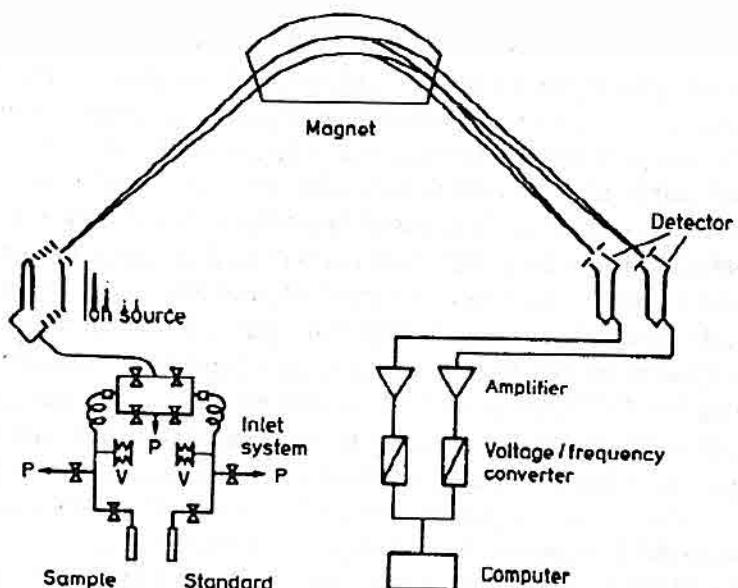
The amount of S necessary in a conventional mass spectrometer for a good analysis is approximately of 3 mg, that is about 100 micromoles, regardless of the chemical form. Recent mass spectrometers work with much smaller quantities and are especially suitable for environmental problems.

## 6 - PRINCIPLES OF MASS SPECTROMETRY, WITH SPECIAL REGARD TO GAS MASS SPECTROMETRY

A mass spectrometer is made up of several parts (Fig. 6). It is kept at a high vacuum (some 10<sup>-8</sup> torr) in order to limit instrumental fractionation of S and protect the sensitive components from water vapour and oxygen. Because it is a polar substance, SO<sub>2</sub> is a "sticky" gas, especially in the presence of water and is adsorbed to the walls of the analytical equipment. It is therefore necessary to keep the mass spectrometer clean, and care must be taken to avoid a "memory" effect, by contamination of a sample by the standard or the previous sample.

1 - The *inlet system* permits to alternatively introduce the analytical standard and the unknown sample through a McKinney valve. Sample gas and standard gas are kept at the same pressure and flow at the same velocity through capillaries into the mass spectrometer in order to avoid an instrumental fractionation between them. However, for both the lighter isotope flows faster than the heavier, inducing a "within" fractionation. The latter cannot be fully eliminated, but is counterbalanced by an identical fractionation for standard and sample. The capillaries reduce the SO<sub>2</sub> pressure from 100 or 200 torrs in the sample vial to a working pressure of 10<sup>-6</sup> torr within the spectrometer.

2 - In the ion source an electron beam strips one electron from the gaseous molecules so that they become positively ions (SO<sup>+</sup> or SO<sub>2</sub><sup>+</sup>) and are accelerated in an electric field and focalized to a beam by electric lenses.



**Figure 6.** Schematic set up of a mass spectrometer (reproduction of Fig. 6 from Hoefs, 1980).

3 - The *mass analyzer* induces a mass separation according to the mass / charge ratio. The Nier-type magnetic analyzer is the most currently used and is made of a magnetic field curving the flow of electrons. The centrifugal force separates the ions according to their masses.

4 - In the *ion detector*, the separated isotopes are collected and counted as electric impulses, amplified and treated by computer. Two or several beams can be counted successively with one collector. They can also be collected and counted simultaneously by two collectors. The multicollector system is currently used and gives a better precision because electronic fluctuations are eliminated.

The following figures give an idea of the analytical errors, showing that the geological variability is dominant :

Mass spectrometry 0.02 %

Preparation of SO<sub>2</sub> 0.2 %

Geological variability up to several % (see § 8)

If S has to be extracted from rocks having normal sulfur contents (see § 9) the error in the preparation of SO<sub>2</sub> is much greater (formation of trace amounts of SO<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, losses by partial combination of S with major constituents like Ca etc.) than if the work is performed on pure S-bearing minerals.

As <sup>34</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> is indistinguishable from <sup>32</sup>S<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O by usual spectrometers, <sup>18</sup>O corrections must be calculated, unless the same reactants (SiO<sub>2</sub> or CuO) are used all the time. As F has only one isotope, there is no correction for SF<sub>6</sub>.

## 7 - PREREQUISITES AND PURPOSES OF THE SULFUR ISOTOPE GEOCHEMISTRY

Data on sulfur isotopes are really useful and informative if they are interpreted within a large array of data provided by other methods, obtained at different observation levels such as paleoenvironment, structure, alteration of the host rocks, space and time relations of the ores with igneous rocks or geothermal activity if any, paragenetic analysis of the ore, microthermometry, radiometric dating and other stable isotopes, to list the more important ones. Like any of these methods, sulfur isotope geochemistry alone is often unable to give a general picture.

The sulfur isotope geochemistry was first used for two purposes :

- identification of the S source ("finger printing"), with the assumptions that magmatic S has a narrow  $\delta^{34}\text{S}$  spread around 0 ‰ and that biogenic S has a wide spread of  $\delta^{34}\text{S}$  values;

- geothermometry.

Both are still aimed at, although with radical changes for finger printing, but since the pioneering works of Sakai (1968) and of Ohmoto (1972) much more information can be derived from S isotopes : thermodynamical, chemical and transportation conditions of ore formation (see § II 3 and 4).

The sampling must be devised specifically for isotope work, together with the analyst. Samples selected *a posteriori* from pre-existing series often give only limited information.

## 8 - OTHER TECHNIQUES OF SULFUR ISOTOPE ANALYSIS

*Secondary ion mass spectrometry* (SIMS) is a developing highly sensitive technique for chemical point analysis. Polished sections of samples are bombarded by a primary ion beam that liberates the ions of the substances forming the sample. These "secondary" ions are analyzed in a mass spectrometer. Although its primary use is for point analysis, the instrument can also be utilized for isotope analysis. The precision is lower than that of a conventional mass spectrometer, roughly 1 ‰ vs. 0.2 ‰ in the case of sulfur, but it offers the advantage of permitting traverses and maps of  $\delta^{34}\text{S}$  values in single crystals (Deloule et al., 1986). The main discovery resulting from this technique is the isotope heterogeneity within the analyzed galena crystals, which should be kept in mind when interpreting S isotope data. Examples of variation ranges given by Deloule et al. (1986) are -7.5 / -12.0; -6.3 / -11.1; 11.8 / 20.8 in three different crystals.

*Induction-coupled plasma mass-spectrometry* (ICP-MS) will probably be a powerful tool in the near future, with the enormous advantage of speed and low detection limit, at the expense however of precision.

### 9 - MIXING OF TWO ISOTOPES

Mixing of two hydrothermal solutions or of a hydrothermal solution with meteoric water is a plausible mechanism of ore deposition. It changes chemical or thermodynamic features of the fluids such as pH, Eh,  $f_{O_2}$ ,  $a_{S_2}$ , stability or solubility of the transport complexes and leads to precipitation of ore minerals. Therefore it is necessary to be able to identify mixing in nature or in environmental problems. The mixing equation of two isotopes of different  $\delta$  values can be written as follows.

Let  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  and  $\delta_m$  be the figures for constituents 1 and 2, and for the mixture respectively,  $x$  the abundance ratio of constituent 2 to constituent 1. They are related by equation :

$$\delta_m = (\delta_1 + x \cdot \delta_2) / (1 + x)$$

The representative curve of the variation of  $\delta_m$  of the mixture a function of the abundance ratio is a hyperbola (Fig. 7).

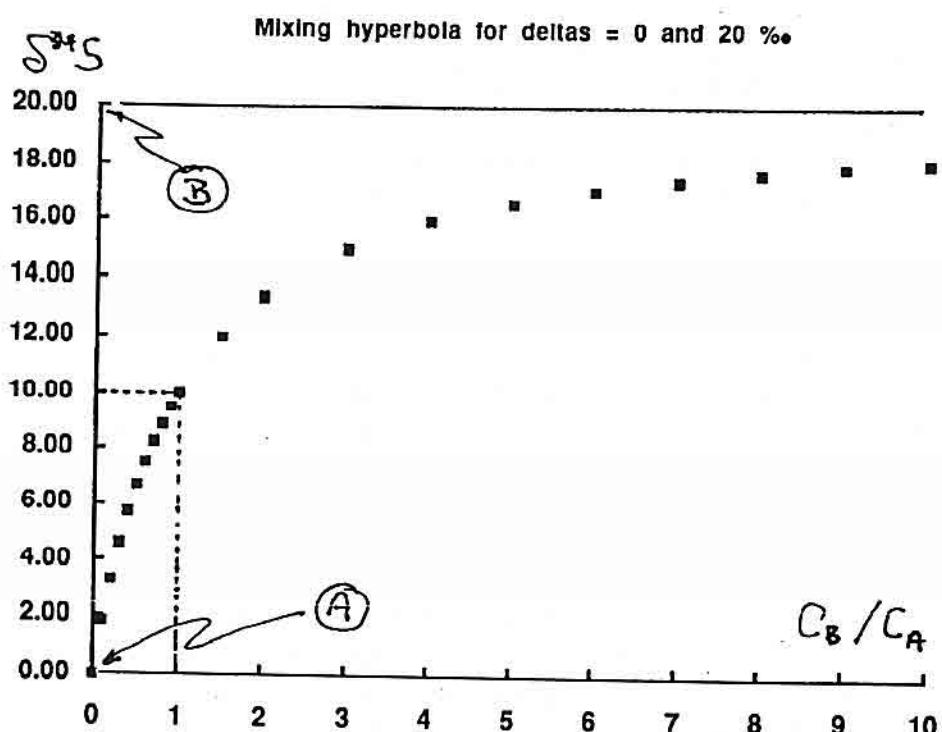


Figure 7. Isotopic composition resulting from mixing of two constituents having different isotopic compositions.

## Part II

## SULFUR ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF THE NATURAL MEDIA

## 1 - MAJOR SULFUR RESERVOIRS

The knowledge of the potential S sources is important for establishing isotope mass-balances, which need to know the  $\delta^{34}\text{S}$  of the source rock and the amount of available S, with the limitation that extraction may be incomplete, thus inducing fractionation. A reservoir has not necessarily high sulfur contents. It suffices that its volume be very large.

The major reservoirs and sources of S are :

- mantle and deep crust,
- country rocks, especially black shales or evaporites,
- seawater, either directly if sulfides or sulfates derive their S from contemporaneous seawater sulfate, or with a time lag if they proceed from dewatering of sediments in way of lithification.

Average sulfur contents of the major rock types (from Rösler and Lange, 1972; Wedepohl, 1970-1977) and average  $\delta^{34}\text{S}$  (from Nielsen, 1979) :

Rock types	average S content	$\delta^{34}\text{S}$ range (‰)
Silicic magmatic rocks	300 ppm	- 5 / 22
Basic magmatic rocks	300 ppm	- 5 / 5
Ultramafic rocks	100 / 300 ppm	
Shales	2400 / 3000 ppm	- 42 / 15
Sandstones	240 ppm	- 20 / 18
Limestones	1200 ppm	- 35 / 25
Coal and lignite	1 % (sometimes up to 3 %)	- 35 / 30
Oil	0.3 % (sometimes up to 3.7 %)	- 25 / 30
Present seawater	884 ppm	22
Metamorphic rocks :	≈ 10 % of the parent rocks	
Average crust (= clarke)	470 ppm	- 65 / 90

Note the small range of variation for the S contents, except for fossil fuels, in contrast to the large variations of the  $\delta^{34}\text{S}$  values. The overall variation in nature is from -65 ‰ to 90 ‰ (Hoefs, 1980).

## 2 - SULFUR IN THE MANTLE

The isotopic composition of mantle sulfur can be inferred from unaltered ocean floor basalts, from mantle xenolithes in continental basalts and ultramafic rocks. Low values make sulfides the stable S species in the mantle (Kyser, 1986). Pyrrhotite, chalcopyrite and pentlandite are the dominant sulfides in mantle materials.

*Total sulfur concentration and  $\delta^{34}\text{S}$  of unaltered ocean-floor basalts : a literature review.* What are total sulfur content and  $\delta^{34}\text{S}$  of "uncontaminated" mantle derived basalts ? Unaltered basalts, and particularly glasses and sulfide globules in basalts, deserve special attention for this purpose. The juvenile sulfur concentration of submarine basalts was first determined from glasses to be of  $800 \pm 150$  ppm with no systematic differences between the different petrographic types (Moore and Fabbri, 1971). Schneider (1970) investigated Tertiary continental tholeiitic, alkali-olivine and alkali-rich undersaturated basalts from western Germany. As the alkali-olivine basalts ( $n = 11$ ) are among the least differentiated basalts, their mean sulfide  $\delta^{34}\text{S}$  of  $1.9\text{\textperthousand}$  with a negligible scatter is considered by him to be representative of the mantle. Tholeiitic basalts have the lightest sulfur ( $\delta^{34}\text{S} = -0.5\text{\textperthousand}$ ;  $n = 7$ ), with a difference between sulfide and sulfate sulfur in the range of the analytical error. Because of their higher  $\text{H}_2\text{O}$  content, the alkali-rich undersaturated basalts have a higher  $f_{\text{O}_2}$  that favours the formation of  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  besides  $\text{H}_2\text{S}$ . The "fractionation connected with this oxidation led to a total enrichment of  $^{34}\text{S}$  in the rock" (Schneider, 1970). A mean  $\delta^{34}\text{S}$  for 24 pyrites from the Cyprus pyrite deposits of  $3.8\text{\textperthousand}$  was found by Johnson (1972). Undegassed ocean-floor basalts are significantly enriched in sulfur, compared to subaerial basalts (Moore and Fabbri, 1971) or to basalts erupted at water depths of less than 200 m (Moore and Schilling, 1973). Four abyssal tholeiites (Mid-Atlantic Ridge near  $30^\circ\text{N}$ ) analyzed by Kanehira et al. (1973) gave a mean  $\delta^{34}\text{S}$  of  $1\text{\textperthousand}$  and their sulfur concentration is estimated to be  $1500 \pm 300$  ppm. Grinenko et al. (1975) found a mean  $\delta^{34}\text{S}$  of  $1\text{\textperthousand}$  for rocks of the Mid-Ocean ridges. However, these authors explained the increase of  $\delta^{34}\text{S}$  from  $-0.8$  to  $2.3\text{\textperthousand}$  with increasing "metamorphism" by an influx from depth of volatiles enriched in  $^{34}\text{S}$ , a view difficult to retain.

Experiments by Mott et al. (1979) showed that the equilibration between seawater and basalt is extremely rapid at a geologic time scale above  $300^\circ\text{C}$ . Reduced sulfur is rapidly leached from basalt into seawater and percolating seawater sulfate is reduced by basalt  $\text{Fe}^{2+}$  (in olivines and pyroxenes). An average of  $2.1\text{\textperthousand}$  was found for 16 pyrite and chalcopyrite samples from recent or active sulfide mineralization on the East Pacific Rise near  $21^\circ\text{N}$  by Arnold and Sheppard (1981) : "about 90 % of the sulfur was leached from the basaltic host rocks by the circulating-seawater hydrothermal fluids" and are thus representative of the basalt sulfur. The total sulfur concentration and its isotopic composition in sea-floor basalts from a variety of localities (FAMOUS area; Galapagos, Juan de Fuca and Reykjanes Ridges; Cayman Trough and Kilauea East Rift) were

investigated by Sakai et al. (1984). The sulfur concentrations vary between 670 and 1100 ppm, averaging 800 ppm (except for the Galapagos Ridge samples that average 1530 ppm). The estimated mean  $\delta^{34}\text{S}$  is  $0.3 \pm 0.5\text{‰}$  and the average  $\delta^{34}\text{S}$  difference between sulfate and sulfide is  $\Delta_{\text{sulfate - sulfide}} = 7.4 \pm 1.6\text{‰}$ .

In contrast to these ocean-floor tholeiitic basalts, Quaternary tholeiitic and calc-alkalic basalts from the Japanese island arc are depleted in sulfur ( $< 120$  ppm) and are enriched in  $^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S} = 5$  to  $7\text{‰}$ ) : Ueda and Sakai (1984) concluded that alkalic and tholeiitic series derive from different sources and that the first are uniformly distributed in the mantle whereas the second are heterogeneous; the lesser sulfur concentration of continental basalts, compared to submarine basalts is explained by degassing. Von Gehlen (1988) suggests a mantle  $\delta^{34}\text{S}$  of  $1.3\text{‰}$ . Chaussidon (1988) and Chaussidon et al. (1989) showed the mantle to be heterogeneous with respect to sulfur isotopes. He found for pentlandite-enriched sulfide globules resulting from partial melting of the mantle  $\delta^{34}\text{S}$  values of  $3 \pm 1\text{‰}$  and estimated the mantle to have 300 ppm sulfur and a  $\delta^{34}\text{S} = 0.5\text{‰}$ .

*Total sulfur concentration and  $\delta^{34}\text{S}$  of ultramafic rocks and carbonatites.* Ultramafic rocks and carbonatites offer another source of information on mantle sulfur. Mitchell and Krouse (1975) showed that individual carbonatite occurrences have distinct sulfide or barite  $\delta^{34}\text{S}$  which deviate from the mean meteoritic composition. Only the barite-free Phalabora carbonatite, in which sulfide predominates over sulfate, can validly be used to estimate the  $\delta^{34}\text{S}$  of the carbonatite source. They suggested that mantle sulfur is slightly heavier than meteoritic sulfur and that its  $\delta^{34}\text{S}$  is 1 to  $2\text{‰}$ . Komatiites from the European C.I.S. (ex U.S.S.R.) have sulfur concentrations ranging between 400 and 7700 ppm (with an average of 1000 ppm sulfur;  $n = 48$ ) and a narrow spread of  $\delta^{34}\text{S}$  between  $-1.4$  and  $4.2\text{‰}$ , with a mean of  $1.6 \pm 0.2\text{‰}$  (Grinenko et al., 1987).

*Estimate of the total sulfur concentration and the  $\delta^{34}\text{S}$  of the upper mantle.* The quoted papers converge toward a  $\delta^{34}\text{S} = 1\text{‰}$ , despite the wide petrographical and geotectonic range of the material analyzed. From this short review we take for the upper mantle a sulfur concentration of 1000 ppm present as sulfide or dissolved in the glass, within the range of  $850 \pm 150$  ppm given by Nielsen (1978), and a  $\delta^{34}\text{S}$  of  $1\text{‰}$ .

A "dynamic system" : DSDP hole 504 B. The figures reported hitherto in this review are somewhat "static" because they were aimed at characterizing the undifferentiated mantle. The DSDP hole 504 B was drilled at approximately  $1^\circ\text{N}$ , between the Ecuador and the Panama Fracture Zones. It offers the first "dynamic" insight into the evolution of the sulfur geochemistry within a 1288 m deep section of hydrothermally altered oceanic crust. The volcanic pile intersected by hole 504 B is made up of three different units : a dyke zone at the bottom, a transition zone, and a pillow zone at the top. The reaction between the basalts of this section and the convectively circulating seawater led to : (1) a redistribution of magmatic sulfur within the pile, (2) a fixation of part of the seawater sulfur, and (3) the loss of some magmatic sulfur to the seawater. The combined result of

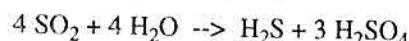
these processes is an increase in both the total sulfur concentration and the  $\delta^{34}\text{S}$  in the upper oceanic crust (Alt et al., 1989).

At temperatures above 250 °C, the principal mechanism of sulfate reduction is postulated to be the reaction of  $\text{SO}_4^{2-}$  with  $\text{Fe}^{2+}$  producing  $\text{S}^{2-}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , as experimentally shown to be possible in oceanic environment by Mottl et al. (1979). This does however not signify that all  $\text{S}^{2-}$  in oceanic rocks is derived from seawater (Alt et al., 1989). The respective stability fields of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{S}^{2-}$  depend upon pH, T and  $\log f_{\text{O}_2}$  (Ohmoto, 1972, 1986). Conversely indications on these parameters can be derived from the  $\delta^{34}\text{S}$  values.

### 3 - SULFUR IN MAGMATIC ROCKS

Because of the uptake of sedimentary sulfur, silicic magmas display a greater  $\delta^{34}\text{S}$  variation range than mafic magmas. The sulfur fractionation will be governed by the following reactions. At the melting temperatures of magmas, between 750 °C and 1200 °C according to their compositions, the two dominant S species are  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ . Pyrite is unstable at this temperature and pyrrhotite will form, in isotope equilibrium with the magma. At the conditions of an anhydrous basaltic melt,  $\text{SO}_2$  is predominant and its solubility directly dependent upon the FeO content of the melt, but it is low (Burnham, 1979). In the presence of water, at constant  $f_{\text{O}_2}$ , the ratio  $f_{\text{H}_2\text{S}} / f_{\text{SO}_2}$  increases because  $f_{\text{H}_2}$  increases.  $\text{H}_2\text{S}$  is relatively soluble in the melt as  $\text{HS}^-$ . In other words, if  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  increases,  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  and  $f_{\text{HS}^-}$  will increase. Two issues are possible : (1) all aqueous S species are converted to  $\text{H}_2\text{S}$  and  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  is unbuffered or, (2)  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  is buffered and  $\text{H}_2\text{S}$  will form  $\text{FeS}$ .

Upon cooling, the  $\text{HS}^-$  dissolved in the magma will enrich in the fluid phase and will form  $\text{H}_2\text{S}$  or  $\text{SO}_2$  according to value of  $f_{\text{O}_2}$ . With further cooling, following reaction will take place :



explaining (1) hydrothermal alteration (silicification and kaolinization, by destruction of the silicate minerals) and (2) simultaneous precipitation of sulfides and sulfates.

### 4 - SULFATE / SULFIDE EQUILIBRIUM IN HYDROTHERMAL SYSTEMS ABOVE 250 °C

The temperature dependence of fractionation was stressed above (Fig. 2 and 3, Table 2). In the early days, the interpretation of S isotope data was mostly orientated by this relation, but Sakai (1968) and Ohmoto (1972, 1986) showed that other thermodynamic parameters, like pH and  $f_{\text{O}_2}$ , can substantially modify the fractionation of S isotopes (Pressure has little bearing). The reader is referred to the following texts for detailed treatment of these aspects : Ohmoto (1972, 1986), Ohmoto H. and Rye R.O. (1979) and A-18

**Table 2** - Isotopic enrichment for sulfur species i at different temperatures, expressed as  $\Delta_i = \delta^{34}S_i - \delta^{34}S_{H_2S}$  (‰).  
 (Condensed from Economic Geology, 1972, Vol. 67, p. 554)

Compound	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
HS <sup>-</sup>	-1.9	-1.6	-1.4	-1.4	-1.3
S <sup>2-</sup>	-8.2	-7.1	-6.2	-5.5	-4.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , sulfates	39.0	32.0	26.5	22.0	19.0
ZnS, FeS	-0.9	-1.2	-1.4	-1.5	
FeS <sub>2</sub>	0.8	0.1	-0.3	-0.6	
PbS	-5.1	-4.5	-4.1	-3.8	-2.9

Rye R.O. and Ohmoto H. (1974). The reason for the influence of pH and  $f_{O_2}$  was given above (Part I, § 4) : the chemical equilibrium between the different members in the series of decreasing  $^{34}S$  enrichment ( $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $HS^-$  and  $S$ ) is controlled by pH and  $f_{O_2}$ .

Three S species are important at temperatures above 250 °C :  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$  and  $H_2S$ . Lower temperatures are not taken into account because equilibrium takes too long to establish. A three dimensional pH - log  $pO_2$  - T diagram (Fig. 8 - log  $pO_2$  is also written  $\log f_{O_2}$ ) shows that the relative stability fields of these species depend upon the three parameters of the diagram. The stippled transition zones represent conditions where the proportions of two species in equilibrium vary between 1 : 10 and 10 : 1. Outside of these zones, one of the three S species is strongly predominant. The diagram was calculated for a total S content of 0.1 mole / kg  $H_2O$ . This content is in the order of magnitude of seawater and higher contents would expand the pyrite field towards higher pH and lower log  $f_{O_2}$  values. The total sulfur content of the system is kept constant, so that  $\delta_{SS}$  remains constant. Under isotope equilibrium conditions at 250 °C, if barite has  $\delta^{34}S = 24.0\text{ ‰}$ , the  $\delta^{34}S$  values would be 1.2 ‰ for pyrite, 0.2 ‰ for sphalerite and -2.4 ‰ for galena. The absolute values may change, but the differences between the different minerals will be the same.

Let us start with a fluid having following features (point A) :

$$\delta_{SS} = 0\text{ ‰}, T = 250\text{ °C}, pH = 5, \log f_{O_2} = -38 \text{ and total S } 0.1 \text{ mole / kg } H_2O.$$

About 95 % of the dissolved S will be  $H_2S$ , and the  $\delta^{34}S$  of  $H_2S$  will be close to that of the bulk S, that is  $\approx 0\text{ ‰}$  (Remind the lever rule !). The  $\delta^{34}S$  of the minerals in equilibrium with this solution can easily be deduced from the relations :

$$\begin{aligned}\delta^{34}S_{gal} &= \delta^{34}S_{barite} - 31 \\ \delta^{34}S_{sphal} &= \delta^{34}S_{barite} - 28 \\ \delta^{34}S_{pyr} &= \delta^{34}S_{barite} - 26\end{aligned}$$

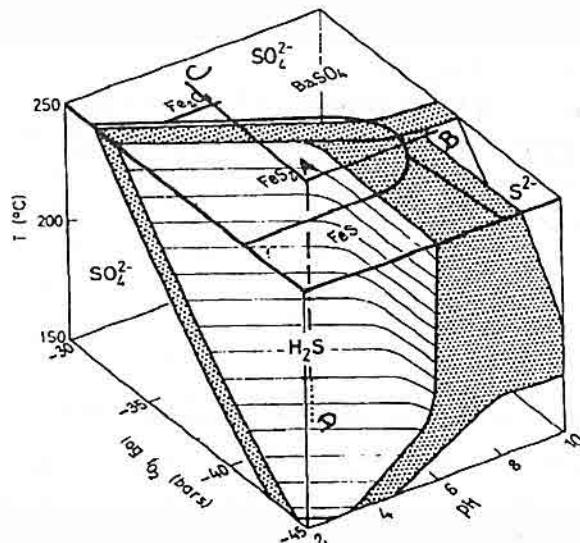


Figure 8. - pH -  $\log f_{\text{O}_2}$  - T diagram (Fig.4 from Nielsen, 1979 slightly modified).

With a pH increase, for example because the ascending solutions react with a carbonate host-rock, the representative point will move towards the  $\text{S}^{2-}$  field and this species will have a  $\delta^{34}\text{S}$  close to 0 ‰ as it is the dominant species (point B). The  $\delta^{34}\text{S}$  of the precipitated minerals will again follow the lever rule and the above relations.

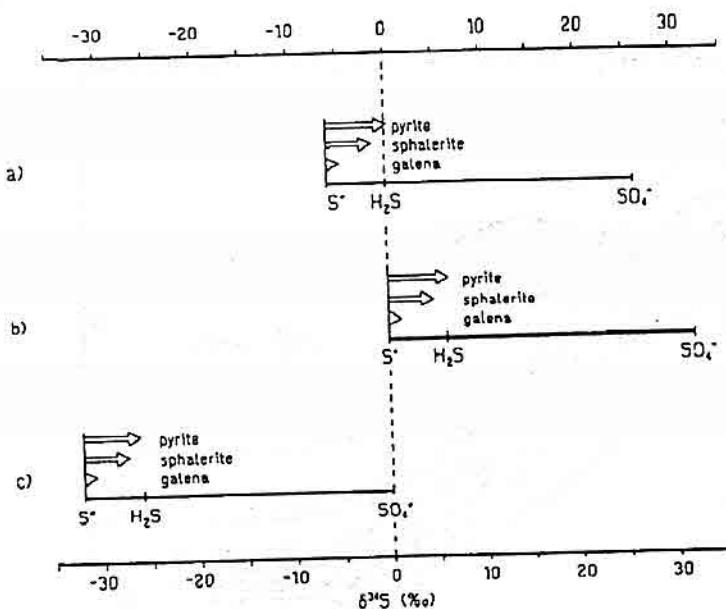
If  $\log f_{\text{O}_2}$  increases, for example by mixing of the ascending solutions with oxygenated, sulfur free meteoric waters (the temperature effect being neglected at a first time), the representative point is shifted into the  $\text{SO}_4^{2-}$  field (point C). The sulfates will then have a  $\delta^{34}\text{S}$  near 0 ‰ and the  $\delta^{34}\text{S}$  of the other minerals will follow. It is evident that the field  $\text{SO}_4^{2-}$  field can also be reached by cooling, following a vertical path (point D).

As a general rule, the sulfate  $\delta^{34}\text{S}$  will always be higher than that of the source, the sulfide  $\delta^{34}\text{S}$  always lower and the respective differences will depend upon the  $f_{\text{O}_2}$  and pH. The difference  $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate} - \text{sulfide}}$  between the  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfate and sulfide is  $f_{\text{O}_2}$  independent but temperature dependent.  $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate} - \text{sulfide}}$  is constant if the temperature is constant. The relations between  $\Delta^{34}\text{S}$  and the  $\delta^{34}\text{S}$ 's are represented in Fig. 9. As a last consequence, the use of Ohmoto's diagrams and the discussion of the sulfur source requires that T, pH and  $f_{\text{O}_2}$  during remobilization and ore deposition be known by other methods.

Very briefly, at constant T (Fig. 10) the  $\delta^{34}\text{S}$  of the dominant minerals will be close to the  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ , that is

sulfates, for high pH and  $f_{\text{O}_2}$ , and  
sulfides, for low pH and  $f_{\text{O}_2}$ ,

but the difference will be notable only for the subordinate minerals. In the transition zones, marked by stiples on Fig. 10, small variations of pH or  $f_{\text{O}_2}$  will induce strong variations of  $\text{S}^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$  and thus of  $\delta^{34}\text{S}$ .



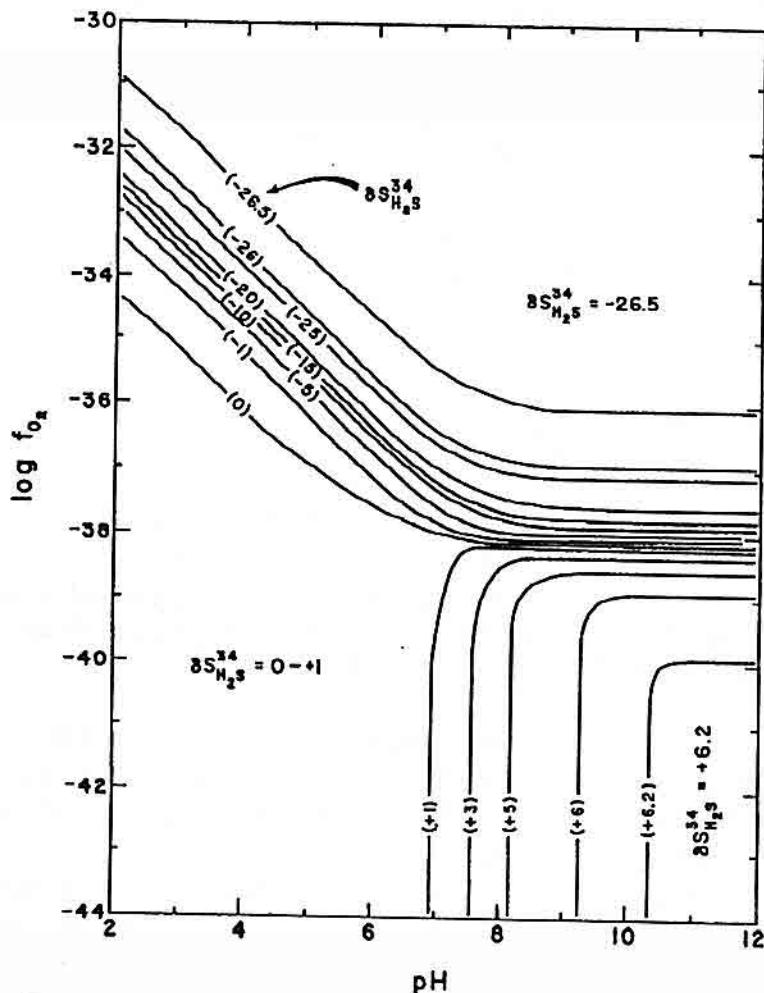
**Figure 9.** Relation between  $\delta^{34}\text{S}$  of different minerals and  $\Delta^{34}\text{S}$  in a hydrothermal solution of constant  $\Sigma\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  and temperature in response to pH and  $f_{\text{O}_2}$  variations (Fig. 5 from Nielsen, 1979, slightly modified).

If the initial conditions are changed by reaction with carbonate host-rocks (shift from point A to point B in Fig. 10) a smaller dispersion of the new  $\delta^{34}\text{S}$  values can be expected than if the changes result from mixing of two fluids (shift from A to C) because the reaction is buffered only in the first case.

The time necessary for sulfates and sulfides to reach isotopic equilibrium in acid hydrothermal solutions at pH = 2 was experimentally determined by Ohmoto and Lasaga (1982). For a total S concentration of 0.01 mole / kg, a 90 % equilibrium was reached in less than 1 h at 400 °C and 20 days at 200 °C.

##### 5 - SEDIMENTS AND BACTERIAL SULFATE REDUCTION

In ancient (e.g. Early Carboniferous of the Yasnopolyan Basin, Russian Platform; Migdisov et al., 1974) as in present argillaceous sediments (Azov Sea, Migdisov et al., 1974; Baltic Sea, Hartmann and Nielsen, 1969; Lein, 1983; Black Sea, Vinogradov et al., 1962) pyrite  $\delta^{34}\text{S}$  is higher in continental and coastal zones than in deep sea sediments. In present sediments, the Eh is one of the factors controlling the pyrite  $\delta^{34}\text{S}$ : in anoxic sediments it ranges from -25 to -32 ‰, whereas in the sediments from the oxygenated shallow margins it is in the 0 to 11 ‰ range. Sangster (1968 and 1976) statistically established that the  $\delta^{34}\text{S}$  of pyrite resulting from a bacterial reduction of seawater sulphate is shifted by 13.9 ‰ towards negative values relative to the



**Figure 10.** Influence of  $f_{O_2}$  and pH on the isotopic composition of sulfur species.  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $I$  (=ionic strength)=1 and  $\delta^{34}S_{\Sigma S} = 0\text{\textperthousand}$ .  $\delta^{34}S$  values shown in the diagram are for  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\delta^{34}S$  values of other sulfur species can be obtained from data in Table 2 (e.g.  $\delta^{34}S_{\text{HS}} = -1.4\text{\textperthousand}$  or  $\delta^{34}S_{\text{SO}_4^{2-}} = 26.5\text{\textperthousand}$  contour at this temperature). In the region below 0 contour and to the left of +1%o contour,  $\delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}} = \approx 0\text{\textperthousand}$ , in the region above -26.5%o contour,  $\delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}} = -26.5\text{\textperthousand}$ ; in the region to the right of 6.2%o,  $\delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}} = 6.2\text{\textperthousand}$  (Reproduced from Economic Geology, 1972, Vol.67, p.558).

contemporary seawater sulphate. The shift is much higher under euxinic conditions and may reach -50%o. Schwarcz and Burnie (1973), limiting their investigations to clastic A-22

environments, found that a decrease of about 25 ‰ (compared to the 13.9 ‰ shift of Sangster, 1968) and a large spread of  $\delta^{34}\text{S}$  values are characteristic for shallow sea or brackish water environments (type 1), whereas deep and euxinic basins display a -50 ‰ decrease with a narrow spread of  $\delta^{34}\text{S}$  values (type 2). Large fractionations can be explained as a combination of the shift due to bacterial reduction of seawater sulphate with shifts induced by intermediate inorganic compounds, such as thiosulphates (review of earlier work in Arnold and Saupé, 1988). The abundance of reactive iron (finely divided hydroxydes such as they may be adsorbed on clay minerals, but not detrital magnetite for example) during diagenesis largely controls the formation of pyrite (Canfield, 1989) which in turns controls the isotopic composition of the pyrite sulphur (Gautier, 1987).

Sulfate reducing bacteria produce light sulfides and residual heavy sulfates. This reduction takes place near the seawater / sediment interface. The S is predominantly contributed by the  $\text{SO}_4^{2-}$  of percolating seawater and not by decay of organic matter that contains less S (Hartmann and Nielsen, 1969). Three extreme environments can be distinguished, with continuous transitions between them.

*Open system.* In an ideal open system with an infinite S reservoir, the  $\delta^{34}\text{S}$  of the resulting  $\text{S}^{2-}$  will be constant and related to the  $\delta^{34}\text{S}$  of the initial sulfate by the fractionation factor  $a$ .

#### *Anoxic environment*

In shallow zones  $\text{H}_2\text{S}$  can be continuously extracted from sulfate, either because it escapes or because it is precipitated as sulfide (mainly pyrite). Bacteria continue to reduce sulfate until exhaustion of food or of sulfate. An important fractionation is observed and the  $\delta^{34}\text{S}$  of sulfides and sulfates will follow a Rayleigh pattern. If the freshly formed  $\text{H}_2\text{S}$  escapes into the atmosphere, the instantaneous  $\delta^{34}\text{S}$  applies to  $\text{H}_2\text{S}$ . If instead  $\text{H}_2\text{S}$  combines with reactive iron, at a given instant the precipitated pyrite will also have the instantaneous  $\delta^{34}\text{S}$ , and high  $\delta^{34}\text{S}$  values can be found. The bulk pyrite will have a  $\delta^{34}\text{S}$  corresponding to the "accumulated" curve. The anoxic environment is closed as to sulfate, but open as to  $\text{S}^{2-}$ .

#### *Euxinic environment* (referring to the Black Sea)

In stagnant, stratified waters (restricted basins, fjords separated from the open sea by shallow thresholds etc.), the deeper parts become anaerobic because of oxygen consumption by decaying organic matter, combined with limited vertical mixing preventing the superficial oxygenated waters to penetrate depth. Sulfate reducing bacteria grow rapidly until the environment is poisoned by  $\text{H}_2\text{S}$ , stopping their further development.  $\text{H}_2\text{S}$  in such conditions is extremely light compared to seawater ( $\delta^{34}\text{S}$  as

low as - 50 ‰, corresponding to the early instantaneous fractionation factor),  $\text{SO}_4$  consumption and  $\text{H}_2\text{S}$  production are low and variation in fraction is almost nil. A euxinic environment is an anoxic environment stopped in its early stage because  $\text{H}_2\text{S}$  did not escape.

Often the system will not remain closed until completion of the reaction and some fresh sulfate is likely to be introduced, for example by occasional influx of seawater into lagoons or by continuous percolation into freshly deposited sediments. Therefore paleogeographic factors, like sedimentation rates or sea-shore movements influence the isotope geochemistry. Here again limitations are imposed by the availability of following reactants :

- organic matter that can be metabolized by bacteriae,
- reactive iron (or other metals),
- sulfate, mainly introduced by percolation, easy in the upper centimeters of the sediment columns, but increasingly difficult as the sediments loose their water and are increasingly compacted.

The relation between  $\delta^{34}\text{S}$  and textures of pyrites shown by Raiswell (1982) results from changes of the formation conditions. Framboidal pyrites have lighter  $\delta^{34}\text{S}$  values than euhedral pyrites, because the former were formed early, in an open system with regard to seawater, whereas the latter formed at greater depth, in a closed system. The picture is probably more intricate, since euhedral pyrite crystals often have a framboidal core and data on pyrite nodules are highly erratic (Saupé, 1992).

#### **6 - SECULAR $\delta^{34}\text{S}$ VARIATIONS OF SEAWATER SULFATE**

The variations of  $\delta^{34}\text{S}$  vs. time for sulfates precipitated from seawater (not for the seawater itself !) are represented in Fig. 11. The undulating line represents the most probable values at a given time, the shaded area the values with a certainty of 90 %. These variations were first explained by changes of the ocean sulfate content with time. Reduction of sulfates induces larger fluctuations of  $\delta^{34}\text{S}$  than oxidation of sulfides. Alternations in the withdrawal of S at the Earth's surface by formation of evaporites or by precipitation of sulfides, together with introduction into the atmosphere by volcanic exhalations are responsible for fluctuations in the  $\delta^{34}\text{S}$  with time, but reduction of sulfates introduces a larger shift than their precipitation.

The  $\delta^{34}\text{S}$  variations are not correlated with those of  $\delta^{18}\text{O}$  (Claypool et al., 1980) : the  $\delta^{18}\text{O}$  variations do not always occur simultaneously with those of  $\delta^{34}\text{S}$  and they are smaller (because the reservoir is greater and the fractionation smaller).

The negative peaks in the secular  $\delta^{32}\text{S}$  curve (Devonian, Permian / Triassic and to a lesser extent Late Proterozoic and Lower Cretaceous) are followed by sharp raises. They are not easy to explain, unless an unreasonable fast sulfide deposition is admitted. Holser (1977) proposed that slow sulfide precipitation was accompanied by sulfate accumulation

in shallow, restricted brine basins, which were catastrophically emptied, following tectonic movements. This hypothesis explains the positive  $\delta^{32}\text{S}$  peaks, but implies limited mixing of ocean waters. The latter situation is described by Karpoff for the Atlantic Ocean, that was divided in two parts at the Cretaceous / Tertiary limit with limited exchange between them.

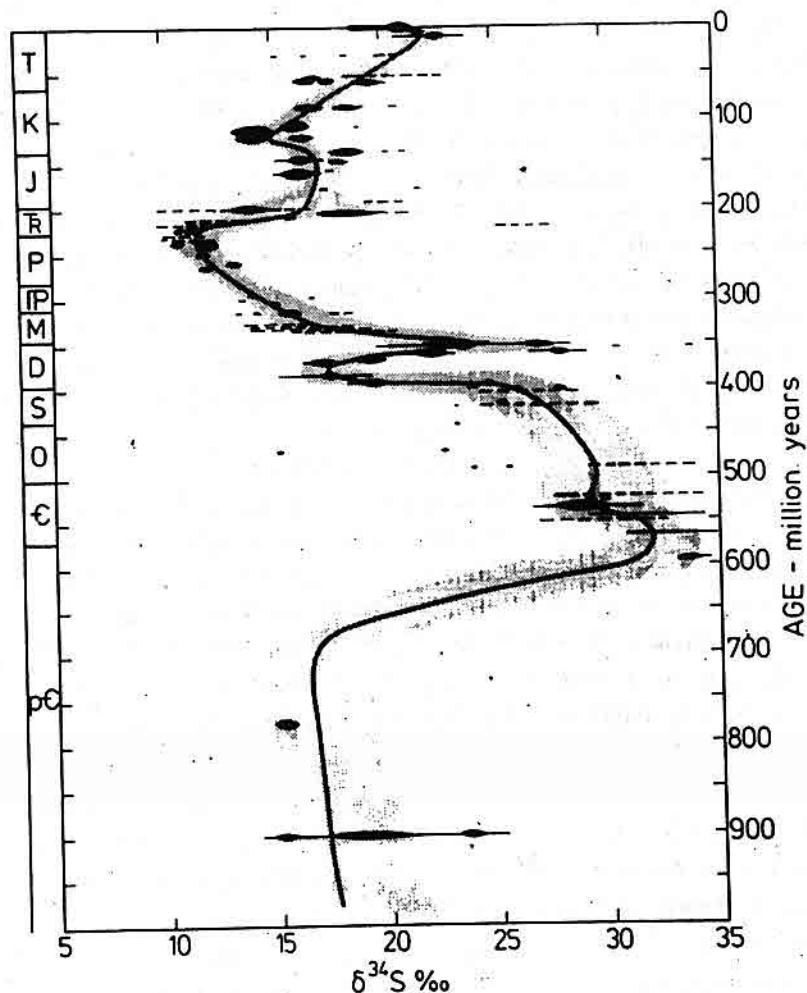


Figure 11. Secular variations of  $\delta^{34}\text{S}$  (Claypool et al., 1980).

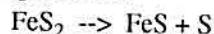
A general decrease of  $\delta^{34}\text{S}$  can be expected by an intensive erosion, resulting in oxidation of sulfides and transportation of sulfates toward the oceans, whereas a  $\delta^{34}\text{S}$

increase would correspond to a pervasive sulfide deposition. Fluctuations of the  $\delta^{34}\text{S}$  not accompanied by fluctuations of  $\delta^{18}\text{O}$  signify that only sulfides were involved and not sulfates.

## 7 - SULFUR ISOTOPES AND METAMORPHISM

Before any consideration on the  $\delta^{34}\text{S}$  of metamorphic ores or rocks it is necessary to check that their values did not change during metamorphism. At first glance, they retain the isotopic composition of the starting materials. Indeed metamorphic rocks differing in their petrographic and mineralogic constitution differ also by their  $\delta^{34}\text{S}$ , thus the pre-metamorphic  $\delta^{34}\text{S}$  is somehow preserved, but to what extent? Homogenization, if any, will occur at two levels : (1) within crystals, destroying isotope zoning by annealing and, (2) between coexisting sulfide pairs, destroying the initial fractionation. The first can only be checked by microprobe. Crowe et al. (1990) examined pyrite / pyrrhotite pairs from Sullivan (B.C., Canada - greenschist facies) and pyrite / sphalerite pairs from Balmat (N.Y., U.S.A. - amphibolite facies). In Sullivan, neither intracrustalline homogenization nor sulfide equilibration occurred, whereas both were found at Balmat. Thus, some homogenization can be expected to begin with amphibolite facies.

The increase of the pyrrhotite / pyrite ratio with increasing metamorphic grade indicates that some S may be lost by following reaction :



Such a straightforward relation is questioned by Plimer and Finlow-Bates (1978) who propose that "Pyrrhotite bearing deposits tend to be older and formed in deep water tectonically active zones and are therefore more often metamorphosed." Experimental works impose some constraints. A maximum limit for conservation of the isotope features of pyrite is given by the incongruent fusion of pyrite into pyrrhotite and S vapor at 742 °C for 1 bar (Barker and Parks, 1986). This figure can be lowered to 350 °C if C<sub>org</sub> is present (Lambert, 1973). Pyrite was experimentally shown to react with water vapor, producing pyrrhotite and H<sub>2</sub>S, the latter being isotopically heavier than the initial FeS<sub>2</sub> (Grinenko and Grinenko, 1975). Thole and Robinson (1976) admit that pyrite does not isotopically reequilibrate at temperatures below 300 °C. Hoeppener et al. (1990) experimentally showed that isotopic equilibration with liquid sulphur occurs above 250 °C in sphalerite and galena, and possibly in cinnabar.

In a closed system, coexisting sulfides and / or sulfates can reequilibrate after dissolution by isotope exchange at temperatures higher than 250 °C. The  $\Delta^{34}\text{S}$  will decrease with a trend to isotope homogenization. If volatile S compounds are formed, isotope exchange is also possible. If only one species is present, its  $\delta^{34}\text{S}$  will not be modified, even if recrystallization occurs. In an open system, S can escape and in this event the residual S compounds will be enriched in <sup>34</sup>S.

Sulfur is present in metamorphic rocks as well as sulfides (mainly as pyrite or pyrrhotite) or as sulfates (anhydrite or barite; some  $\text{SO}_4^{2-}$  being incorporated in wernerite, lazurite etc.) in a strongly variable ratio. Bulk  $\delta^{34}\text{S}$  values without knowledge of the  $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$  ratios are not informative.

A metamorphic environment typically requests a joint microscopic (ore and host rock) and isotopic approach. The ore textures inform on possible cataclasis and recrystallization of the sulfides and the results of mineralogical thermometers can be compared with those of isotope thermometers. Alteration of the host rocks also demonstrate fluid circulations and possible recrystallizations of sulfides.

If folding and deformation are accompanied by local remobilization of ore minerals into cracks of the host-rock it may be possible to sample separately minerals from the veinlets and from the impregnations, or mixtures of both types in variable proportions, and to compare their  $\delta^{34}\text{S}$  values to check a possible fractionation.

## Part III

## APPLICATIONS OF SULFUR ISOTOPE GEOCHEMISTRY TO EARTH SCIENCES

### 1 - GEOTHERMOMETRY

Because the equilibrium fractionation of S between two S-bearing minerals is temperature dependent such pairs can be used for thermometry. Several conditions must be fulfilled to form a valid geothermometer :

- The  $\ln \alpha$  value must be large in comparison of the analytical error (as the error on a single  $\delta^{34}\text{S}$  measurement is of 0.2 ‰, the error on  $\Delta^{34}\text{S}$  is twice as high, that is 0.4 ‰),
- Both minerals must be in isotopic equilibrium. The chemical equilibrium between two species can be attained whereas the isotopic equilibrium may not. The free energy of isotopic equilibrium is much lower than the free energy of the chemical equilibrium and therefore isotopic equilibrium may be sluggish to establish. If the thermodynamic conditions did not change, mineral pairs can be considered to have been deposited in isotopic equilibrium even if they are not contemporaneous.
- The isotopic equilibrium must have been attained upon precipitation. In case of a strong oversaturation two sulfides may be precipitated in disequilibrium and may have reequilibrated later during crystal growth, for example during metamorphism; in this case thermometry will give the temperature of metamorphic reequilibration.

#### 1.1 - Sulfate - sulfide geothermometer

This geothermometer is attractive because the a sulfate - sulfide is relatively high, but it is limited because the equilibrium is fast enough only above 200 °C (Ohmoto and Lasaga, 1982). Further, the uncertainty on the values of the parameters A, B and C or at least on A poses some problems. Lastly, even above 500 °C, the observed fractionation factors between sulfates and sulfides are usually smaller than the equilibrium values and such pairs are not suited for giving the temperatures of mineralization (Ohmoto, 1986). Another limitation is the fact that sulfates are frequently later than sulfides in the course of hydrothermal ore deposition. Table 3 lists numerical data for the most common sulfate - sulfide thermometers.

#### 1.2 - $\text{SO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ geothermometer

The equilibrium between two gases is rapidly attained; further they often occur jointly in volcanic exhalations and in geothermal systems. Thode et al. (1971) experimentally studied this system.

**Table 3 -** Sulfur isotope geothermometers, expressed in °Kelvin, with  $\Delta = \delta^{34}\text{S}_A - \delta^{34}\text{S}_B (\text{\textperthousand})$ . (Condensed from Table 10.1 in Ohmoto and Rye, 1979)

Mineral pair	T in °Kelvin =	Temperature range in °C
Sulfdate - chalcopyrite	2.85.103 / ( $\Delta \pm 1$ ).0.5	> 400
	2.30.103 / ( $\Delta - 6 \pm 0.5$ ).0.5	< 350
Sulfate - pyrite	2.76.103 / ( $\Delta \pm 1$ ).0.5	> 400
	2.16.103 / ( $\Delta - 6 \pm 0.5$ ).0.5	< 350
Pyrite - galena	(1.01 ± 0.04).103 / Δ0.5	
Sphalerite - galena	(0.85 ± 0.03).103 / Δ0.5	
Pyrrhotite - galena	(0.85 ± 0.03).103 / Δ0.5	
Pyrite- chalcopyrite	(0.67 ± 0.04).103 / Δ0.5	
Pyrite - pyrrhotite	(0.55 ± 0.04).103 / Δ0.5	
Pyrite - sphalerite	(0.55 ± 0.04).103 / Δ0.5	

### 1.3 - Galena / sphalerite geothermometer

Numerous authors worked experimentally on this system (as on other sulfide / sulfide systems, including chalcopyrite and pyrite) because they frequently are coeval. Nevertheless the obtained parameters vary largely from one to another.

Pinckney and Rafter (1972) studied the  $\delta^{34}\text{S}$  variations at the hand specimen scale of sample containing intermingled sphalerite and galena.. The observed changes in  $\delta^{34}\text{S}$  reflect changes in the characteristics of hydrothermal fluids, already suggested by the color variations of the sphalerite. The simultaneous change observed for galena and sphalerite is a good indication for co-precipitation of both sulfides and speaks against replacement of one by another. Thus, the applicability of the geothermometer is warranted for that example (Fig. 12).

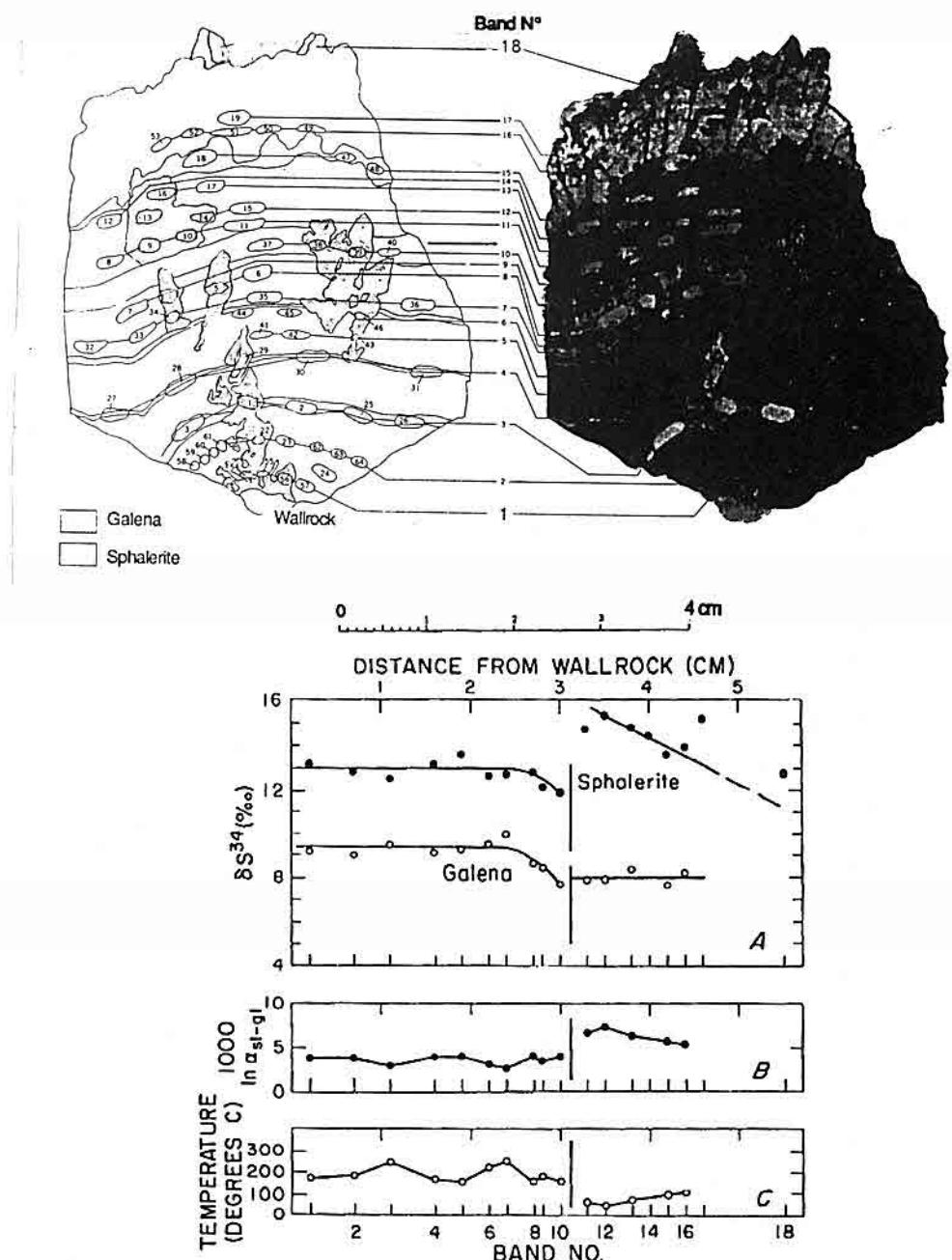
### 1.4 - Limitations to isotope geothermometry

factors modifying the temperature record and comparison with microthermometric data

#### 1.4.1 - Influence of the Rayleigh effect.

A Rayleigh effect induces a difference between the real  $\Delta$  and the theoretically predictable value.

1.4.2 - Crystallization kinetics. Crystallization results from oversaturation of a solution. If the oversaturation is close to 1, isotopic equilibrium is more likely to be attained than for higher values that induce a faster crystallization and a larger number of germs but



**Figure 12.** Isotopic temperatures within coeval galena and sphalerite (Reproduced from *Economic Geology*, 1972, Vol.67, p.317).

smaller crystals. Crystal size is therefore a criteria in selecting samples for a geothermometer.

#### 1.4.3. - Comparison with microthermometric data

The first example is from the Booty mine (Pinckney and Rafter, 1972). The isotope temperatures derived from the galena / sphalerite geothermometers give T varying between 30 and  $240^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ , probably an excessive range (Fig. 12).

Fig. 13, taken from Ohmoto and Rye (1979), shows that above  $300^{\circ}\text{C}$  the agreement between isotopic and microthermometric data is satisfactory (Table 3).

## 2 - ENVIRONMENTAL PROBLEMS

Much of the sulfur of the atmosphere, and some sulfur of running waters is of human origin. Isotope geochemistry can help to solve of the problems met in the field of environmental protection. These aspects were extensively dealt with by Krouse (1980) among others. The following examples are taken from this author.

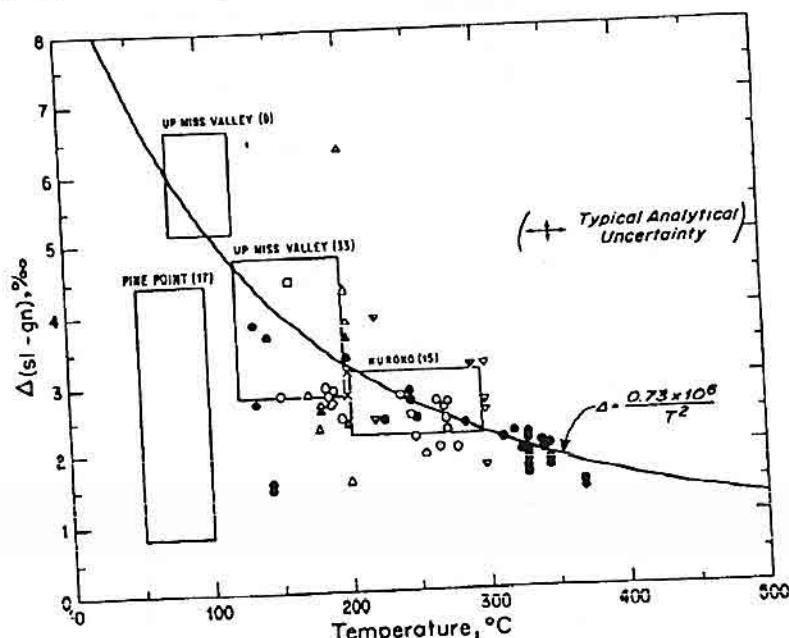


Figure 13 - Comparison of sphalerite - galena isotopic fractionation factors with temperatures determined by fluid inclusion studies (reproduction of Fig. 10.4 from Ohmoto and Rye, 1979, copyright by and reproduction by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

*Periodical variations of  $\delta^{34}\text{S}$  in waters.* In two springs from Saskatchewan, the microbial activity was observed to increase with average temperatures. Consequently, the concentration of unreacted  $\text{SO}_4$  decreases and its  $\delta^{34}\text{S}$  increases. To the contrary, if the waters happen to be ice-covered, as in a municipal sewer system,  $\text{O}_2$  for the oxidation of sewage must be derived from inorganic ions like  $\text{SO}_4^{2-}$ . Isotopically very light sulfide ions are formed by anaerobic bacteria and the residual  $\text{SO}_4^{2-}$  becomes heavier. Once the ice-cap disappears in spring, aerobic bacteria become more active, the sulfide production decreases and the difference  $\Delta$  between sulfides and sulfates decreases and most sulfide is oxidized.

*Variations of  $\delta^{34}\text{S}$  with the wind direction.* Suppose two pollution sources, A to the west of the sampling point with  $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$ , and B to the north east with  $\delta^{34}\text{S}$  between 8 and 20‰. Data are best plotted in polar coordinates, the wind direction as angular coordinate and the  $\delta^{34}\text{S}$  values as radial coordinate. Fig. 14 (1) is a theoretical representation, everything being constant including wind direction. If the sources are located farther away or if the wind directions vary slightly, the diagram will resemble Fig. 14 (2). If the winds vary from west to north east, Fig. 14 (3) will result. A constant background with  $\delta^{34}\text{S} = 10\text{‰}$  is added in Fig. 14 (4); because the mixture of A and C takes intermediate  $\delta^{34}\text{S}$  values between 0 and 10‰, they must have nearly the same contributions. To the contrary, it is visible that B is not influenced by C and therefore exceeds C.

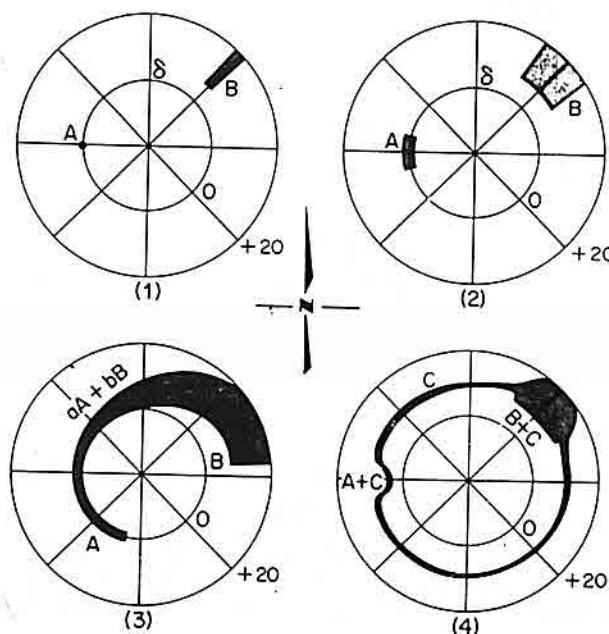


Fig. 14 - Polar plot of  $\delta^{34}\text{S}$  vs. wind direction (Krouse, 1980)

*Sulfur isotope chemistry of plants* is a large field that can only be mentioned. Sulfur is an important micro-element for plants and animals, as a component of several amino-acids (Cysteine, cystine and methionine). According to Takkala et al. (1991) the  $\delta^{34}\text{S}$  of epiphytic (growing on other plants) lichens of Finland vary upon the species of the lichens and of the host-trees as well. A negative correlation between  $\delta^{34}\text{S}$  and S content is observed in some, but not all lichens. The authors tried to distinguish different sulfur sources : pyrite roasted in a metallurgical plant, burnt sulfide bearing oil-shales and sulfide uptake from soil. The S balance is further complicated by reactions in the atmosphere of  $\text{H}_2\text{S}$  with metallic particles and oxidation of  $\text{SO}_2$  to sulfates.

### 3 - EXAMPLES OF ORE DEPOSIT STUDIES

Ore deposits have been until now the predilected field of application for sulfur isotope geochemistry and a few examples only will be given in the following. In the early days sulfur isotopes were expected to give a rapid answer as to the origin of sulfur : magmatic ( $\delta^{34}\text{S}$  near 0 ‰, with a small variation range) vs. biogenic ( $\delta^{34}\text{S} \neq 0 \text{ ‰}$ , broad variation range). This scope was abandoned and the determination of the sulfur sources and geothermometry became the dominant aims. Sakai (1968) and Ohmoto (1972, 1986, and other papers with co-workers) have shown the interest of sulfur isotopes in understanding the thermodynamical conditions of ore formation, as mentioned above under II 3 and 4. The following examples were selected to show some possible lines of interpretation, rather than to deal with different types of ore deposits.

#### 3.1 - Zoning of within sulfide crystals : recognizing several S sources

The values  $\delta^{34}\text{S}$  for sulfides, specifically for galena, from the Mississippi Valley type deposits (MVT) of Missouri vary from 5 to 25 ‰ (Sverjensky, 1979), the variation ranges being the same at the scale of the ore deposit or of the crystal. It was suspected that S and lead isotopes would vary jointly.

The main discovery of Deloule et al. (1986) mentioned above (Part I, § 8) is the isotopic heterogeneity within the analyzed galena crystals, which should be kept in mind when interpreting S isotope data. Examples of variation ranges in three different crystals are -7.5 / -12.0; -6.3 / -11.1; 11.8 / 20.8. They suggest variations of the sulfur sources, probably several sedimentary horizons leached at different times, rather than a temperature controlled fractionation or a Rayleigh effect. Similar observations were made on other sulfides (e.g. Crowe et al., 1990, for pyrite, pyrrhotite and sphalerite) and these zonings are also interpreted as resulting from the interplay of two or several S sources.

#### 3.2 - A hint toward paleotectonic settings

Maynard and Okita (1991) compared Paleozoic bedded barites of different origins. In the Arkansas, Nevada and Meggen (F.R.G.) deposits the  $\delta^{34}\text{S}$  are close to that of coeval

seawater. Barites from the Selwyn basin (Yukon Territory) the  $\delta^{34}\text{S}$  for barite and pyrite are considerably higher than for coeval seawater, whereas the Chinese deposits display lighter and heavier  $\delta^{34}\text{S}$  as well.

According to the authors, the differences in the S isotope data reflects two different paleotectonic settings of bedded barite deposits :

Feature	Continental margin type	Cratonic rift type
Host rock	abundant cherts in host sediments	coarse clastic turbidites
Setting	small ocean basins between subduction zone and passive continental margin	intracratonic rifts with strong relief
Economic Pb / Zn accumulations	lacking	frequent
Examples	Arkansas, Nevada, China <i>pro parte</i>	Meggen, Rammelsberg, Selwyn, China <i>pro parte</i>
$\delta^{34}\text{S}$	same or lighter than coeval seawater	commonly, not always heavier than coeval seawater

### 3.3 - Discussing the bulk $\delta^{34}\text{S}$ of the ore transporting solution

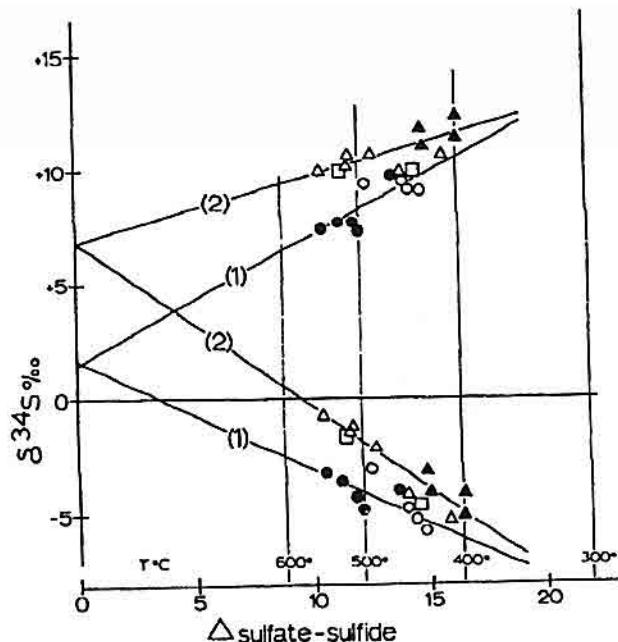
Field and Gustafson (1976) investigated the S isotope geochemistry of the El Salvador, Chile porphyry copper deposit. The condensed data, expressed as  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  are :

	mean	ranges of $\delta^{34}\text{S}$	
Hypogene sulfates	10.7	7.3	17.0
Supergene sulfates	-0.7	-4.6	3.6
Hypogene sulfides	-3.0	-10.1	0.3

Because of the similarity of  $\delta^{34}\text{S}$ , the supergene sulfates are largely derived from the oxidation of hypogene sulfides. The temperatures derived from sulfate - sulfide pairs (400 °C to 570 °C) are only in crude agreement with temperatures obtained with other methods, but fall within their range (< 300 °C to > 600 °). The pyrite - chalcopyrite pairs give to low temperatures (95 °C to 185 °C) (and were probably precipitated in isotope disequilibrium). Approximate linear trends are observed if the  $\delta^{34}\text{S}$  for hypogene sulfides and sulfates are plotted against their  $\Delta^{34}\text{S}$  values (Fig. 15). They suggest that the early assemblages were formed from a reservoir having a  $\delta^{34}\text{S}$  of 1.6 ‰, the late assemblages from a reservoir with  $\delta^{34}\text{S}$  of 6.8 ‰. The early assemblages were formed under conditions close to those of the final consolidation of the porphyry magma and in A-34

equilibrium with its fluids. The late assemblages were formed at lower temperatures and pressures, and in equilibrium with fluids, largely of meteoric origin that reacted with the cooling magma. It can be speculated that the late sulfur was derived from remobilization of the early assemblages below the deepest level of exposure or from the volcanic wall rocks surrounding the magma chamber that was the source of the early mineralization.  $f_{O_2}$  and pH probably varied largely between the early and late stages, but cannot be constrained by mineralogical data. Plots of the  $\delta^{34}S$  data in a  $f_{O_2}$  and pH diagram (not shown here) give a good grouping, indicating that  $f_{O_2}$  and pH were internally controlled or buffered. This would imply that the underlying magma chamber was the continuous sulfur source during the early and late stages. A mass balance permits to estimate its  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  to 2 %.

The concluding sentence of this article deserves mentioning for its wisdom : "More questions than answers are provided by these data."



**Figure 15-**  $\delta^{34}S$  vs.  $\Delta^{34}S$  diagram, estimate of the  $\delta^{34}S_{\Sigma S}$  (Reproduced from Economic Geology, 1976, Vol. 71, p. 1542).

### 3.4 - Looking for the S source

In the course of his investigation of the Almadén mercury deposit, Saupé (1991) also attempted to identify the source of the ore sulfur. No data permitted to constrain the

thermodynamic parameters of the ore transporting solutions and the discussion can be lead only under the assumption that they remained constant. The three orebodies of the deposit are characterized by distinct  $\delta^{34}\text{S}$  values for cinnabar :

S. Nicolas	$0.2 \pm 1.1\text{\%o}$			
S. Francisco	$8.1 \pm 0.7\text{\%o}$			
S. Pedro	$5.9 \pm 1.0\text{\%o}$	Unweighted mean		$5.6\text{\%o}$

The hostrocks also have distinct isotopic compositions :

Silurian altered submarine basalts	$5.1 \pm 1.3\text{\%o}$
Hanging wall shale	$14.4\text{\%o}$
Intermediate shales	$-6.7\text{\%o}$
Footwall shales	$5.5\text{\%o}$

and the Silurian seawater is estimated to have a  $\delta^{34}\text{S}$  of  $28\text{\%o}$  (Claypool et al., 1980).

The Silurian altered submarine basalts and the Footwall shales have  $\delta^{34}\text{S}$  values similar to those of the average ore and could both be considered as the source of the ore sulfur, provided no fractionation occurred. However the volume of the Footwall shales is much greater, and they are slightly earlier than the ore deposit and they are therefore proposed as the source of S. These shales have also a positive Hg anomaly which is postulated to have been leached and transported to the site of deposition as sulfide complexes. Pyrite shows a large variety of  $\delta^{34}\text{S}$  values, some are clearly diagenetic and independent of the mercury mineralization.

#### 4 - HYDROGEOLOGY

The following two examples are drawn from Nielsen (1979). Several centuries ago, during a catastrophic flood in northern Germany, North Sea seawater invaded the continent and intruded unconsolidated sediments comprising peat lenses in clayey sediments. The different peat lenses being isolated one against the others, the contained seawater bodies had different evolutions. Their sulfates were reduced to varying degrees by organic matter and the evolved  $\text{H}_2\text{S}$  reacted with metals, if such were available. The reaction degree is estimated from the  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratio and with its increase, a decrease of the  $\text{SO}_4$  content as well as an increase of the  $\delta^{34}\text{S}$  of the residual sulfates is noticed. In other conditions, if no reactive metals are present,  $\text{H}_2\text{S}$  would escape or be oxidized to  $\text{S}_0$ , by bacteriae or inorganically.

Sebastiansweiler (Baden-Württemberg, Germany) is a sulfur spa flowing through Liassic black shales. Pyrites from these shales have  $\delta^{34}\text{S}$  values around  $-14\text{\%o}$ , that is a shift of  $-30\text{\%o}$  with respect to Liassic seawater ( $17\text{\%o}$ ). This pyrite is presently

oxidized by oxygenated meteoric groundwaters, and because the reaction is complete, the  $\delta^{34}\text{S}$  of the resulting dissolved sulfates is the same. In turn, these sulfates are partially reduced, producing  $\text{H}_2\text{S}$  (which escapes, and minor  $\text{S}_0$ ) with a  $\delta^{34}\text{S}$  as low as -51 ‰ for extreme samples, whereas the remaining sulfates become enriched and have a  $\delta^{34}\text{S}$  that may reach 22 ‰. The lastly formed sulfates have  $\delta^{34}\text{S}$  values that may fall close to the initial Liassic seawater  $\delta^{34}\text{S}$ , and could be erroneously interpreted as mere remobilization. This multistep reaction produces a final shift of almost -70 ‰, and the extreme fractionations met sometimes elsewhere probably also result from such a batch process.

**Acknowledgements** - The author acknowledges the invitation made by Prof. M. Anil and TÜBITAK to deliver the seminar on sulfur isotope geochemistry and the friendly assistance of the staff of Cukurova Universitesi during the session, especially of Prof. S. Yaman. Economic Geology, Elsevier, Springer-Verlag and John Wiley & Sons, Inc. are thanked for their kind permission to reproduce several figures.

## Part IV

## REFERENCES AND SELECTED BIBLIOGRAPHY

**1 - Sample preparation, mass spectrometry and new techniques**

- Ault W.U. and Jensen M.L. (1962) Summary of isotopic sulfur standards. In Biogeo-chemistry of Sulfur Isotopes (ed. M.L. Jensen), Proc. NSF Symp. at Yale Univ., April 12-14, 1962.
- Deines P. (1970) Mass spectrometer correction factors for the determination of small isotope composition variations of carbon and oxygen. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 4, 283-295.
- Fritz P., Drimmie R.J. and Nowicki V.K. (1974) Preparation of sulfur dioxide for mass spectrometer analyses by combustion of sulfides with copper oxide. Anal. Chem. 46, 164-166.
- Gavelin S., Parwel A. and Ryhage R. (1960) Sulfur isotope fractionation in sulfide mineralization. Econ. Geol. 55, 510-530.
- Holt B.D. and Engelkemeir A.G. (1970) Thermal decomposition of barium sulfate to sulfur dioxide for mass spectrometric analysis. Anal. Chem. 42, 1451- 1453.
- Hulston J.R. (1962) New Zealand sulfur standards in relation to meteoric sulfur. In Biogeochemistry of Sulfur Isotopes (ed. M.L. Jensen), pp. 36-41, Proc. NSF Symp. at Yale Univ., April 12-14, 1962.
- Hulston J.R. and Shilton B.W. (1958) Sulphur isotopic variations in nature. Part 4 - Measurement of sulphur isotopic ratio by mass spectrometry. New Zealand J. Sci. 1, 91-102.
- Kiba T., Takagi T., Yoshimura Y. and Kishi I. (1955) Tin (II) strong phosphoric acid. A new reagent for the determination of sulfate by the reduction to hydrogen sulfide. Bull. Chem. Soc. Japan 28, 641-644.
- Krouse H.R., Ritchie R.G.S and Roche R.S ( 1987) Sulphur isotope composition of  $\text{H}_2\text{S}$  evolved during the non-isothermal pyrolysis of sulphur-containing materials. J. Anal. Appl. Pyroly. 12, 19-29.
- Moncaster S.J. and Bottrell S.H. (1991) Extraction of low-level sulphide from groundwater for sulphur isotope analysis. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.) 94, 79-82.
- Puchelt H., Sabels B.R. and Hoering T.C. (1971) Preparation of sulfur hexafluoride for isotope geochemical analysis. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 625- 628.
- Rafter T.A. (1957) Sulfur isotopic variations in Nature. Part 1 - The preparation of sulphur dioxide for mass spectrometer examination. New Zealand J. Sci. Technol. B 38, 849-857.

- Rafter T.A. (1957) Sulfur isotopic variations in Nature. Part 2 - A quantitative study of the reduction of baryum sulphate by graphite for recovery of sulphide sulphur for sulphur isotopic measurements. New Zealand J. Sci. Technol. B 38, 855-968.
- Rafter T.A. (1957) Sulfur isotopic variations in Nature. Part 3 - A study of the combustion characteristics of silver sulphide and lead sulphide for sulphur isotopic measurements. New Zealand J. Sci. Technol. B 38, 969-981.
- Rees C.E. (1978) Sulfur isotope measurements using SO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>. Geochim. Cosmo-chim. Acta 42, 383-389.
- Ricke W. (1964) Präparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des Schwefel-Isotopen-Verhältnisses <sup>32</sup>S / <sup>34</sup>S in natürlichen Schwefelverbindungen. Z. anal. Chemie 199, 401-413.
- Robinson B.W. and Kusakabe M. (1975) Quantitative preparation of sulfur dioxide, for <sup>32</sup>S / <sup>34</sup>S analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. Anal. Chem. 47, 1179-1181.
- Sakai H. and Yamamoto M. (1966) Fractionation of sulfur isotopes in the preparation of sulfur dioxide. An improved technique for the precision analysis of stable sulfur isotopes. Geochem. J. 1, 35-42.
- Sasaki A., Arikawa Y. and Folinsbee R.E. (1979) Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotopic work. Bull. Geol. Surv. Japan, 30, 241-245.
- Thode H.G., MacNamara J. and Collins C.B. (1949) Natural variations in the natural content of sulphur and their significance. Canad. J. Res. B 27, 361-373.
- Vinogradov A.P., Chupakhin M.S., Grinenko V.A. and Trofimov A.V. (1956) The isotope composition of sulfur in connection with the growth of pyrites of sedimentary origin. Geokhymia [1956] 97-108.

- 
- Cesario J. and Massot R. (1986) Spectrométrie de masse. In Techn. de l'Ingénieur, vol. P\*\*, P 2615, 1-22.
- Lehmann, W.D. and Schulten H.R. (1985) Massenspektrometrie. In Physikalische Methoden in der Chemie (ed. B. Schröder and J. Rudolph), pp.121-164, VCH Verlag.
- Monster J. and Rees C.E. (1975) Sulphur isotope secondary standards: interlaboratory comparisons and discussions, McMaster University.
- Nut G. (1987) Consultant's group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. IAEA Vienna 16-18 september 1985. Report to the Director General, 42 p.

---

Chaussidon M. and Demange J.C.(1988) Instrumental mass fractionation in ion microprobe studies of sulfur isotopic ratios. In Secondary Ion Mass Spectrometry (eds.

- A. Benninghoven et al.), Vol. 6, pp. 937-940, John Wiley and Sons.
- Deloule E., Allegre C. and Doe B. (1986) Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Econ. Geol.* 81, 1307-1321.
- Eldridge C.S., Compston W., Williams I.S., Both R.A., Walshe J.L. and Ohmoto H. (1988) Sulfur isotope variability in sediment-hosted massive sulfide deposits as determined using the ion-microprobe SHRIMP : I. An example from the Rammelsberg orebody. *Econ. Geol.* 83, 443-449.
- Fallick A.E., McConville P., Boyce A.J., Burgess R. and Kelley S.P. (1992) Laser microprobe stable isotope measurements on geological materials : Some experimental considerations (with special reference to  $\delta^{34}\text{S}$  in sulphides). In *Frontiers in Isotope Geosciences* (eds. R.S. Harmon and R.W. Hinton), *Chem. Geol.* (Isot. Geosci. Sect. 15) 101, 53-61.
- MacFarlane A.W. and Shimizu N. (1991) SIMS measurements of  $\delta^{34}\text{S}$  in sulfide minerals from adjacent vein and stratabound ores. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 525-541.
- Sharp Z.D. (1992) In situ laser microprobe techniques for stable isotope analysis. In *Frontiers in Isotope Geosciences* (eds. R.S. Harmon and R.W. Hinton), *Chem. Geol.* (Isot. Geosci. Sect. 15) 101, 3-19.

## 2 - Comprehensive references on sulfur isotope geochemistry

- Arnold M. (1984) Applications géothermométriques des isotopes du soufre. In *Thermo-métrie et barométrie géologiques* (ed. M. Lagache), Vol. 2, pp. 629-660. Société française de Minéralogie et Cristallographie.
- Ault W.U. and Kulp J.L. (1959) Isotope geochemistry of sulphur. *Geochim. Cosmo-chim. Acta* 16, 201-235.
- Bachinski D.J. (1969) Bond strength and sulfur isotopic fractionation in co-existing sul-fides. *Econ. Geol.* 64, 56-65.
- Faure G. (1986) *Principles of isotope geology*, 2<sup>nd</sup> edit., John Wiley and Sons, 589 p. [Chapt. 28 Sulfur, contains a good selection of references !]
- Faure G. (1991) *Principles and applications of inorganic geochemistry*, MacMillan, 626 p.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In *Data of geochemistry*, 6th ed., (ed. Fleischer, M.), chapter KK, U.S. Geological Surv. Prof. Paper 440, 12 p.
- Fritz, P. and Fontes, J.Ch. (eds.) (1980) *Handbook of environmental isotope geochemistry*, Elsevier, 5 vol.
- Goldhaber M.B. and Kaplan I.R. (1974) The sedimentary sulfur cycle. In *The Sea* (ed. E.D. Goldberg), vol. 4, John Wiley and Sons.
- Grootenboer J. and Schwarcz H.P. (1969) Experimentally determined sulfur isotope A-40

- fractionation between sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 7, 162-166.
- Grinenko L.N. and Grinenko V.A. (1975) Behavior of sulfur isotopes in the process of metamorphism. In *Recent Contributions to Geochemistry and Analytical Chemistry* (ed. A.I. Tugarinov), p. 415-423. John Wiley and Sons.
- Hoefs J. (1987) Stable isotope geochemistry, 3rd ed., Springer, 241 p.
- Hoeppener U.D., Kramar U.E. and Puchelt h. (1990) Sulphur isotope exchange between sulphides and fluid sulphur : consequences for geothermometric application. *Eur. J. Mineral.* 2, 655-665.
- Javoy M. (1977) Stable isotopes and geothermometry. *J. Geol. Soc.* 133, 609-636.
- Jensen H.L. and Nakai N (1962) Sulfur isotope meteorite standards, results and re-commendations. In *Biogeochemistry of sulfur isotopes* (ed. M.L. Jensen), p. 31-35, Nat. Sci. Foundation.
- Kajiwara Y; and Krouse H.R. (1971) Sulfur isotope partitionning in metallic sulfide systems. *Canad. J. Earth Sci.* 8, 1397-1408.
- Kemp A.L.W. and Thode H.G. (1968) The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and sulphide from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 71-91.
- Krouse, H.R. and Grinenko, V.A. (eds.) (1991) *Stable isotopes : natural and anthropogenic sulphur in the environment*, John Wiley and Sons, 440 p. [Most recent general overview on environmental aspects]
- Kyser, T.K. (ed.) (1987) *Stable isotope geochemistry of low temperature fluids*, Short Course Handbook 13, Mineralogical Association of Canada, Blacksburg, 452 p. [Most chapters deal with sulfur isotope geochemistry]
- Lewis J.S. and Krouse H.R. (1969) Isotopic composition of sulfur and sulfate produced by oxidation of FeS. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5, 425-428.
- Macnamara, J. and Thode H.G. (1950) Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoric sulfur. *Phys. Rev.* 78, 764-771.
- McCready R.G.L., Kaplan I.R. and Din G.A. (1974) Fractionation of sulfur isotopes by the yeast *Saccharomyces cervisiae*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1239-1253.
- Möller, P. (1986) *Anorganische Geochemie*, Heidelberger Taschenbücher, 240, Springer, 326 p. [see p 251-253]
- Muller A. and Krebs B. (1984) *Sulfur - Its significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology, Studies in Inorganic Chemistry* 5, Elsevier, 511 p.
- Nielsen H. (1978) Sulfur isotopes in nature. In *Handbook of Geochemistry* (exec. ed. K.H. Wedepohl), Vol. II-2, Chap. 16 - Sulfur, pp. B1-B40, Springer.
- Nielsen, H. (1979) Sulfur Isotopes. In *Isotope Geology* (eds. E. Jäger and J.C. Hunziker), pp. 283-312, Springer.
- Ohmoto H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore

- deposits. *Econ. Geol.* 67, 551-578.
- Ohmoto H. and Lasaga A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727-1746.
- Ohmoto H. and Rye R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (ed. H.L. Barnes), 2nd ed., pp. 509-567, John Wiley and Sons.
- O'Neil, J.R. (1977) Stable isotopes in mineralogy. *Phys. Chem. Minerals* 2, 105-123.
- O'Neil, J.R. (1979) Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. In *Isotope Geology* (eds. E. Jäger and Hunziker), pp. 235-263, Springer.
- Pilot, J. (1970) Isotopengeochemie - Situation, Konzeptionen, Entwicklung und Möglichkeiten, Freiberger Forschungshefte C 255, Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, 170 p.
- Raiswell R. (1982) Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *Amer. J. Sci.* 282, 1244-1263.
- Rankama, K. (1954) Isotope geology, Pergamon, 535 p.
- Rankama, K. (1963) Progress in isotope geology, Pergamon, 705 p.
- Richet, P., Bottinga, Y. and Javoy, M. (1977) A review of carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5, 65-110.
- Rösler H.J. and Lange H. (1972) Geochemical tables. Elsevier, 468 p.
- Rye R.O. and Ohmoto H. (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis : A review. *Econ. Geol.* 69, 826-842.
- Sakai H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.* 2, 29-49.
- Sangster D.F. (1968) Relative sulfur isotope abundances of ancient seas and stratabound sulphide deposits. *Geol. Assoc. Canada Proc.* 19, 79-91.
- Thode H.G., Monster J. and Dunford H.B. (1961) Sulfur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 25, 150-174.
- Thode H.G., Cragg C.B., Hulston J.R. and Rees C.E. (1971) Sulfur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 35-45.
- Trudinger P.A. and Chambers L.A. (1973) Reversibility of bacterial sulfate reduction and its relevance to isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1775-1778.
- Valley, J.W., Taylor, H.P. and O'Neil, J.R.) (eds.) Stable isotopes in high temperature geological processes, *Reviews in Mineralogy* 16, Mineralogical Society of America, Blacksburg, 570 p. [Most chapters deal with S isotopes]
- Wedepohl, K.H. (exec. ed.) (1970-1977) *Handbook of geochemistry*. Springer (several thousand p.).[Chapter 16 - Sulfur in vol. II-2]

## Connected litterature :

- Barker W.W. and Parks T.C. (1986) The thermodynamic properties of pyrrhotite and pyrite : a re-evaluation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2185-2194.
- Burnham C.W. (1979) Magmas and hydrothermal fluids. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (ed. H.L. Barnes), 2nd ed., pp. 71-136, John Wiley and Sons.
- Garrels R.M. and Christ C.L. (1965) *Solutions, minerals and equilibria*. Freeman, Cooper and Co., 450 p.
- Holland H.D. (1965) Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. II. Mineral assemblages and the composition of ore-forming fluids. *Econ. Geol.* 60, 1101-1166.
- Lambert I.B. (1973) Post-depositionnal availability of sulphur and metals and formation of secondary textures and structures in stratiform sedimentary sulphide deposits. *J. Geol. Soc. Aust.* 20, 205-215.
- Many references, especially early ones, in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *Minera-lium Deposita* and *Economic Geology*, other are listed under § 1 because they deal also with instrumental aspects.

**3 - Global sulfur isotope geochemistry : mantle, sediments and waters**

- Alt J.C., Anderson T.F. and Bonell L. (1989) The geochemistry of sulfur in a 1.3 km section of hydrothermally altered oceanic crust, DSDP hole 504 B. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1011-1023.
- Arnold M. and Saupé F. (1988) A propos de la réduction bactérienne. 12<sup>ème</sup> Réun. Sci. Terre, p. 6, Soc. géol. France.
- Arnold M. and Sheppard S.M.F. (1981) East Pacific Rise at latitude 21° N : Isotopic composition and origin of the hydrothermal sulfur. *Earth Planet. Sci. Lett.* 56, 148-156.
- Canfield D.E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 619-632.
- Chaussidon M. (1988) Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique : apport de l'analyse isotopique in situ par sonde ionique. Dr. INPL dissertation, INPL Nancy, 146 p.
- Chaussidon M. and Demange J.C. (1988) Instrumental mass fractionation in ion microprobe studies of sulfur isotopic ratios. In *Secondary Ion Mass Spectrometry* (eds. A. Benninghoven et al.), Vol. 6, pp. 937-940. John Wiley and Sons.
- Chaussidon M., Albarède F. and Sheppard S.M.F. (1989) Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 144-156.

- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H. and Zak I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28, 199-260.
- Dill H. and Nielsen H. (1986) Carbon-sulphur-iron variations and sulphur isotope patterns of Silurian Graptolite Shales. *Sedimentology* 33, 745-755.
- Gautier D.L. (1987) Isotopic composition of pyrite : relationship to organic matter type and iron availability in some North American Cretaceous shales. *Chem. Geol.* 65, (Isotope Geosci. Sect. 6), 293-303.
- Grinenko L.N. and Grinenko V.A. (1975) Behavior of sulfur isotopes in the process of metamorphism. In Recent contributions to geochemistry and analytical chemistry (ed. A.I. Tugarinov), pp. 415-423. John Wiley and Sons.
- Grinenko L.N., Boshvarov V.I. and Kotargin N.F. (1987) Sulfur contents and  $\delta^{34}\text{S}$  for komatiite-series rocks. *Geochem. Int.* 24, (4), 23-30.
- Grinenko V.A., Dmitriev L.V., Migdisov A.A. and Sharas'kin A.Y. (1975) Sulfur contents and isotope composition for igneous and metamorphic rocks from Mid-Ocean Ridges. *Geochem. Int.* 12, (1), 132-137.
- Hartmann M. and Nielsen H. (1969)  $\delta^{34}\text{S}$  - Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rundsch.* 59, 621-655.
- Hattori K., Campbell F.A. and Krouse H.R. (1983) Sulphur isotope abundances in Aphbian clastic rocks : Implications for the coeval atmosphere. *Nature* 302, 323-326.
- Holser W.T. (1977) Catastrophic chemical events in the history of the ocean. *Nature* 267, 403-408.
- Hubberten H.-W. (1990) Die Fraktionierung der Schwefelisotope bei der Entstehung und Veränderung der ozeanischen Kruste. *Chem. Erde* 50, 39-57.
- Kanehira K., Yui S., Sakai H. and Sasaki A. (1973) Sulfide globules and sulfur isotope ratios in the abyssal tholeiite from the Mid-Atlantic Ridge near 30° N latitude. *Geochem. J.* 7, 89-96.
- Kyser T.K. Stable isotope variations in the mantle. In Stable isotopes in high temperature geological processes (eds. J.W. Valley, H.P. Taylor Jr. and J.R. O'Neil), Rev. Mineral., 16, 141-164.
- Lein A.Yu. (1983) Biogeochemistry of the anaerobic diagenesis of recent Baltic Sea sediments. In Environmental Biogeochemistry (ed. R. Hallberg). *Ecol. Bull.* 35, 441-461.
- Migdisov A.A., Cherkovskiy S.L. and Grinenko V.A. (1974) The effect of formation conditions on the sulfur isotopes of aquatic sediments. *Geochem. Int.* 11, 1028-1047.
- Mitchell R.H. and Krouse H.R. (1975) Sulphur isotope geochemistry of carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1505-1513.
- Moore J.G. and Fabbi B.P. (1971) An estimate of the juvenile sulfur content of basalt. *A-44*

- Contrib. Mineral. Petrol. 33, 118-127.
- Moore J.G. and Schilling J.-G. (1973) Vesicles, water, and sulfur in Reykjanes Ridge basalts. Contrib. Mineral. Petrol. 41, 105-118.
- Mottl M.J., Holland H.D. and Corr R.F. (1979) Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater - II. Experimental results for Fe, Mn and sulfur species. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 869-884.
- Rees C.E. (1970) The sulfur isotope balance of the ocean, an improved model. Earth Planet. Sci. Lett. 7, 366-370.
- Rees C.E. (1973) A steady-state model for sulfur isotope fractionation in bacterial reduction processes. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1141-1162.
- Sakai H., DesMarais D.J., Ueda A. and Moore J.G. (1984) Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2433-2441.
- Sasaki A. and Isihara S. (1979) Sulfur isotopic composition of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids of Japan. Contrib. Mineral. Petrol. 68, 107-115.
- Schneider A. (1970) The sulfur isotope composition of basaltic rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 25, 95-124.
- Schwarcz H.P. and Burnie S.W. (1973) Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks : a review. Mineral. Deposita 8, 264-277.
- Styrt M.M., Brackmann A.J., Holland H.D., Clark B.C., Pisutha-Arnond V., Eldridge C.S. and Ohmoto H. (1981) The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide / sulfate deposits of the East Pacific Rise, 21° N latitude. Earth Planet. Sci. Lett. 53, 382-390.
- Taylor B.E. (1986) Magmatic volatiles : isotopic variations of C, H and S. In Stable isotopes in high temperature geological processes (eds. J.W. Valley, H.P. Taylor Jr. and J.R. O'Neil), Rev. Mineral., 16, 185-225.
- Ueda A. and Sakai H. (1984) Sulfur isotope study of quaternary volcanic rocks from the Japanese Islands Arc. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 1837-1848.
- Vinogradov A.P., Grinenko V.A. and Ustinov V.I. (1962) Isotopic composition of sulfur compounds in the Black Sea (Russian). Geokhymia [1962], 973-997.
- Von Gehlen K. (1988) Sulfur in the Earth's mantle - A review. Terra cognita 8, 222.
- Zheng Y.-F. (1990) Sulfur isotopes in metamorphic rocks. N. Jb. Mineral. Abh. 161, 303-325.

#### **4 - Examples of applied sulfur isotope geochemistry : economic geology, environment and geothermal energy**

- Anger G., Nielsen H., Puchelt H. and Ricke W. (1966) Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit (Germany). Econ. Geol. 61, 511-536.
- Arnold M. (1981) Cristallogénèse et géochimie isotopique de la pyrite : apports à la

- métallogénèse des amas sulfutrés associés à un volcanisme sous-marin. Sc. de la Terre, Mém., 40, 403 p.
- Arnold M., Alibert C. and Jacquier M. (1990)  $\delta^{34}\text{S}$  in Hammersley BIF, W Australia : the role of bacterial activity and thiosulfates as an alternative to the hydrothermal model. 7th Intern. Conf. Geochron. Cosmochron. Isot. Geology (ICOG 7), Abstracts 27, 4, Geol. Soc. Australia.
- Boctor N.Z., Shieh Y.N. and Kullerud G. (1987) Mercury ores from the New Idria mining district, California : geochemical and stable isotope studies. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1705-1715.
- Crowe D.E., Valley J.W. and Baker K.L. (1990) Micro-analysis of sulfur-isotope ratios and zonation by laser microprobe. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 2075-2092.
- Field C. and Gustafson L.B. (1976) Sulfur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. Econ. Geol. 71, 1533-1548.
- Field C. and Lombardi G. (1972) Sulfur isotopic evidence for the supergene origin of alunite deposits, Tolfa district, Italy. Mineral. Deposita 7, 113-125.
- Gregory P.W. and Robinson B.W. (1984) Sulphur-isotope studies of the Mt Molloy, Dianne and O.K. stratiform sulphide deposits, Hodgkinson Province, North Queensland, Australia. Mineral. Deposita 19, 36-43.
- Johnson A.E. (1972) Origin of Cyprus pyrite deposits. Proc. 24<sup>th</sup> Int. Geol. Congr., Vol. 4 (Mineral Deposits), pp. 291-298.
- Large, D. (1980) Geological parameters associated with sediment-hosted, submarine exhalative Pb-Zn deposits : An empirical model for mineral exploration. Geol. Jahrbuch, Reihe D, 40, 59-130.
- Maynard J.B. and Okita P.M. (1991) Bedded barite deposits in the United States, Canada, Germany, and China : Two major types based on tectonic setting. Econ. Geol. 86, 364-376.
- Munha J. and Kerrich R. (1980) Sea water basalt interaction in spilites from the Iberian pyrite belt. Contrib. Mineral. Petrol. 73, 191-200.
- Niclsen H. (1968) Schwefel-Isotopenverhältnisse aus St. Andreasberg und anderen Erzvorkommen des Harzes. N. Jb. Miner. Abh. 109, 289-321.
- Ohmoto, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. In Stable isotopes in high temperature geological processes (eds. J.W. Valley, H.P. Taylor Jr. and J.R. O'Neil), Rev. Mineral., 16, 491-551.
- Pinckney D.M. and Rafter A. (1972) Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition in the Upper Mississippi Valley Zinc-Lead district. Econ. Geol. 67, 315-328.
- Plimer I.R. and Finlow-Bates T. (1978) Relationship between primary iron sulphide species, sulphur source, depth of formation and age of submarine exhalative sulphide deposits. Mineral. Deposita 13, 399-410.
- Robinson B.W. (1974) The origin of mineralization at the Tui mine, Te Aroha, New Zealand. Econ. Geol. 69, 101-116.

- Zealand, in the light of stable isotope studies. Econ. Geol. 69, 910-925.
- Sangster D.F. (1968) Sulphur and lead isotopes in strata-bound deposits. Geol. Assoc. Canada Proc. 19, 79-91.
- Sangster D.F. (1976) Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and strata-bound sulphide deposits. In Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits (ed. K.H. Wolf) Vol. 2, pp. 219-266, Elsevier.
- Saupé F. and Arnold M. (1990) Sulphur isotope geochemistry of the ores and country rocks at the Almadén mercury deposit, Ciudad Real, Spain. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 3765-3780.
- Sverjensky, D.A. (1981) The origin of a Mississippi Valley-Type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri. Econ. Geol. 76, 1848-1872.
- Thole R.H. and Robinson B.W. (1976) Isotopic evidence on the origin of the Shamrock copper mine, Rhodesia. Mineral. Deposita 11, 298-310.
- 

- Krouse H.R. (1980) Chapter 11 - Sulphur isotopes in our environment. In Handbook of environmental isotope geochemistry, (eds. P. Fritz and J.Ch. Fontes) Vol. 1 pp. 435-471, Elsevier.
- Takala K., Olkkonen H. and Krouse H.R. (1991) Sulphur isotope composition of epiphytic and terricolous lichens and pine bark in Finland. Environ. Poll., 69, 337-348.
- 

- Arnold M. and Gonzalez Partida E. (1987) Le système hydrothermal actuel de Los Humeros (Mexique) : Etat du système  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{SH}_2$  à 300 °C, origine du soufre et phénomènes d'oxydation associés à l'ébullition du fluide ascendant. Mineral. Deposita 22, 90-98.
- Hubberten H.W., Nielsen H. and Puchelt H. (1975) The enrichment of  $^{34}\text{S}$  in the solfataras of the Nea Kameni volcano, Santorini Archipelago, Greece. Chem. Geol. 16, 197-205.



## **GEOSOUND / YERBİLİMLERİ YAZIM KURALLARI**

Yerbilimleri / Geosound, yerbilimleri dalında teorik veya araştırma sonuçlarını içeren ve özgün sonuçları olan Türkçe, İngilizce, Fransızca ve Almanca makaleleri kabul eder. Dergide ayrıca tanınmış bilim adamlarının güncel yenilikleri içeren tercüme yazılarına da yer verilebilir.

Makalelerin Türkçe olanlarına İngilizce, yabancı dillerde olanlarına da Türkçe özetler konulmalıdır. Makaleler şekil, çizelge veya tablo, fotoğraflı levhalar dahil 6 sayfayı geçemez. Ancak yazarları tarafından ısrar edilen ve kısaltılamayacak makaleler her yıl sayfa başına tesbit edilen katkı payı miktarı kadar ödeme yapılarak yayınlanabilir. Yazilar A4 ebadındaki kağıtların bir yüzüne çevresine 2.5 cm boşluk bırakılarak yazılmalı, harita, kesit ve levhalar da aynı boyutta hazırlanmalıdır. Yazilar Macintosh bilgisayarda herhangi bir program dilinde hazırlanarak makale ekinde yazı disketi de verilmelidir. Macintosh imkanı olmayan yazarlar ücret ödeyerek yazılarını yayın sekreterliğine yazdırabilirler.

Makaleler Türkçe başlık; Yazar adı soyadı ve kısa adresi; Özeti; İngilizce başlık; Abstract; Giriş; Bölümler ve alt bölümler; Sonuçlar veya Tartışmalar ve sonuçlar; Teşekkür; Kaynaklar şeklinde olmalı, ayrıca Bölümler ve Alt Bölümler 1., 1.1., 2., 2.1., vs. şeklinde numaralanmalıdır.

Kaynaklara metin içerisinde yazar soyadı ve tarih sırasıyla atıfta bulunulmalı, bunlarla ilgili bilgiler ise Kaynaklar başlığında "Soyadı, Adının ilk harfi veya harfleri, Tarih, Makalenin başlığı, Derginin kısaltılmış adı, Cilt No, Başlangıç ve bitiş sayfası" şeklinde verilmelidir.

Dergide yayınlanmayan yazılar geri gönderilir. Yayınlananlardan yazarlarına 20'şer adet ayrı baskı verilir. Çok yazarlı makalelerde bu sayı yazarlar arasında bölüstürülür. Yayınlanan yazılar için telif hakkı ödenmez.

Şekiller, haritalar, grafikler aydinger üzerine çini mürekkep kullanılarak, koyu bir şekilde çizilmeli, fotoğraf ve levhalar 13x19 cm boyutundaki çerçeve dışına çıkarılmadan hazırlanmalıdır. Yerbilimleri / Geosound ofset metoduyla basıldığı için yazıların mizanpjı yazarlar tarafından yapılmalı, şekiller, tablolar, fotoğraflar metin içine yerleştirilmeli ve alt yazılar tek dilde yapılmalıdır.

Makaleler, biri orjinal olmak üzere 3 nüsha halinde aşağıdaki adrese disketiyle birlikte gönderilmelidir.

Yerbilimleri / Geosound Editörlüğü  
Ç.Ü.Müh.Mim.Fakültesi  
Jeoloji ve Maden Mühendisliği Bölümleri  
01330 - Balcalı / ADANA / TÜRKİYE  
Tel (Fax) : 338 67 11 veya 338 63 57 (Tel) 338 61 26 (Fax)

## **INSTRUCTION TO CONTRIBUTORS**

Yerbilimleri / Geosound accepts theoretical work or results of a research together with original articles written in Turkish, English, French and German. Translated papers of any article written on the latest developments of a specific subject by known authors can also be accepted.

Turkish articles English, English, French and German articles should have a Turkish summary. Papers to be submitted should not exceed 6 pages including figures, tables, plates and photographs. The ones which are insisted by their authors not to be shortened can be published by charging for each additional page on the amount defined by editorial committee. Papers should be written on one side of A4 sheets leaving a blank space of 2.5 cm at each side of the sheet and maps, plates, cross sections must be prepared in the same form. Any wordprocessor compatible with Macintosh computer system should be used to type the papers and diskets including articles should be attached to the papers. It is possible for the editorial committee to get the articles written with an available Macintosh system but this has to be charged.

The papers should be organised as follows: Title in Turkish; Author's name and address; Summary; Title in English; Abstract; Introduction; Sections and Sub-sections; Conclusions or Discussions and Conclusions; Acknowledgement; References; Appendices. Sections and Sub-sections should be enumerated in the form of 1., 1.1., 2., 2.1., etc.

References in the main text should be cited on the basis of Author's name and date. The information related to these should be given in the References section as: "Surname, Initial(s), Date, Title of Article, Abbreviated Name of the Journal, Volume No, First page-Last page".

Articles which are not published in the Journal are returned. 20 copies of the published papers are sent to the authors. In the joint papers this number is divided between the authors. Copy right is not paid for the published papers.

Figures, maps, graphics should be drawn by black Indian ink on transparent drawing paper, photographs and plates should be prepared such that they can be placed in the frame of 13x19 cm. Yerbilimleri / Geosound is printed with offset printing method that's why coordination of the articles should be done by their authors; figures, tables and photographs should be organised in the text and all explanations about these should be written in one language.

Papers should be sent in three copies, one being the original, to the following address together with the disket containing the article.

Yerbilimleri / Geosound Editörlüğü  
Ç.Ü.Müh.Mim.Fakültesi  
Jeoloji ve Maden Mühendisliği Bölümleri  
01330 - Balcalı / ADANA / TÜRKİYE  
Tel (Fax) : 338 67 11 veya 338 63 57 (Tel) 338 61 26 (Fax)