

PAPER DETAILS

TITLE: Zigana Gümüşhane, KD-Türkiye Volkanitlerinin Alterasyon Mineralojisi ve Kütle Değişimi

AUTHORS: Ferkan SİPAHI, M Burhan SADIKLAR

PAGES: 97-128

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/2891860>



Zigana (Gümüşhane, KD-Türkiye) Volkanitlerinin Alterasyon Mineralojisi ve Kütle Değişimi

The Alteration Mineralogy and Mass Change of the Zigana (Gümüşhane) Volcanics of NE Turkey

Ferkan SİPAHİ^{1*}, M. Burhan SADIKLAR²

¹Gümüşhane Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, TR-29000 Gümüşhane, Türkiye

(e-posta: ferkansipahi@gmail.com)

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, TR-61080 Trabzon, Türkiye

ÖZ

Doğu Karadeniz (KD-Türkiye) metalojenik provensi'nde bulunan Zigana Dağı (Gümüşhane) civarındaki Geç Kretase volkanik kayalar yoğun hidrotermal alterasyona ve çok az yüzeysel ayrışmaya maruz kalmışlardır. Tabanda bulunan Geç Kretase bazalt, andezit ve bunların piroklastikleri yine aynı yaşlı Dasit-I ve Dasit-II olarak adlandırılan dasitik kayalar tarafından üstlenmektedir. Volkanik kayalar bimodal karakterde olup, volkanik yay ortamlarında gelişmişlerdir.

Volkanitler serizit/illit-klorit fasiyesinde bozunmuşlardır ve alterasyon ürünü olarak serizit/illit, klorit, kuvars, karbonat mineralleri (ankerit ve kalsit), demir oksit ve nadiren kaolinit, simektit ve epidot içerirler. Serizitleşme/illitleşme volkanitlerinde görülen en yaygın hidrotermal alterasyon türüdür. İllitten sonra en yaygın görülen alterasyon türü klorittir. Piritleşme tüm volkanitlerde görülmekle birlikte en yaygın dasitlerde gözlenir. Bazı alanlarda, yer yer limonitleşme mevcuttur. Epidotlaşma ise nadirdir ve özellikle bazalt ve andezitlerde görülür. Hidrotermal alterasyonun bir sonucu olarak Zigana volkanitlerinde oluşan kütle kazanç ve kayıplarını hesaplamak için *isocon analizi* uygulanmış ve genel olarak bazalt ve andezitte %2-61 kütle kazancı, Dasit-I %71 kütle kazancı ve %42 kütle kaybı ve Dasit-II'de %44 kütle kazancı ve %32 kütle kaybı hesaplanmıştır. Dolayısıyla, ana kayacın hidrotermal alterasyonu esnasında volkanitlerde hem kütle kazancı hem de kütle kaybı meydana gelmiştir. Genellikle, az altere kayacıdan çok altere kayaca doğru illit-klorit-kaolinit artarken karbonat mineralleri azalır.

Volkanitlerde, serizitleşme/illitleşme, kloritleşme ve silisleşmeye sebep olan sıvıların Cu, Pb ve Zn gibi metalleri arttırmadığı, gerçekte bu sıvıların bu metallerce fakir olduğu söylenebilir. Bu aynı zamanda onların değişik hidrotermal şartlar altında geliştiğine işaret eder.

Anahtar kelimeler: Hidrotermal alterasyon, kütle değişimi, volkanik kayalar, Zigana, Türkiye

ABSTRACT

The Late Cretaceous volcanic rocks around Zigana Mountain (Gümüşhane) in the eastern Black Sea metallogenic province in NE Turkey show intensive hydrothermal alteration but less weathering alteration. The basement of the study area is formed by Late Cretaceous basalt, andesite and their pyroclastics. These rocks are overlain by dacitic rocks of the same age, namely Dacite-I and Dacite-II. These volcanic rocks are bimodal in character and have developed in a volcanic arc environment.

The volcanic rocks in the study area have been altered to the sericite/illite–chlorite facieses, and contain sericite/illite, chlorite, quartz, carbonate minerals (ankerite and calcite), iron-oxide, and rare kaolinite, smectite and epidote as the products of alteration. Sericitization/illitization is the most common type of hydrothermal alteration associated with these volcanics, and chloritization is the most common alteration type after illitization; pyritisation is seen in all volcanics, and is the most common in dacites. In some fields limonitisation is occasionally present. Epidotization is rare, and especially seen in basalt and andesite. Isocon analysis was undertaken to estimate the mass gains and losses of the Zigana Volcanics as a result of hydrothermal alteration. In general terms, the results shows that, basalt and andesite have 2-61% mass gain, Dacite-I 71% mass gain and 42 % mass loss, and Dacite-II 44% mass gain and 32% mass loss. Namely, both mass gain and mass loss occurred in the volcanics during the hydrothermal alteration of the parent materials. From less altered rock to highly altered rock there was an increase in illite-chlorite-kaolinite whereas there was a decrease in carbonate minerals. In the volcanics, fluids which cause sericitization and chloritization did not increase metals like Cu, Pb and Zn and, in fact, it can be said that these fluids are poor in point of these metals. This also shows that the metals developed under different hydrothermal conditions.

Key words: Hydrothermal alteration, mass change, volcanic rocks, Zigana, Turkey

GİRİŞ

Volkanojenik masif Cu-Zn-(Pb) sülfür (VMS) yataklarına eşlik eden hidrotermal alterasyon, bir araştırma kılavuzu olarak yararlı olmasının yanı sıra, cevher oluşturan süreçlerin fiziksel ve kimyasal yönlerinin incelenmesinde de çok kıymetli bilgiler sağlamaktadır. Doğu Karadeniz Bölgesi volkanik provansı, doğu-batı yönünde yaklaşık 400 km ve kuzey-güney yönünde 60 km uzunluğunda olup, çok sayıda maden yatağı içermekte ve Tetis-Avrasya metalojenik kuşağının bir parçası olarak Karadeniz Bölgesi metalojenik kuşağı diye tanımlanmaktadır (Pejatović, 1979; Akıncı, 1980). Çalışma alanındaki ve bölgedeki Geç Kretase yaşlı felsik kayalarda ekonomik

olarak önemli çok sayıda VMS yatağının bulunduğu bilinmekte ve bu yataklar Japonya'daki Kuroko Tipi yataklara benzer özellikler göstermektedir (Sato, 1977; Urabe ve Marumo, 1991; Çağatay, 1993; Barrett ve MacLean, 1999; Akçay ve Moon, 2001). Bu yataklar, önemli hidrotermal alterasyon ile birlikte bulunmaktadır. Dolayısıyla hidrotermal alterasyona uğramış kayaların mineralojileri ve hidrotermal alterasyonun tanımlanması oldukça önemlidir. Bölgede, Geç Kretase yaşlı dasitik kayalar içinde bulunan VMS yataklarının bir kısmı yan kayaç kimyası ve alterasyon mineralojisini belirlemek için çalışılmıştır (e.g. Çağatay, 1977; Eğin, 1978; Pejatović, 1979; Çağatay ve Boyle, 1980;

Schneieder ve diğ., 1988; Tüysüz, 1995; Çelik ve diğ., 1999; Akçay ve Arar, 1999; Tüysüz, 2000; Karakaya ve Karakaya, 2001; Karakaya ve diğ., 2007; Abdioğlu, 2008).

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Zigana Dağı (Gümüşhane) civarındaki Geç Kretase yaşlı volkanik kayaçlar yoğun hidrotermal alterasyona ve daha az yüzeysel ayrışmaya uğramışlardır. Fakat bu alterasyonlar hakkında çok az bilgi vardır (e.g. JICA, 1985; Arslan ve diğ., 1997). Bu çalışmada, Zigana Volkanit'lerinde hidrotermal alterasyon sonucu oluşan değişimlerin (alterasyon mineralleri, dağılımları, kayaçların mineralojik, kütle ve kimyasal değişimleri, fiziko-kimyasal şartlar ve alterasyonun yaşı) belirlenmesi hedeflenmiştir. Böylece benzer türde kayaçlardaki mineralojik değişimlerin ortaya çıkarılması, maden yataklarının bulunması aşamasında kriter olacak alterasyon basamaklarının saptanmasında büyük önem arz etmektedir.

GENEL JEOLJİ

Doğu Karadeniz Bölgesi metalojenik provenisi Tetis okyanus kabuğunun yitimi süresince Jura'dan Miosen'e kadar bir ada yayı olarak gelişmiştir (Dixon ve Pereira, 1974; Şengör ve Yılmaz, 1981). Bektaş (1987) güney yönlü yitimi savunurken, Şengör ve Yılmaz (1981) Tetis okyanus kabuğunun yitiminin kuzey yönlü olduğunu belirtir. Fakat, yitimin Orta Eosende tamamlandığı bilinmektedir (Adamia ve diğ., 1981; Okay ve Şahintürk, 1997). Bölgede volkanizma, Prekambriyen ile Paleozoyik bir temel üzerinde gelişen bir rift ortamında bazik kayaçların oluşumu ile Liyas sürecinde başlamış (Schneider ve diğ., 1988; Arslan ve diğ., 1997) ve bunu baskın olarak felsik volkanik kayaçlar izlemiştir. Felsik kayaçlar Geç Kretase'den Eosen'e kadar devam etmiştir. Bimodal karakterli Geç Kretase

volkanik kayaçları kalk-alkali bileşimli dasit ve bazaltlardan oluşmakta olup, yay volkanizmasının özelliklerini yansıtmaktadır (Altun, 1972; Buser ve Cvetic, 1973; Nebioğlu, 1975). Ayrıca, Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki Geç Kretase yaşlı felsik kayaçlar VMS yatakları içermektedir.

ANALİTİK YÖNTEM

Volkanik kayaçlardan üç yüzden fazla örnek derlenmiş ve bu örnekler petrografik olarak incelendikten sonra, altmış beş örnek kimyasal analizler (ana, iz ve nadir toprak element) için seçilmiştir. Ayrıca volkanik kayaçlarda ayrışma türüne göre dört hat belirlenerek bu hatlar boyunca örnekler alınmış ve bunlardan da analiz için örnekler seçilmiştir. Ana ve iz element analizleri Almanya'da Technische Üniversitesi'nde (Berlin) Philips PW 1404 XRF aletinde yapılmış olup, 20 örneğin nadir toprak element (NTE) analizleri Kanada'da (ACME Analytical Laboratory), 50 örneğin NTE analizleri ise Almanya (GeoForschungs Zentrum, Potsdam)'da ICP-MS yöntemi ile yapılmıştır. İki farklı yerde yapılan 5 örneğe ait NTE analizleri uyumlu sonuç vermiştir. Analizler Jenner ve diğ., (1990), Longerich ve diğ., (1990) ve Dulski (2001)'in tarif ettiği yöntemle yapılmış ve kalibrasyon için alete standartlar okutulduktan sonra örnekler analiz edilmiştir. C ve S analizleri ise Almanya Freie Üniversitesi'nde (Berlin) LECO aletiyle yapılmıştır. Tüm kayaç ve kil fraksiyonu XRD analizleri toplam 95 örnekte gerçekleştirilmiştir. Örneklerden kil fraksiyonunun (<2 µm) elde edilebilmesi için sedimantasyon ve kimyasal çözme (Jackson 1956; Mehra & Jackson 1960; Kunze 1965) işlemleri uygulanmıştır. XRD analizleri Rigaku Dmax 3C model (KTÜ Fizik Bölümü, Trabzon) ve Philips PW1729 model (Berlin Hür Üniversitesi, Almanya) X-ışınlar difraktometre (XRD) aletinde gerçekleştirilmiştir. Yönlendirilmiş kil

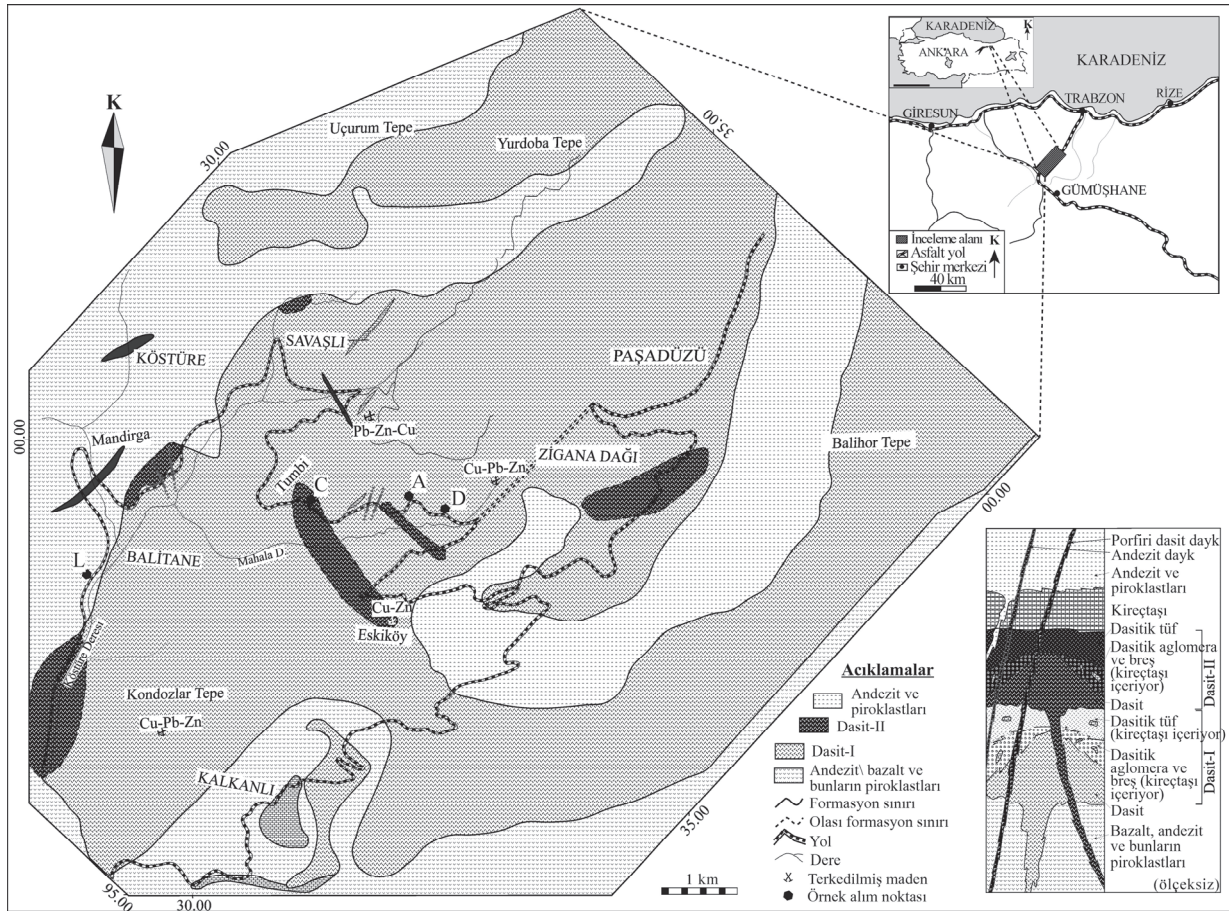
fraksiyonu örneklerinin normal, etilen glikollü (60°C 16 saat) ve fırınlı (350 ve 500°C) difraktogram çekimleri yapılmıştır.

JEOLOJİ VE PETROGRAFİ

Jeoloji

Doğu Karadeniz Bölgesi (KD-Türkiye) Jura-Tersiyer süresince etkili denizaltı volkanizmasıyla iyi korunmuş bir ada yayı karakteristiği gösterir (Şengör ve Yılmaz, 1981; Akıncı, 1984; Okay ve Şahintürk, 1997).

Çalışma alanı Doğu Karadeniz Bölgesi'nin güney kesimindeki Zigana Dağı'nı kapsar ve Geç Kretase yaşlı volkanitlerden oluşmaktadır (Şekil 1). Çalışma alanının tabanında Geç Kretase yaşlı bazalt, andezit ve bunların piroklastitleri bulunmaktadır. Bunların üzerine kimyasal bileşim (iz element ve NTE) açısından farklılık gösteren Geç Kretase yaşlı Dasit-I ve Dasit-II (Sipahi ve Sadıklar, 2004) diye adlandırılan dasitik kayaçlar gelmektedir. Dasitik kayaçlar dasit, aglomera ve tüflerden oluşmaktadır.



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru ve jeoloji haritası (Sipahi, 2005).

Figure 1. Location and geological map of the study area (Sipahi, 2005).

Volkanik kayalar bimodal karakterde ve toleyitik-kalk alkali afiniteye sahiptir (Sipahi, 2005; Sipahi ve Sadıklar, 2006). Volkanik kayalar, andezit ve porfirik dasit daykaları tarafından kesilmekte (Şekil 1) ve andezit ve bunların piroklastları tarafından uyumlu olarak örtülmektedir. En üstteki andezitler hariç, volkanitler yerel olarak kireçtaşı merccekleri bulundurmaktadır. Böylece, volkanitlerin yaşı paleontolojik veriler (*Marginotruncana pseudolinneiana*, *Marginotruncana sp.*, *Globigerinelloides sp.*, *Dicarinella sp.* and *Ticinella sp.*; Sipahi, 2005) kullanılarak Geç Kretase (Tuoroniye-Santoniyen) olarak kabul edilmiştir. Geç Kretase yaşlı dasitik kayalar çalışma alanında ve bölgede VMS ve damar tipi yataklara ev sahipliği yapmaktadır.

Volkanik Kayaların Petrografisi

Bazalt-andezit: El örneklerinde, bazalt-andezit kayaların taze kırık yüzeyleri koyu yeşil, yeşil, siyahımsı, alterasyon yüzeyi ise kahverengimsi renklerde, genellikle kırıklı ve lokal olarak eksfoliasyon göstermekte olup, değişen boyutlarda feldispat ve kayalar parçaları içermektedir. Bazı örneklerde saçınımlı olarak pirit vardır. Kayaların rengi genellikle yüzeysel ve hidrotermal alterasyonun etkisiyle yeşil ve kahverengindedir. Mikroskobik olarak, bazalt porfirik, akıntı, boşluklu ve breşik doku gösterir. Andezit porfirik ve nadiren glomerofirik, elek ve camsı dokuludur. Plajiyoklaz kayaların ana bileşenidir ve genellikle alterasyonun derecesine bağlı olarak serizit/illit, kuvars ve karbonat minerallerine dönüşmüştür. Bazaltın diğer bileşenleri ojit ve hornblend, andezitin ise hornblend ve

biyotittir. Bu ferro-magnezyen mineraller alterasyon sonucu klorit, karbonat ve opak minerallere dönüşmüştür. Epidot bazaltta boşluk dolgusu olarak ve bazı plajiyoklazlarda gelişmiştir. Magnetit, pirit, hematit ve limonit kayaların opak minerallerini oluşturur.

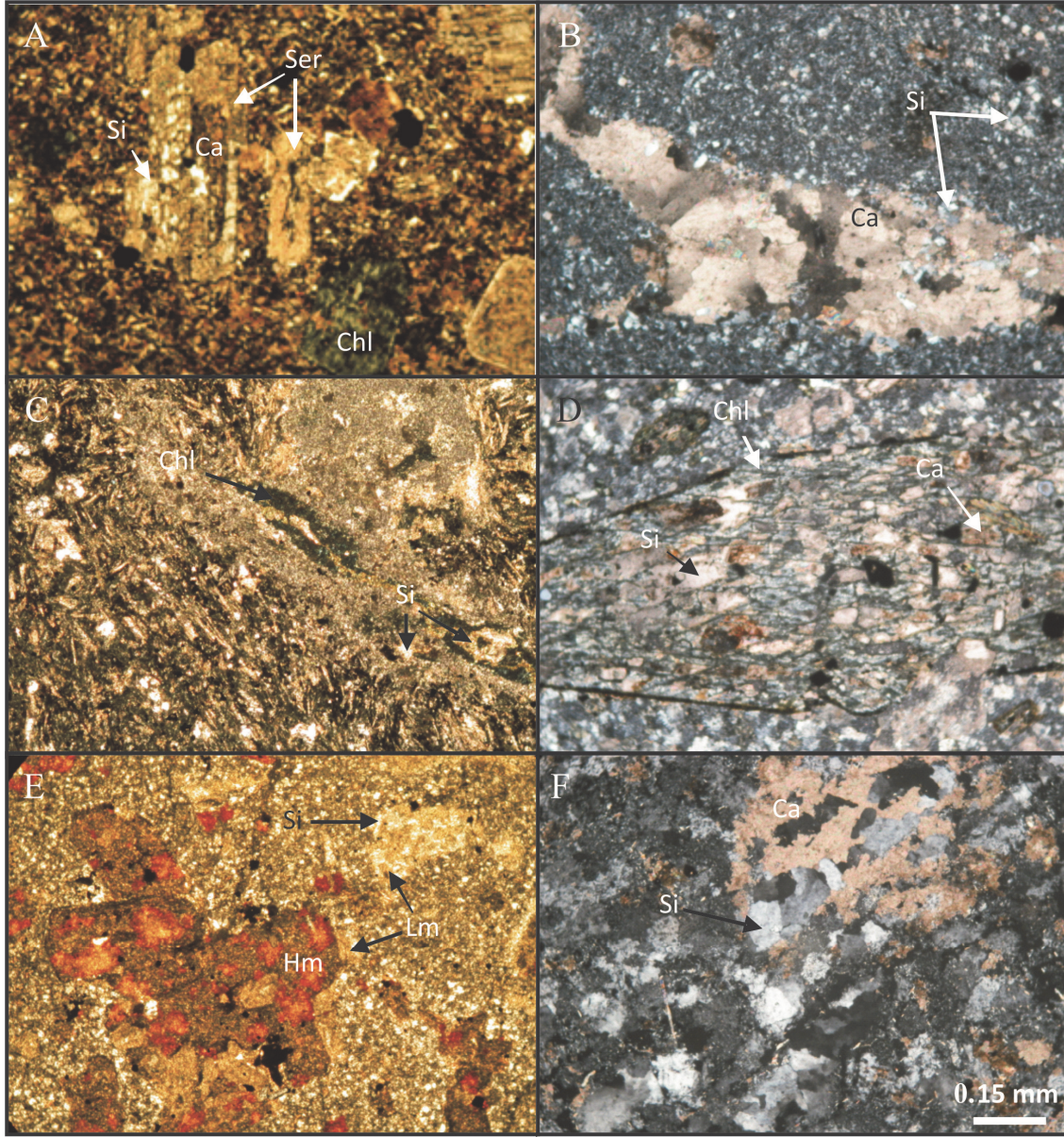
Dasit: Zigana'daki dasitler (Dakit-I ve Dakit-II) aynı mineralojik bileşime ve özelliklere sahip olup, genellikle kırıklı ve bozunmuştur. Dakitlerin taze kırık yüzeyi beyaz, grimsi, alterasyon yüzeyi ise beyazımsı sarı, açık pembe, yeşilimsi beyaz ve açık yeşil renklerine sahiptir. Yersel olarak prizmatik yapı gösterirler. Dakitlerin dokusu çoğunlukla porfirik olup, daha az sferolitik, glomerofirik ve camsıdır. Kuvars, plajiyoklaz, hornblend, sanidin, biyotit ve muskovit dasiti oluşturan ana minerallerdir. Zirkon ve rutil tali mineral olarak bulunur. Pirit, kalkopirit ve kovellin opak mineral olarak mevcuttur. Plajiyoklazın ikiz düzlemleri ve kırıkları boyunca genellikle serizit, klorit, kuvars ve kalsit görülür. Sanidinlerin bir kısmı yaygın olarak serizitleşme gösterir. Hornblend mineralleri klorit, ikincil kuvars, kalsit ve opak minerallere dönüşmüştür. Muskovit çoğunlukla klorit ve opak minerallere dönüşmüştür. İncelenen kesitlerde çok az oranda biyotitler vardır ve bunların bir kısmı klorite dönüşmüştür. Ayrıca biyotitlerin çok az bir kısmı bükülmüş şekildedir. Muskovit ve biyotitler hafifçe yönelme göstermektedir.

Alterasyon Mineralojisi

Altere kayaların petrografisi: Serizit/illit feldispatların alterasyon ürünü olarak bulunmaktadır (Şekil 2). Plajiyoklaz kristalleri dış kısmın aksine daha çok Ca'ca

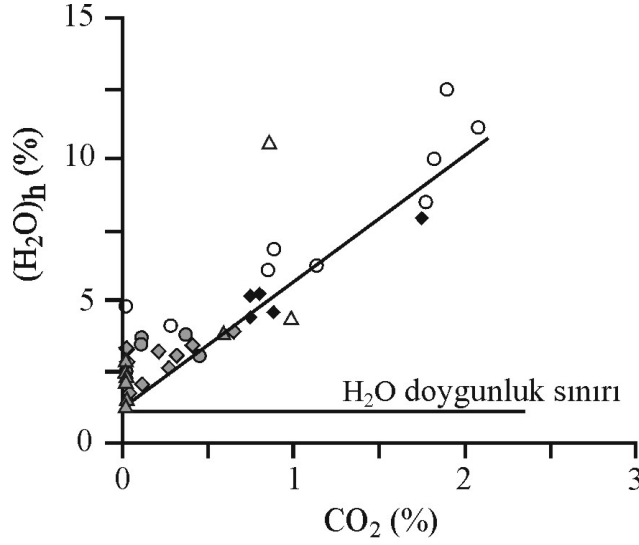
zengin iç kısımda alterasyon gösterir. Plajiyoklazların kenarları albitleşme sürecini göstermekle birlikte, çoğunlukla zonlu plajiyoklazların Na'lu kısımları bozuşmadan kalabilmektedir (Şekil 2A). Bunun nedeni alterasyon esnasında albitin anortitçe zengin plajiyoklazlardan çok daha dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Plajiyoklazların bazılarında anortitçe zengin kısımların yerinde serizit (veya illit), ikincil kuvars ve kalsit dolguları bulunmaktadır (Şekil 2A). Bu tür plajiyoklazlar “doldurulmuş feldispat (filled feldspar)” diye adlandırılır (Halbach ve diğ., 2003). Silisleşme kayaçların kırıkları boyunca ve gaz boşluklarında bulunmaktadır (Şekil 2B). Silisleşme, kırık zonlarından uzaklaştıkça azalmaktadır. Bazı örneklerde silisleşmeye klorit, karbonat ve serizit/illit oluşumu eşlik etmektedir. Kloritleşme en fazla bazalt, andezit, daha az olarak Dasit-I'de ve çok az olarak da Dasit-II'de belirlenmiştir. Kloritleşme, volkanitlerdeki oval ve yuvarlağımsı boşluklarda (Şekil 2C), amfibol (Şekil 2A ve D), piroksen ve biyotitlerin dilinimleri ve kırıkları boyunca görülmektedir. Volkanik breşlerde kloritler hem breşlerin kendisinde, hem de breşlerin arasında yer almaktadır. Breşlerin arasında yer alan kloritlere ikincil kuvarslar da eşlik etmektedir. Karbonatlaşma bazalt ve andezitlerde kalsiyumlu plajiyoklaz, klinopiroksen ve amfibollerin, dasitlerde feldispat ve amfibollerin ve kayaçların kırık

zonları boyunca oluşmuştur (Şekil 2). Karbonatların türü kalsit, ankerit ve çok az dolomit ve rodokrozit olarak belirlenmiştir. Karbonatlar oluşurken kayaçların su $((H_2O)_h = \%AK - (\%CO_2 + \%SO_2 + \%Cl))$, Sipahi, 2005) içerikleri artmaktadır. Bu durum, yani CO_2 ilâ $(H_2O)_h$ arasındaki değişim bir diyagrama aktarıldığında aralarındaki pozitif ve hemen hemen doğrusal olan ilişki daha iyi görülmektedir (Şekil 3). Piritleşme tüm volkanitlerde görülmekte, fakat en yaygın dasitlerde dir. Piritlerin boyutları 2 mm'den 1 cm'ye kadar değişmektedir. Piritlerde kataklastik deformasyonun etkilerini gösteren kataklastik doku görülmektedir. McClay ve Ellies (1984) piritler üzerine yaptıkları deneysel çalışmalarla, basınç lamelleri veya diğer basınç izlerini göstermediği için basıncın önemsiz olduğu örneklerde, kataklastik dokunun $<300\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıklarda geliştiğini belirtmektedir. Hematitleşme/limonitleşme, çalışma alanında piritin yaygın olduğu her yerde ve Fe'li minerallerin (hornblend, biyotit gibi) alterasyon ürünü olarak az veya çok oranda gözlenmektedir. Ayrıca volkanik breşlerde breşlerin etrafında da hematitleşme ve limonitleşme görülmektedir. Epidotlaşma, çalışma alanındaki kayaçlarda çok az bir kısımda, özellikle bazalt ve andezitlerde yaygın olup, bunların boşluklarında ve plajiyoklazların bazılarında gelişmiştir.



Şekil 2. Volkanitlerin alterasyonu sonucu oluşan minerallerin mikroskopta çift nikoldeki görünüşleri. A) Andezitteki plajiyoklazlardaki ikincil kuvars ve kalsit dolguları (örnek 85), B) İkincil kuvars ve kalsit dolguları (örnek 166, Dasit-I), C) Dasit-II'nin boşluklarındaki klorit oluşumları (örnek 301), D) ve E) Ayrılmış amfibol kristalleri (örnek 517, bazalt ve örnek 77, andezit) ve F) Dasitik tüfte kırıklar boyunca gelişen ikincil kuvars ve kalsit (örnek 131, Dasit-II). Si: İkincil kuvars, Ser: Serizit, Kl: Klorit, Ka: Kalsit, Hm: Hematit, Lm: Limonit.

Figure 2. Crossed nicol micro photos of minerals that resulted from alteration of the volcanics. A) The secondary quartz and calcite fillings within plagioclase in andesite (sample 85), B) The secondary quartz and calcite fillings (sample 166, Dacite-I), C) Chlorite filling in the cavity of Dacite-II (sample 301), D) and E) the altered amphibole (sample 517, basalt and sample 77, andesite) and F) developing along the fracture zone in dacitic tuff (sample 131, Dacite-II). Si: Secondary quartz, Ser: Sericite, Chl: Chlorite, Ca: Calcite, Hm: Hematite, Lm: Limonite.



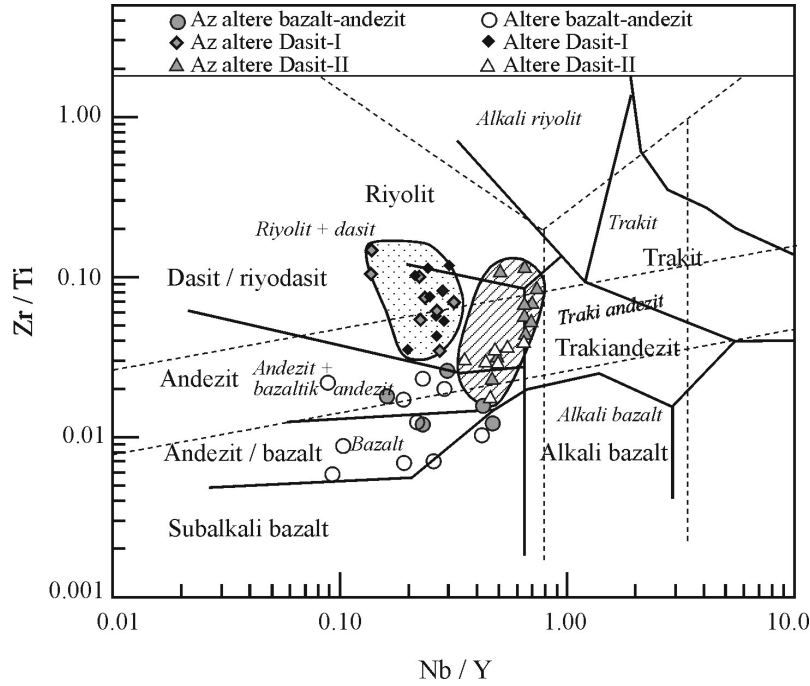
Şekil 3. Zigana volkanitlerinin $(H_2O)_h$ (%) ve CO_2 (%) içerikleri arasındaki ilişki (Sipahi, 2005).

Figure 3. Plot of $(H_2O)_h$ (%) against CO_2 (%) for the Zigana volcanics (Sipahi, 2005).

MAGMATİK JEOKİMYA

Makroskobik ve mikroskobik olarak incelenen volkanitlerin, yoğun hidrotermal alterasyona ve yüzeysel ayrışmaya maruz kalmış olması, kimyasal adlandırma ve tanımlamalarda özellikle ana elementlerin kullanılmasını olanaksız kılmaktadır. Dolayısıyla kayaçları adlandırırken mineralojik ve kimyasal analizler birlikte değerlendirilmiştir. Bu kayaçlarda, hidrotermal alterasyon süreçlerinde ana elementlerin (SiO_2 , CaO , K_2O , Na_2O gibi) hareketli davrandığı ve güçlü bir alterasyonu yansıttığı dikkat çekmektedir. Bu nedenle, ana elementlerin kullanıldığı kimyasal adlandırma ve jeokimyasal affiniti diyagramları bu kayaçlar için güvenilir değildir. Sadece Zr, Ti, Y, Nb gibi elementler alterasyon süreçleri içerisinde hareketsiz davranırlar (MacLean, 1990; MacLean ve Kranidiotis, 1987; Barret ve diğ., 1993; Barret ve MacLean, 1994). Alterasyon süreçleri içerisinde ana elementlerin hareketli davrandığı bilindiği için iz element bazlı Winchester ve Floyd (1977) tarafından

önerilen ve Pearce (1996) tarafından geliştirilen Nb/Y karşı $Zr/TiO_2 \times 0.0001$ diyagramı kayaçların kimyasal adlandırılmasında tercih edilmiştir (Şekil 4). Bazalt ve andezitler, genellikle petrografik gözlemlerle uyumlu şekilde andezit/bazalt ve andezit/bazaltik andezit alanına düşmektedir. Dasitler ve piroklastları ise dasit ve muhtemelen Y artması ve Zr azalmasından dolayı andezit/bazaltik andezit alanında yer alırlar. Andezit/bazaltik andezit alanında yer alan bu örneklerin mineralojisine bakılacak olursa dasit bileşimi yansıttığı, fakat çeşitli oranlarda alterasyona uğradıkları görülmektedir. Bu dağılım yorumlanırken, alterasyona uğramış kayaçlarda Ti'un büyük ölçüde hareketsiz olmasına karşılık Nb'dan ziyade Y'un az hareketli olduğunun göz önünde bulundurulması gerekir (MacLean ve Kranidiotis, 1987; MacLean, 1990; Barrett ve MacLean, 1991; Barrett, 1992; Shriver ve MacLean, 1993; Hill ve diğ., 2000). Bu nedenle altere kayaçlarda Y'un ve Zr kullanılması durumunda dikkatli olmak gerekir.



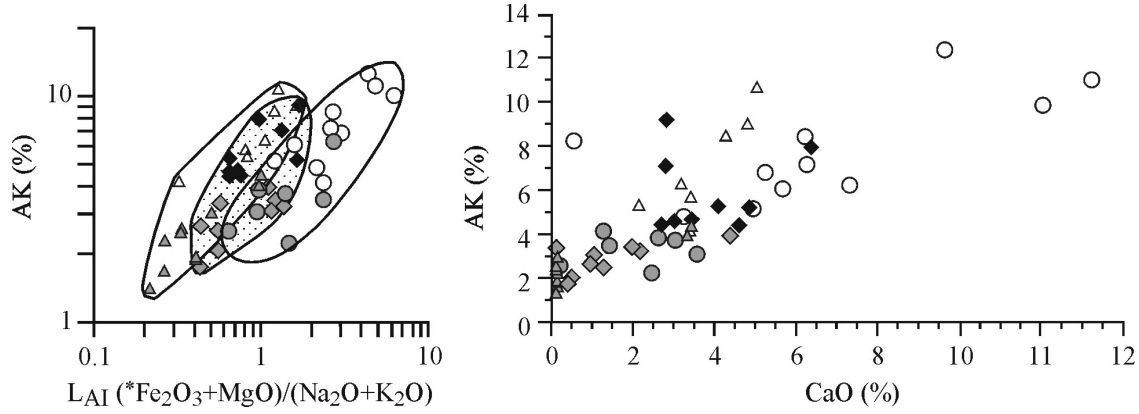
Şekil 4. Zigana Volkanitleri'nin Nb/Y'a karşı Zr/TiO₂x0.0001 (Winchester ve Floyd, 1977'den değiştirilerek Pearce, 1996) diyagramında sınıflandırılması. Veriler Sipahi (2005)'den alınmıştır.

Figure 4. Discrimination diagram of Nb/Y vs Zr/TiO₂x0.0001 for the Zigana volcanics (Pearce, 1996 modified after Winchester and Floyd, 1977). Data from Sipahi (2005).

Alterasyon İndeksleri

Hidrotermal alterasyon sonucu kayada oluşan mineralojik ve kimyasal değişiklikleri belirlemek amacıyla değişik araştırmacılar (Ishikawa ve diğ., 1976; Nesbitt ve Young, 1982 ve 1984; Lentz, 1996 ve 1999; Large ve diğ., 2001; Halbach ve diğ., 2003) tarafından alterasyon indeksleri (sırasıyla Ishikawa alterasyon indeksi (AI), kimyasal alterasyon indeksi (CAI), Lentz alterasyon indeksi (L_{AI}), klorit-karbonat-pirit indeksi (CCPI), Komba alterasyon indeksi (AI_{komba})) önerilmiştir. Tüm alterasyon indeksleri hesaplanmış ve bunlara göre oluşturulan grafiklerden en iyi ilişki Lentz alterasyon indeksi'ne (L_{AI}=(^tFe₂O₃+MgO) / (Na₂O+K₂O); Lentz, 1996 ve 1999) karşı oluşturulan ana element değişim diyagramlarında elde

edilmiştir. Bunun sebebi, kayalarda feldispatların ve camı bileşenlerin bozulması ile karakterize edilen serizitleşme ve kloritleşmenin görülmesi olabilir. Volkanitlerde, AK (ateşte kayıp)'ın Lentz alterasyon indeksi ve buna paralel olarak CaO ile çok iyi pozitif bir korelasyon göstermesi killeşme ve karbonatlaşmayı temsil edebilir (Şekil 5). Taylor ve McLennan (1985) üst kabukta K₂O konsantrasyonunun (%3.4) yüksek olduğunu belirtmesine rağmen, Dasit-I'de ve Dasit-II'de K₂O'nin artması, ayrıca bu iki alanının üst üste gelmesi ve AK'ya karşı L_{AI} ve CaO'nin iyi bir pozitif korelasyon vermesinin güçlü bir alterasyonun sonucu olduğunu düşündürmektedir.

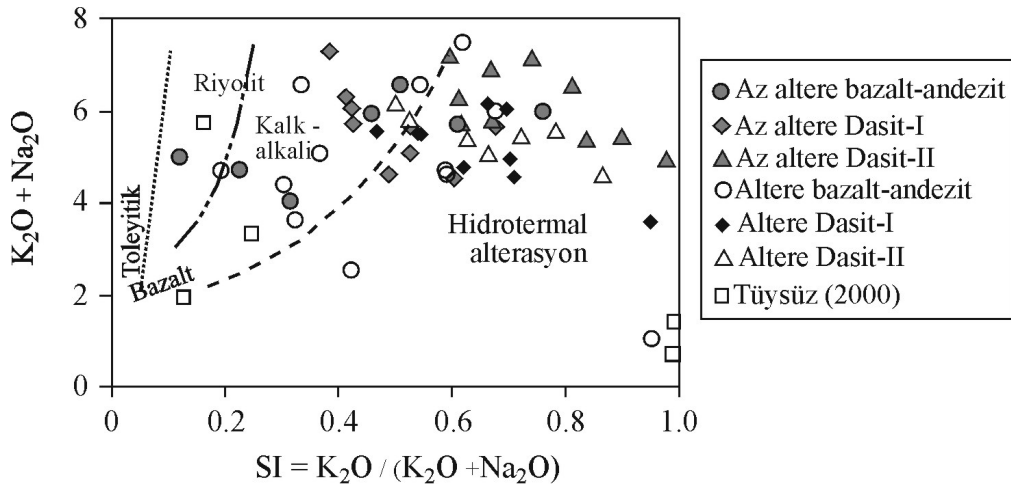


Şekil 5. Zigana Volkanitleri'nin AK'ya karşı alterasyon indeksi ($L_{AI} = \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{toplam}} + \text{MgO} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$) ve CaO diyagramındaki dağılımları. Semboller Şekil 4 ile aynıdır.

Figure 5. Plots of LOI against the alteration index ($L_{AI} = \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{total}} + \text{MgO} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$) and CaO for the Zigana volcanic rocks. Symbols are same as in Fig. 4.

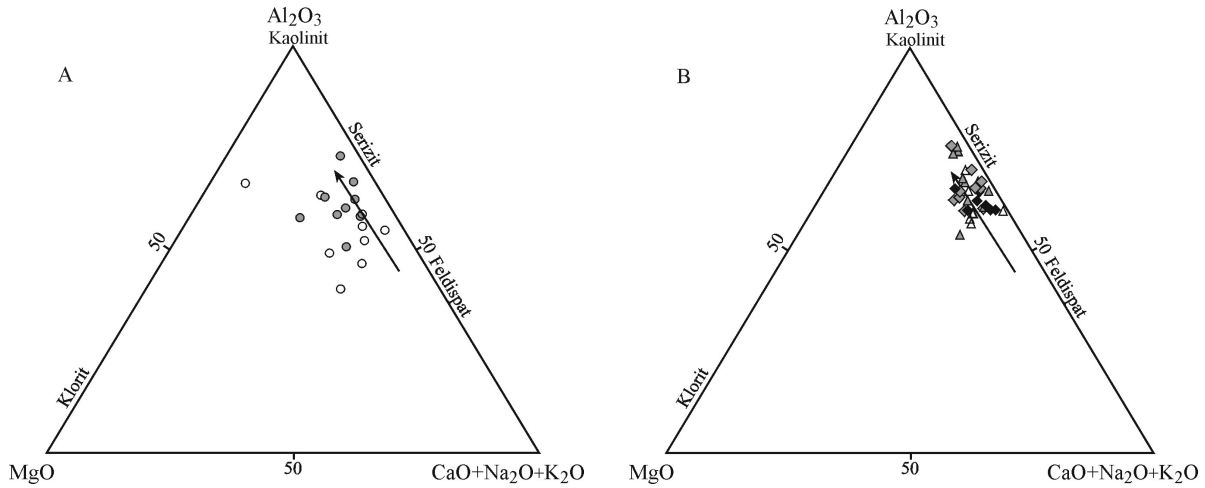
Kayaçalarda serizitleşmenin/illitleşmenin etkinliğini belirtmek için Myers ve MacLean (1983) tarafından tanımlanan serizitleşme indeksi ($SI = \text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$); hesaplanmıştır. SI değerlerine karşı ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) değerleri diyagrama aktarıldığında, örneklerin genel olarak hidrotermal alterasyon alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 6). Ayrıca SI

artıkça bazalt ve andezitlerde ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) artmakta, dasitlerde azalmaktadır. Şekil 7'de volkanitlerde plajiyoklazların alterasyonu ile serizit oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir (Date ve diğ., 1983; Eastoe ve diğ., 1987; Large ve diğ., 2001).



Şekil 6. Zigana volkanitlerinin serizitleşme indeksine (SI) karşı ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) (MacLean ve Hoy, 1991) diyagramındaki dağılımları.

Figure 6. Plot of sericitization index (SI) against ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) (MacLean and Hoy, 1991) for the Zigana volcanic rocks.



Şekil 7. Zigana Volkanitleri'nin Al_2O_3 -MgO-(CaO+Na₂O+K₂O) (Van Gerven, 1995) üçgen diyagramındaki dağılımı. A) Bazalt ve andezitler, B) Dasitler. Semboller Şekil 2 ile aynıdır.

Figure 7. Al_2O_3 -MgO-(CaO+Na₂O+K₂O) (Van Gerven, 1995) ternary diagram for the Zigana volcanics. A) Basalt and andesites, B) Dacites. Symbols are same as in Fig. 2.

Ishikawa alterasyon indeksi ($AI=100 \times (K_2O+MgO)/(K_2O+MgO+Na_2O+CaO)$) ve klorit-karbonat-pirit indeksi ($CCPI=100 \times (Fe_2O_3+MgO)/(Fe_2O_3+MgO+Na_2O+K_2O)$) hidrotermal alterasyon zonlarında kimyasal ve mineralojik değişimlerin saptanmasında yaygın olarak kullanılır (Ishikawa ve diğ., 1976; Large ve diğ., 2001). Ishikawa indeksi VMS cevherleşmelerinin içinde bulunduğu kayaçların serizit ve klorit alterasyon şiddetini tanımlamak için ortaya konmuştur. AI değerinin 20 ve yaklaşık 60 olduğu kayaçların alterasyondan etkilenmediği, 50-100 arasında olduğu kayaçların hidrotermal alterasyondan yoğun olarak etkilendiği, AI değerinin 100'e eşit olduğu durumlarda feldispat ve camın serizit ve/veya klorite dönüştüğü kabul edilmektedir (Large ve diğ., 2001). Çalışma alanındaki volkanitlerde hesaplanan AI değerleri bazaltlarda 34.98-52.95, andezitlerde 25.80-91.84, Dasit-I'de 33.08-64.18 ve Dasit-II'de 44.47-96.03 arasında geniş bir aralıkta değişiklik sunmaktadır (Sipahi, 2005).

HİDROTERMAL ALTERASYON

Çalışma alanında, petrografi, kimyasal ve XRD analizlerine dayanarak dört ana alterasyon grubu belirlenmiştir. Serizit/illit en yaygın hidrotermal alterasyon türünü oluşturmaya rağmen silisleşme, kloritleşme ve karbonatlaşma da önemlidir. Bazalt ve andezitlerde klorit+silis+serizit/illit+karbonat+hematit+ (epidot), Dasit-I'de silis+serizit/ illit+karbonat + klorit+pirit+(kaolinit+hematit) ve Dasit-II'de silis+serizit/illit+karbonat+ (kaolinit+hematit + klorit+pirit) görülmektedir. Ayrıca bazı alanlarda yer yer limonit vardır.

KÜTLE DEĞİŞİMİNİN HESAPLANMASI

Kayaçların hidrotermal alterasyonu esnasında, bazı elementler hareketli davranırken diğerleri hareketsiz davranarak geride kalan kayaçta zenginleşme gösterirler. Alterasyona uğramış kayaçta meydana gelen kütsel ve kimyasal değişimleri anlamak için, hareketsiz elementi esas alan farklı jeokimyasal yöntemler çeşitli araştırmacılar (Grant, 1986; MacLean ve

Kranidiotis, 1987; MacLean, 1990; Huston, 1993; Huston ve Cozens, 1994; Barret ve MacLean, 1994) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi olan Huston'un (1993) geliştirdiği "Isocon Analysis", çalışma alanındaki volkanitlerde gözlenen hidrotermal alterasyonun oluşturduğu değişimi irdelemek amacıyla kullanılmıştır. Bu yöntemde, çalışma alanından derlenen her kayacın gurubunun kendi arasında ana ve iz element içeriklerine ait korelasyon katsayıları hesaplanmış ve hareketsiz elementlerin birbirleri arasındaki korelasyon ilişkilerine bakılarak hareketsiz element belirlenmiştir. Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Y ve NTE gibi elementler bir çok yazar (Winchester ve Floyd, 1977; Finlow-Bates ve Stumpfl, 1981; Leshner ve diğ., 1986; MacLean ve Kranidiotis, 1987; Elliot-Meadows ve Appleyard, 1991; Gemmel ve Large, 1992; MacLean ve Barret, 1993; Jenner, 1996; Callaghan, 2001) tarafından hidrotermal sistemlerin çoğunda hareketsiz olarak kabul edilmekle birlikte, kayalara ait hareketsiz element türleri

değişiklik gösterebilmektedir. Bazalt ve andezitlerde Zr elementi, Dasit-I'de Ti elementi, Dasit-II'de Ce elementi en hareketsiz element olarak belirlenmiş ve kütle değişim hesapları bunlara göre yapılmıştır. Hesaplamalarda kullanılacak en az altere kayacın örnekleri, yöredeki tüm kayaların çeşitli oranlarda alterasyondan etkilendiği düşüncesiyle AI indeksi, AK ve mikroskobik incelemeler birlikte değerlendirilerek bazalt-andezit için 112, Dasit-I için 260 ve Dasit-II için 311 numaralı örnekler seçilmiştir (Sipahi, 2005). Tüm kayaların isocon diyagramları hazırlanmış ve isocon doğrularının eğimleri bulunmuştur (Şekil 8). Buna göre isoconun eğimi ($m = C^A/C^0$) bazaltlarda ve andezitlerde 0.39-0.98, Dasit-I'de 0.29-1.42 ve Dasit-II'de 0.56-1.32 arasında değişmektedir. Kütle değişim hesaplamaları sonucuna göre volkanitlerde alterasyon sonucu ana kayaca göre hem kütle artışı ($m < 1$) hem de kütle kaybı ($m > 1$) meydana gelmiştir.

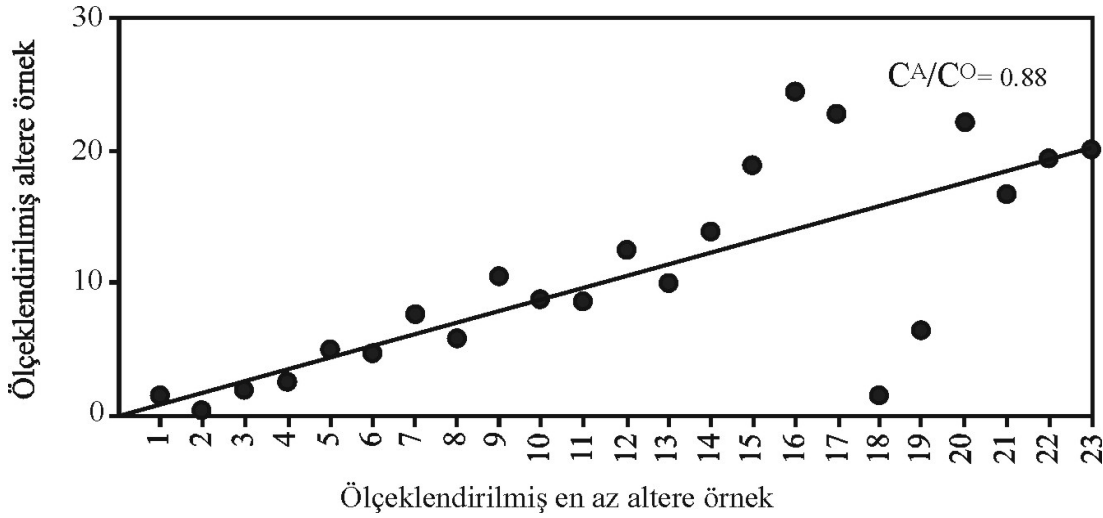


Figure 8. Isocon diyagramına bir örnek: Az altere andezitten altere andezite doğru alınan örneklerden L2 için hesaplanan isocon diyagramı.

Figure 8. An example of the isocon diagram: The calculation isocon diagram for L2 from samples taken from the least to the most altered andesite.

Volkanitlerde Göreceli (%) Kütle Değişimi

Volkanitlerde göreceli kütle değişimi aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır:

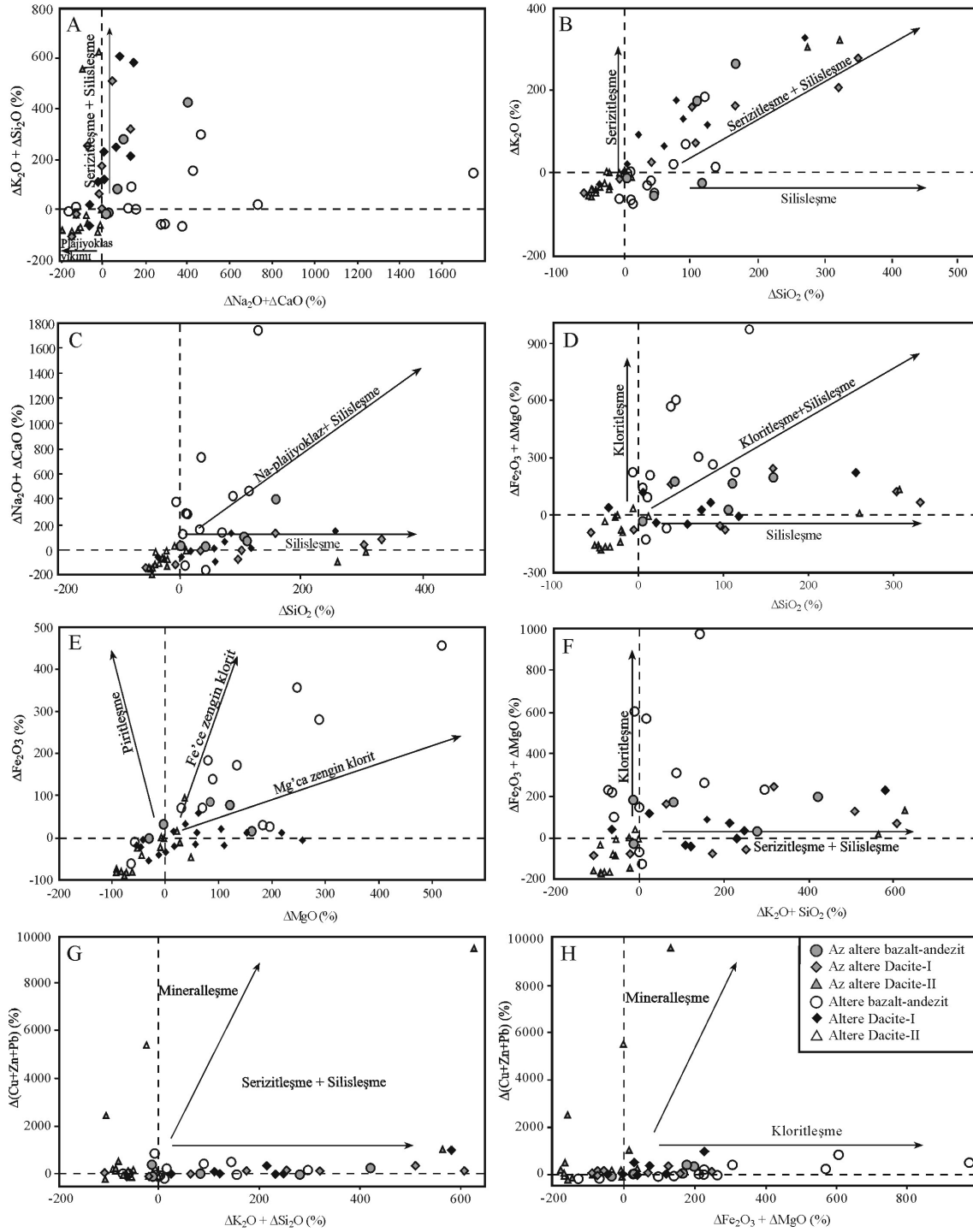
$$\Delta C_i^A(\%) = 100 \times [C_i^A / (m \times C_i^0) - 1] \quad (1)$$

Yukarıdaki eşitlikte, C_i^A : i elementinin alterasyona uğramış kayaçtaki konsantrasyonu; C_i^0 : i elementinin taze (veya az alterasyona uğramış) kayaçtaki konsantrasyonu; m: ($C_{\text{altere kayaç}} / C_{\text{taze kayaç}}$) isocon'unun eğimi; ΔC_i^A : Taze (veya az alterasyona uğramış) kayaca göre alterasyona uğramış kayaçtaki göreceli kütle değişimi.

Volkanitlerde K_2O 'un artışı serizitleşmeye (illitleşmeye), SiO_2 'nin artışı silisleşmeye neden olmuştur (Şekil 9A, B ve C). $\Delta(K_2O+SiO_2)$ 'ye karşı $\Delta(Na_2O+CaO)$ diyagramı incelendiğinde genel olarak $\Delta(Na_2O+CaO)$ 'in az bir değişimine karşılık $\Delta(K_2O+SiO_2)$ değerleri pozitif yönde artmaktadır (Şekil 9A). $\Delta(K_2O+SiO_2)$ artışı da serizitleşme ve silisleşme olayı ile gerçekleşmekte ve bununla birlikte plajiyoklazlar bozulmaktadır. Volkanitlerde, plajiyoklazların bozulmasına bağlı olarak Na ve Ca'un azalması ve silisleşme görülmektedir (Şekil 9C). Bu grafikte $\Delta(Na_2O+CaO)$ 'te görülen kısmen zenginleşme kayaçların karbonat mineralleri (kalsit ve ankerit) içermesinden kaynaklanmaktadır. Bazalt-andezit ve Dasit-I'nin CO_2 içerikleri yüksekken, Dasit-II'nin üç örnek (örnek 301, 311 ve 419) hariç düşüktür. Dolayısıyla bu kayaçlar Dasit-II'den daha fazla karbonat mineralleri içermektedir. Bu durum, kayaçların alterasyona uğramış olmasına rağmen, $\Delta(Na_2O+CaO)$ 'ce zenginleşmenin sebebinin açıklamaktadır. Bazalt ve andezitlerde genel olarak Na+Ca artması %700, azalması ise %200 oranına varmaktadır. Bu,

bazı örneklerde albitleşmeye bağlı olarak Na değerlerinde artış olmasından da kaynaklanabilir. Dasit-I'de Na+Ca değerlerinin %200 oranında azalma ve %200 oranında artma göstermesine karşılık, Dasit-II'de %200 oranında azalması söz konusudur. Dolayısıyla dasitlerde Na ve Ca, muhtemelen hidrotermal alterasyon sonucu plajiyoklazların kısmen veya tamamen bozulmasına bağlı olarak azalmıştır (Şekil 9C). Grafiklerde görülen silisleşmiş örneklerin büyük bir kısmı serizitleşmiştir. Tüysüz (1999)'ün Artvin ile Ordu arasındaki masif sülfid yataklarında yapmış olduğu çalışmaya göre kayaçlar ne kadar fazla serizitleşmiş ve silisleşmiş ise o derece cevherleşmeye yaklaşılmış demektir.

Volkanitlerde $\Delta(^tFe_2O_3)$ 'e karşı oluşturulan değişim diyagramlarında bazı örneklerde yüksek $\Delta(Fe+Mg)$ değerlerine rastlanmıştır (Şekil 9D, F ve H). Bazalt ve andezitlerde $\Delta(Fe+Mg)$ değerleri yaklaşık %1000 kat artma %150 kat azalma, Dasit-I'de yaklaşık %250 oranında artma ve %100 oranında azalma, Dasit-II'de ise yaklaşık %50 artma ve %200 oranında azalma vardır. Fe ilâ Mg arasındaki ilişki incelendiğinde iki farklı yönseme görülmektedir. Bu yönsemeye göre, Fe, kloritlerin bünyesinde bulunmaktadır. Bazalt ve andezitlerde MgO ve tFe_2O_3 ilâvesi ile kloritleşme yaygınken dasitlerde daha azdır (Şekil 9D ve E). Volkanitlerde (K_2O+SiO_2) ile $(^tFe_2O_3+MgO)$ arasındaki ilişki incelendiğinde, (K_2O+SiO_2) azalırken, $(^tFe_2O_3+MgO)$ artmaktadır (Şekil 9F). Bu durum, elementlerin farklı hidrotermal sıvılarla getirilmiş olduğunu gösterebilir. Eğer aynı sıvıdan kaynaklanmış olsalardı, bu elementlerin birbirleri ile pozitif bir korelasyon göstermeleri gerekirdi.



Şekil 9. Volkanitlerde hidrotermal alterasyona bağlı olarak değişen bileşenlerin hesaplanan göreceli (%) kütle değişimlerinin birbirlerine göre dağılımları.

Figure 9. The distributions of the relative mass change (%) of components as related to hydrothermal alteration at the volcanics.

Oysa burada durum tam tersidir. Ayrıca kütle değişim hesabıyla bulunan $\Delta(K_2O+SiO_2)$ ve $\Delta(^tFe_2O_3+MgO)$ 'in birbirleri ile olan ilişkisine bakıldığında, farklı yönsemeler sundukları dikkat çekmektedir (Şekil 9F). Dolayısıyla $\Delta(K_2O+SiO_2)$ değişimi artarken, $\Delta(^tFe_2O_3+MgO)$ değişimi azalmaktadır. Kayaçların içerdiği Cu, Zn ve Pb değişimlerinin serizitleşme, kloritleşme ve silisleşme ile olan ilişkisine bakıldığında genel olarak farklı davranmaktadırlar (Şekil 9G ve H). Kayaçlardaki $\Delta(Cu+Zn+Pb)$ değerleri değişmezken, $\Delta(K_2O+SiO_2)$ ve $\Delta(^tFe_2O_3+MgO)$ değerleri artmaktadır. $\Delta(Cu+Zn+Pb)$ değerleri sabit kalırken $\Delta(K_2O+SiO_2)$ ve $\Delta(^tFe_2O_3+MgO)$ değerlerinin artması, bunların farklı hidrotermal olaylarla geliştiğini belirtmektedir. Dolayısıyla serizitleşme ve kloritleşmeye yol açan sıvılar, bu metalleri arttırmamış ve hatta sıvıların bu metaller bakımından fakir oldukları dahi söylenebilir.

Az Altere Andezitten Çok Altere Andezite Doğru Dik Bir Hat Boyunca Kütle Değişimi

Bir hat (L hattı) boyunca en az alterasyona uğramış andezitten çok alterasyona uğramış andezite doğru alınan örneklerden üç tanesi kütle değişim hesaplamaları için seçilmiş

(Çizelge 1) ve sonuçları (Çizelge 2) verilmiştir. L hattında L1 numaralı örnek Al ve mikroskobik incelemeler baz alınarak en az alterasyona uğramış andezit bileşimi olarak belirlenmiştir. L1 örneğinin AK içeriğinin yüksek olması örneklerin CO₂ içeriği ile ilişkili olabilir.

Kütle değişimi: Yapılan hesaplamalar sonucu L hattı boyunca yan kayaçlarda genel olarak kütle artışı meydana gelmiştir (Çizelge 2). (2) numaralı formül kullanılarak hesaplanan kütle değişimine göre altere kayaçta (L2) %12, çok altere kayaçta (L3) ise %4'lük bir artış meydana gelmiştir (Çizelge 1).

$$\Delta M_A(\%) = 100 \times (1/m - 1) \quad (2)$$

Yukarıdaki eşitlikte, ΔM_A : Az alterasyona uğramış kayaca göre alterasyona uğramış kayaçta oluşan net kütle (%) değişimi, m: ($C_{\text{altere kayaç}}/C_{\text{taze kayaç}}$) isocon'unun eğimi.

L2'de az altere kayaca göre Na₂O, Sr, Ni ve SiO₂'de ise önemli miktarlarda zenginleşme; CaO ve MnO'de ise önemli miktarlarda tüketilme söz konusudur. L3 örneğinde ise Sr'da diğerlerine nazaran daha fazla bir artış, As'de ise aşırı bir zenginleşme; CaO, MnO ve Pb'da ise diğerlerine göre daha fazla tüketilme belirlenmiştir.

Çizelge 1. Volkanitlerde az altere kayaçtan altere kayaca doğru bir hat (L, D ve A) boyunca alınan örneklerin ana ve iz element analizleri.
Table 1. The major and trace element analyses of samples taken through a line (L, D and A) from the least to the most altered rock in the volcanics.

Kayaçlar		Andezit			Dasit-I			Dasit-II				
Hatlar	Az altere (illit+klorit)	Altere (illit+klorit)	L2	Çok altere (klorit+illit)	Az altere	Altere (illit)	Çok altere (illit+kaolinit)	Altere (klorit+illit)	Çok altere (illit+klorit)	Aşırı altere (klorit+illit)	Az altere (illit+kaolinit)	Altere (illit+kaolinit)
Örnek	L1*	L3	L2	L3	ODB*	(D6+D4)ort	D1	(A4+A3)ort	A2	A1	Cc*	Cm
SiO ₂	51.97	57.44	54.72	54.72	68.63	70.45	69.24	62.30	61.05	52.90	61.14	65.13
TiO ₂	0.55	0.58	0.57	0.57	0.33	0.15	0.17	0.41	0.26	0.25	0.43	0.42
Al ₂ O ₃	19.60	21.91	21.49	21.49	14.47	16.62	17.53	18.77	19.32	16.89	20.29	19.72
Fe ₂ O ₃	9.13	7.22	9.44	9.44	4.65	1.06	1.29	2.54	5.78	4.29	2.55	3.83
MnO	0.20	0.07	0.11	0.11	0.04	0.02	0.02	0.07	0.03	0.07	0.07	0.14
MgO	3.09	2.75	2.59	2.59	1.61	1.39	1.39	4.67	4.30	9.46	1.26	0.66
CaO	4.65	0.43	0.29	0.29	1.47	0.10	0.12	0.15	0.10	0.10	2.34	0.41
Na ₂ O	1.69	2.13	1.65	1.65	2.75	1.35	0.12	2.13	1.07	0.39	1.76	1.77
K ₂ O	3.10	3.66	3.91	3.91	2.45	4.69	5.27	2.76	3.26	1.65	4.02	3.90
P ₂ O ₅	0.15	0.15	0.18	0.18	0.13	0.03	0.02	0.10	0.04	0.03	0.08	0.08
Toplam	94.13	96.34	94.95	94.95	96.53	95.86	95.17	93.90	95.21	86.03	93.94	96.06
AK	5.64	4.53	3.38	3.38	2.89	2.55	3.33	4.36	4.13	7.88	5.40	3.34
C	0.74	0.02	0.02	0.02	0.37	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.08	0.02
As	0.5	0.4	2.0	2.0	1.53	5	44.0	4.0	23.0	19.0	9.0	8.0
Ba	459.0	360.0	411.0	411.0	389	1409	1649	1110	506.0	200.0	342.0	383.0
Co	9.0	6.0	5.0	5.0	1.3	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.
Cu	26.0	5.0	51.0	51.0	8.3	13.5	29.0	38	11.0	19.0	16.0	15.0
Cr	2.0	3.0	1.0	1.0	<30.0	<30.0	<30.0	69.5	<30.0	35.0	<30.0	<30.0
Cs	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	3.43	a.e.	a.e.	0.7	0.9	0.6	5.2	4.9
Ga	17.0	15.0	17.0	17.0	14	10.5	12.0	12.0	14.0	13.0	16.0	15.0
Ni	3.0	4.0	3.0	3.0	2.65	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.
Hf	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	4.5	a.e.	a.e.	4.4	3.2	3.8	3.3	3.4
Nb	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	8.8	a.e.	a.e.	10.85	10.6	9.4	7.2	7.4
Pb	9.0	7.0	5.0	5.0	<15.0	159.5	189.0	848	77.0	216.0	<15.0	<15.0
Rb	82.0	62.0	69.0	69.0	65	93	103.0	53.5	62.0	37.0	90.0	92.0
S	815	239.0	2304	2304	992	1758	3474	4026	1596	24290	2261.0	1456
Sb	0.05	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.53	0.2	38.0	a.e.	0.4	0.3	1.8	0.9
Sr	47.0	72.0	62.0	62.0	54	71.5	31.0	48	10.0	10.0	33.0	22.0
La	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	19.9	22.9	16.7	41.35	38.2	27.6	27.4	27.9
Ce	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	42.5	44.4	32.7	77.25	71.0	55.3	49.4	48.3
Ta	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	0.48	a.e.	a.e.	0.85	1.0	0.9	0.7	0.7
Th	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	4.05	15.85	14.5	15.15	16.4	10.9	14.7	16.2
U	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	0.74	a.e.	a.e.	4.45	4.5	5.2	4.9	5.9
V	22.0	22.0	23.0	23.0	12	<10.0	<10.0	47	22.0	22.0	71.0	76.0
Zn	536.0	376.0	332.0	332.0	54	24.50	75.0	104.5	64.0	95.0	44.0	67.0
Zr	137.0	120.0	132.0	132.0	155	109	107.0	156.5	110.0	122.0	120.0	132.0
Y	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	28.9	a.e.	a.e.	21.9	26.1	32.3	11.6	14.2
NTE ¹	a.e.	a.e.	a.e.	a.e.	50.4	29.9	22.7	49.45	46.3	47.6	33.3	34.8
CAI	57.31	72.68	74.23	74.23	59.52	66.3	74.1	73.25	77.7	86.5	63.8	71.5
Al	49.40	71.46	77.01	77.01	49.11	82.2	96.5	76.95	86.2	95.7	56.3	67.7
L _{Al}	2.55	1.72	2.16	2.16	1.19	0.27	0.50	4.13	2.33	1.46	0.66	0.79
m(C ^A /C ^O)	-	0.88	0.96	0.96	-	0.51	0.50	1.24	0.78	0.80	-	0.98

AK: Ateşte kayıp (C ve S'süz). *: Kütle değişimi için baz alınan örnek, ODB: Ortalama dasit bileşimi (Sipahi, 2005), a.e.: Analiz edilmedi, NTE¹: La ve Ce'süz NTE toplamı,
 CAI: Kimyasal alterasyon indeksi, Al: Ishikawa alterasyon indeksi, L_{Al}: Lentz alterasyon indeksi, ort: Ortalama

Çizelge 2. Volkanitlerde az altere kayaçtan altere kayaca doğru bir hat (L, D ve A) boyunca alınan örneklerin kütle değişim değerleri.
Table 2. The calculated mass change values of samples taken through a line (L, D and A) from the least to the most altered rock in the volcanics.

Örnek/ Ele.	Andezit								
	Ölçekli değer			Göreceli kütle değişimi			Net kütle değişimi		
	L2	L3	L3	L2	L2	L3	L2	L2	L3
Cr	1.5	0.5	0.5	71.3	71.3	-48.1	2.1	2.1	-0.5
Cu	0.4	3.9	3.9	-78.0	-78.0	103.6	-3.9	-3.9	52.8
Co	2.0	1.7	1.7	-23.9	-23.9	-42.3	-1.4	-1.4	-2.1
Zn	2.8	2.5	2.5	-19.9	-19.9	-35.7	-74.9	-74.9	-118.6
P ₂ O ₅	5.0	6.0	6.0	14.2	14.2	24.5	0.0	0.0	0.0
Ba	4.7	5.4	5.4	-10.5	-10.5	-7.1	-37.6	-37.6	-29.0
Al ₂ O ₃	7.8	7.7	7.7	27.6	27.6	13.8	6.1	6.1	3.0
Rb	6.0	6.7	6.7	-13.7	-13.7	-12.7	-8.5	-8.5	-8.7
K ₂ O	10.6	11.4	11.4	34.8	34.8	30.9	1.3	1.3	1.2
Ga	8.8	10.0	10.0	0.7	0.7	3.8	0.1	0.1	0.6
As	8.8	44.0	44.0	-8.7	-8.7	315.1	0.0	0.0	6.3
TiO ₂	12.7	12.4	12.4	20.4	20.4	7.6	0.1	0.1	0.0
Pb	10.1	7.2	7.2	-11.2	-11.2	-42.3	-0.8	-0.8	-2.1
V	14.0	14.6	14.6	14.2	14.2	8.5	3.1	3.1	2.0
Na ₂ O	18.9	14.6	14.6	43.9	43.9	1.3	0.9	0.9	0.0
Sr	24.5	21.1	21.1	74.9	74.9	36.9	53.9	53.9	22.9
Ni	22.7	17.0	17.0	52.2	52.2	3.8	2.1	2.1	0.1
CaO	1.7	1.1	1.1	-89.4	-89.4	-93.5	-0.4	-0.4	-0.3
MnO	7.0	11.0	11.0	-60.0	-60.0	-42.9	0.0	0.0	0.0
SiO ₂	23.2	22.1	22.1	26.2	26.2	9.3	15.0	15.0	5.1
^t Fe ₂ O ₃	17.4	22.7	22.7	-9.7	-9.7	7.3	-0.7	-0.7	0.7
MgO	20.5	19.3	19.3	1.6	1.6	-13.0	0.0	0.0	-0.3
Zr	28.9	31.8	31.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Çizelge 2. Devam
Table 2. (Continued)

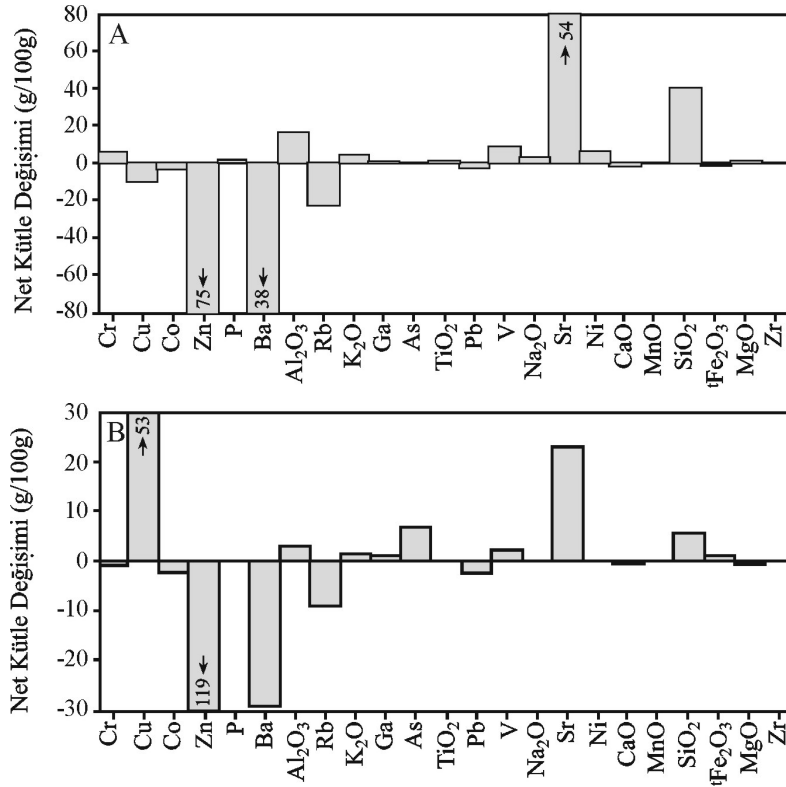
Dasit-I					Dasit-II						
Göreceli kütle değişimi		Net kütle değişimi			Göreceli kütle değişimi		Net kütle değişimi				
Örnek	(D6+D4)ort	D1	(D6+D4)ort	D1	A3	A2	A1	Cm	Cm		
Cu	102.5	418.0	11.8	121.2	Zn	54.1	51	118.8	Zn	55.9	37.5
P ₂ O ₅	-61.5	-70.8	0.0	0.0	P ₂ O ₅	-11.3	-40.8	-58.1	0.0	0.0	0.0
Ba	429.0	527.7	6046.1	8701.0	Ba	163.1	102.1	-26.6	2081.1	625.3	56.2
SiO ₂	52.6	52.0	39.0	37.9	SiO ₂	-24.7	16.2	8.8	-16.5	10.4	5.4
Rb	109.1	134.9	101.5	139.0	Rb	-19.1	41.7	-12.5	-12.5	29.9	-5.7
K ₂ O	226.0	224.3	12.8	12.4	K ₂ O	-6.8	73.7	-4.9	-0.2	2.5	-0.1
Ga	9.6	27.1	1.0	3.2	Ga	-31.1	28.5	16.5	-3.7	4.0	-0.6
As	389.8	4177.5	19.9	18.4	As	105.7	1838.6	1463.0	4.1	422.9	-0.5
Sb	-44.3	10870.8	-0.1	42.2	Cs	-84.4	-66.7	-79.5	-0.6	-0.6	-0.4
Cs	-48.7	-13.3	-0.6	-0.3	Zr	-17.5	-17.6	-0.4	-27.9	-17.5	16.7
Zr	2.5	2.0	2.7	2.2	Pb	6784.9	900.3	2638.6	57536.4	693.2	2.7
Pb	1565.3	1901.4	2496.7	3593.7	V	128.8	71.4	67.3	60.6	15.7	0.0
Na ₂ O	-33.0	-93.4	-0.4	-0.1	Na ₂ O	-36.3	-49.1	-80.2	-0.8	-0.6	-7.0
Sr	91.8	-15.7	65.6	-4.9	Sr	-7.1	-73.0	-77.5	-4.5	-8.4	1.4
U	559.3	516.9	18.5	15.8	U	387.5	690.8	572.5	17.3	31.2	0.0
CO ₂	20.1	-18.8	0.1	0.0	CO ₂	-95.1	-93.4	-93.3	0.0	0.0	3.7
Y	-61.3	-68.4	-4.7	-4.2	Y	-39.3	16.0	39.7	-8.6	4.2	2.1
Th	471.3	430.1	74.7	62.4	Th	242.8	526.7	290.8	42.0	104.1	-0.4
CaO	-87.7	-87.7	-0.1	-0.1	CaO	-91.0	-87.9	-88.8	-0.2	-0.1	0.2
Hf	18.6	-14.5	0.7	-0.4	Hf	-22.3	-9.9	5.9	-1.0	-0.3	0.0
S	159.0	419.1	0.3	1.5	S	226.0	106.8	2971.4	0.9	0.2	0.1
MnO	387.2	394.2	0.8	0.8	MnO	1.6	-37.8	73.3	0.0	0.0	-0.5
Al ₂ O ₃	63.3	82.4	10.6	15.2	Al ₂ O ₃	7.9	74.3	64.7	1.6	15.1	1.2
La	68.4	24.9	15.7	4.2	La	67.1	147.0	74.4	27.8	56.2	2.0
¹⁴⁷ Fe ₂ O ₃	-70.7	-58.4	-0.7	-0.8	¹⁴⁷ Fe ₂ O ₃	-55.0	62.3	30.0	-1.5	3.8	2.4
Ce	52.5	14.1	23.3	4.6	Ce	45.9	114.4	62.9	35.5	81.2	-0.3
NTE	-13.3	-33.2	-4.0	-7.5	NTE	-8.1	36.7	33.9	-4.7	19.7	0.4
Ta	249.0	195.0	2.9	1.9	Ta	45.6	153.4	121.4	0.4	1.5	0.0
MgO	-18.2	30.2	-0.2	0.4	MgO	139.6	249.2	729.6	6.9	11.3	0.0
Nb	109.7	115.6	13.8	14.8	Nb	-0.7	54.5	34.4	-0.1	5.8	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Net (g/100g) kütle değişimi: 100 g'a göre net kütle değişimi hesaplamalarında kullanılan formül aşağıda verilmiştir:

$$\Delta C_i^A (\text{g/100 g}) = [\Delta C_i^A (\%) / 100] \times [C_i^A (\text{g/100 g})] \quad (3)$$

Bu formüle göre az alterasyona uğramış kayaca oranla alterasyona uğramış kayacın (L2) Si (15 g/100g), Al (6.1 g/100g), K (1.3 g/100g), Na (0.9 g/100g) ve Sr (54 ppm/100g) artarken, Fe (0.7 g/100g), Ca (0.4 g/100g) metallere Pb (0.8 ppm/100g), Cu (3.9 ppm/100g) ve Zn (74.9 ppm/100g) azalmıştır (Şekil 10A). Diğer elementlerde (P, Ti, Mn, Mg, Zr, Ga ve As) herhangi bir değişiklik olmamıştır. Çok alterasyona uğramış kayaca ait örnekte ise Si (5.1 g/100g), Al (3 g/100g), K (1.2 g/

100g), Fe (0.7 g/100g), Cu (52.8 ppm/100g) ve As (6.3 ppm/100g) artma gösterirken, Mg (0.3 g/100g), Ca (0.3 g/100g), Zn (118.6 ppm/100g) ve Sr (22.9 ppm/100g)'da çok az azalma gerçekleşmiştir (Şekil 10B). Mg ve Fe'de çok fazla bir değişim olmamasının sebebi, bu elementlerin daha çok kayaların bünyesinde bulunan Mg-Fe'li bileşenlerden (piroksen, amfibol ve biyotit gibi) sağlanmış olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir ifadeyle, elementler (Fe ve Mg) yapısında bulundukları minerallerin alterasyonu ve bu elementleri içeren yeni minerallerinin (klorit gibi) oluşmasına bağlı olarak önemli bir değişiklik (fakirleşme) göstermemektedir.



Şekil 10. Az altere andezitten altere andezite doğru alınan örneklerdeki net kütle değişimleri. A) Alterasyona uğramış kayacın (örnek L2), B) Çok alterasyona uğramış kayacın (örnek L3).

Figure 10. The calculation net mass change diagrams of samples taken from the least to the most altered andesite. A) Altered rock (sample L2), B) Very altered rock (sample L3).

Sonuç olarak, alterasyona uğramış yan kayaçtan çok alterasyona uğramış kayaca doğru silisçe fakirleşme söz konusudur. Alterasyona uğramış yan kayaçta Si, Al, K ve Na artmasına bağlı olarak serizitleşme ve silisleşme meydana gelirken, çok altere kayaca doğru serizit ve silis azalmaktadır. Kayaçlarda kloritleşme mevcuttur, fakat klorit oluşumu için gerekli elementler kayaçlardaki mineral-lerden sağlanmıştır. Bu da alterasyon hesabın-da kütle de değişiklik oluşturmamıştır. Bu hatta alterasyona uğramış kayaçta (L2) net %14.17, çok alterasyona uğramış kayaçta (L3) ise net %3.79'luk bir kütle kazancı meydana gelmiştir. L2'deki kütle kazancını daha çok Si oluşturmaktadır. Çünkü Si'un kütlesi net 15 g/100g artmıştır. Al ve K kütle artışına katkısı çok azdır. L3'deki kütle artışının sebebi de yine Si'dur. L2'de olduğu gibi Al ve K'un kütle artışına katkısı çok azdır. Dolayısıyla bu hatta silisleşme ve serizitleşme önemli değişimler-dir.

Az Altere Dasitten Çok Altere Dasite Doğru Dik Bir Hat Boyunca Kütle Değişimi

Dasitlerde üç farklı hat (A, C ve D) boyunca örnekler derlenmiştir. Dasit-I'deki az alteras-yona uğramış kayaçtan çok alterasyona uğra-mış kayaca doğru dik bir A ve D hatları ve Dasit-II'den bir C hattı boyunca örnekler alınmıştır. A hattı boyunca dört örnek, D hattı boyunca ise üç örnek ve C hattından da iki örnek seçilerek tüm örneklerden kimyasal analizler yapılmıştır (Çizelge 1). Örnekler gösterdikleri alterasyonlara göre gruplan-dırılmıştır. A ve D hatlarından alınan örnekler çeşitli oranlarda alterasyondan etkilendiği için, az alterasyona uğramış kayaç bileşimi olarak, çalışma alanındaki Dasit-I'lere ait Sipahi (2005) tarafından verilen örneklerden Al % 0-60 ve AK % 2-4 arasında değişen 8 örneğin

ortalaması az altere dasit bileşimi olarak kullanılmıştır. Bu açıdan A ve D hatlarındaki element ve kütle değişim hesapları bu örnek (ODB: Ortalama dasit bileşimi) baz alınarak yapılmıştır (Çizelge 2). Ayrışma ürünü olarak A hattı klorit ve illit içerirken, D hattında kaolinit ve illit bulunmaktadır. Dasit-II'de ise Cc nolu örnek az alterasyona uğramış örnek olarak belirlenmiştir.

Dasit-I

A hattı: Yapılan hesaplamalar sonucu A hattı boyunca az alterasyona uğramış kayaçtan çok alterasyona uğramış kayaca doğru (A3+A4)ort'da %24 kütle azalması, A2'de %22 ve A1'de %20 kütle artışı meydana gelmiştir.

Kütle değişimi: Bu hatta göreceli olarak (A3+A4)ort'da Pb ve Ba'da aşırı miktarda artma; Zn, V, Th, Ce, La, U, MgO, As ve Al₂O₃'da artma; Zr, SiO₂, Rb, Y, Sr, NTE, Ga ve ⁴Fe₂O₃'de kısmen azalma gerçekleşmiştir. A2 örneğinde P₂O₅, Hf ve S elementlerinde bir değişiklik görülmezken; Zr, Na₂O ve Sr'da tüketilme, diğer elementlerde ise artma belirlenmiştir. Çok ayrılmış zondan alınan A1 örneğinde ise Ba, Rb ve Sr tüketilmiş; diğer elementler ise zenginleşmiştir.

Net (g/100g) kütle değişimi: Az ayrılmış kayaca göre ayrılmış kayaçta ((A3+A4)ort) ana elementlerden Si (16.5g/100g), Fe (1.5 g/100g), Na (0.8 g/100g), K (0.2 g/100g) ve Ca (0.2 g/100g) azalırken, Mg (6.9 g/100g) ve Al (1.6 g/100g) artmıştır. P ve Mn elementlerinde herhangi bir değişim olmamıştır (Şekil 11A ve Çizelge 2). Metallerden Pb (57536 ppm/100g) aşırı zenginleşmiştir. Diğer elementlerde az alterasyona uğramış kayaçlardaki değerlerine oranla azalma görülmektedir (Şekil 11A). Çok alterasyona uğramış örnekte (A2) Al (15.1 g/100g), Mg (11.3 g/100g) Si (10.4 g/100g), Fe (3.8 g/100g) ve K (2.5 g/100g) elementleri

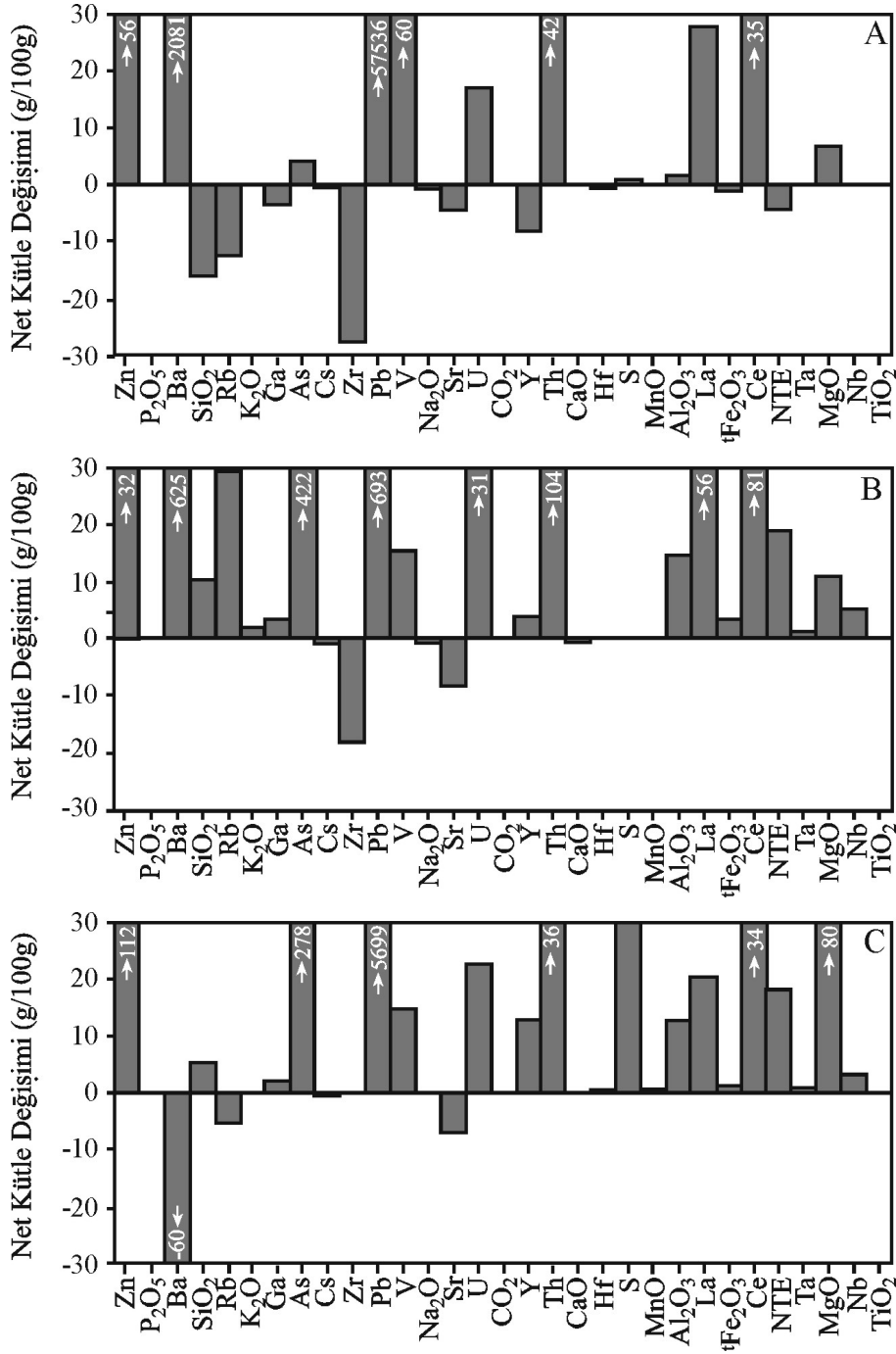
artmıştır (Şekil 11B). Bu örnekteki iz elementlerden en fazla Ba (625.3 ppm/100g), metallerden Pb (693.2 ppm/100g) ve Zn (32.6 ppm/100g) artarken, As (422.9 ppm/100g), Th (104.1 g/100g), Ce (81.2 ppm/100g), La (56.2 ppm/100g), U (31.2 ppm/100g) ve Rb (29.9 ppm/100g) az alterasyona uğramış kayaca oranla artmıştır. Aşırı alterasyona uğramış kayaktan alınan A1 örneği irdelendiğinde Mg (80.5 g/100g), Al (12.7 g/100g), Si (5.4 g/100g) ve Fe'de (1.5 g/100g) artma; Na (0.4 g/100g)'da azalma olmuştur (Şekil 11C). Aşırı alterasyona uğramış kayacda, Pb (5699 ppm/100g), As (278 ppm/100g), Zn (112.8 ppm/100g), S (72 ppm/100g), Ce (34.8 ppm/100g) ve Th (36.7 ppm/100g) diğer iz elementlerine göre artmakta; Ba (60.7 ppm/100g), Sr (7.6 ppm/100g) ve Rb (5.7 ppm/100g) ise kısmen azalmaktadır.

Sonuç olarak, bu hatta alterasyona uğramış kayacda ((A3+A4)ort) net % 24.47 kütle azalması, çok alterasyona uğramış kayacda net (A2) % 22.2 ve aşırı alterasyona uğramış kayacda (A1) ise net % 20.29 kütle kazancı meydana gelmiştir. A3'deki kütle kaybını daha çok Si oluşturmaktadır. Çünkü Si'un kütlesi net 16.5 g/100g azalmıştır. Fe, Na ve K'da kütle kaybını az miktarda da olsa etkilemiştir. Çok alterasyona uğramış A2 örneğinde meydana gelen kütle kazancı Al (15.1 g), Mg (11.3 g), Si (10.4 g), Fe (3.8 g) ve K'daki (2.5 g) artıştan dolayıdır. Kütle kazancında Al, Mg ve Si daha çok etkili olmuştur. Bu elementlerdeki artış kayacda silisleşme, serizitleşme, illitleşme ve kloritleşmeye neden olmuştur. Aşırı alterasyona uğramış A1 örneğindeki kütle kazancı

ise Mg (80.5.2 g), Al (12.7 g), Si (5.4 g) ve Fe (1.5 g) ile ilgilidir. Bu zonda S'de artmıştır. Dolayısıyla kloritleşme, silisleşme ve piritleşme gibi olaylar kütle artışını sağlamıştır. A1 zonunda serizitleşme ve illitleşme diğer zonlara nazaran daha az olup, kütle artışında etkisi çok azdır. A hattında genel olarak (A3 hariç) aşırı alterasyona uğramış kayaca doğru Al, Si, Mg ve Fe'ce zenginleşme görülmektedir. Ayrıca S'de de az miktarda artış meydana gelmiş olup, piritleşmeyi işaret etmektedir. Buna bağlı olarak aşırı alterasyona uğramış kayaca doğru serizitleşme ve illitleşme azalmakta olup, kloritleşme ve silisleşme artmaktadır. Kayaclarda P, Ca, Na ve Mn'da önemli değişiklik olmamıştır. Çünkü kayaclardaki plajiyoklazlar Ca'ca fakir ve çok az miktarda karbonatlı mineral içermektedir. Bu nedenle Ca'da önemli bir değişim olmamıştır. Na'daki değişimde son derece az miktarda ve azalma yönündedir. Dolayısıyla bu hatta silisleşme, serizitleşme, illitleşme, kloritleşme ve piritleşme önemli alterasyon ürünleridir.

D-hattı: Bu hat boyunca az alterasyona uğramış kayaktan çok alterasyona uğramış kayaca doğru kütle artması meydana gelmiştir. Bu kütle artışı (D4+D6)ort'da %46.17, D1'de %48.26'dır (Çizelge 1).

Kütle değişimi: Hesaplamalara göre göreceli olarak (D4+D6)ort'de P₂O₅, Sb, Cs, Na₂O, Y, CaO, tFe₂O₃, NTE ve'da azalma diğerlerinde artma meydana gelmiştir. Az alterasyona uğramış kayaca göre çok alterasyona uğramış kayacda (D1) P₂O₅, Cs, Na₂O, Sr, Y, CaO, Hf, tFe₂O₃ ve NTE'de azalma, diğerlerinde artma meydana gelmiştir.

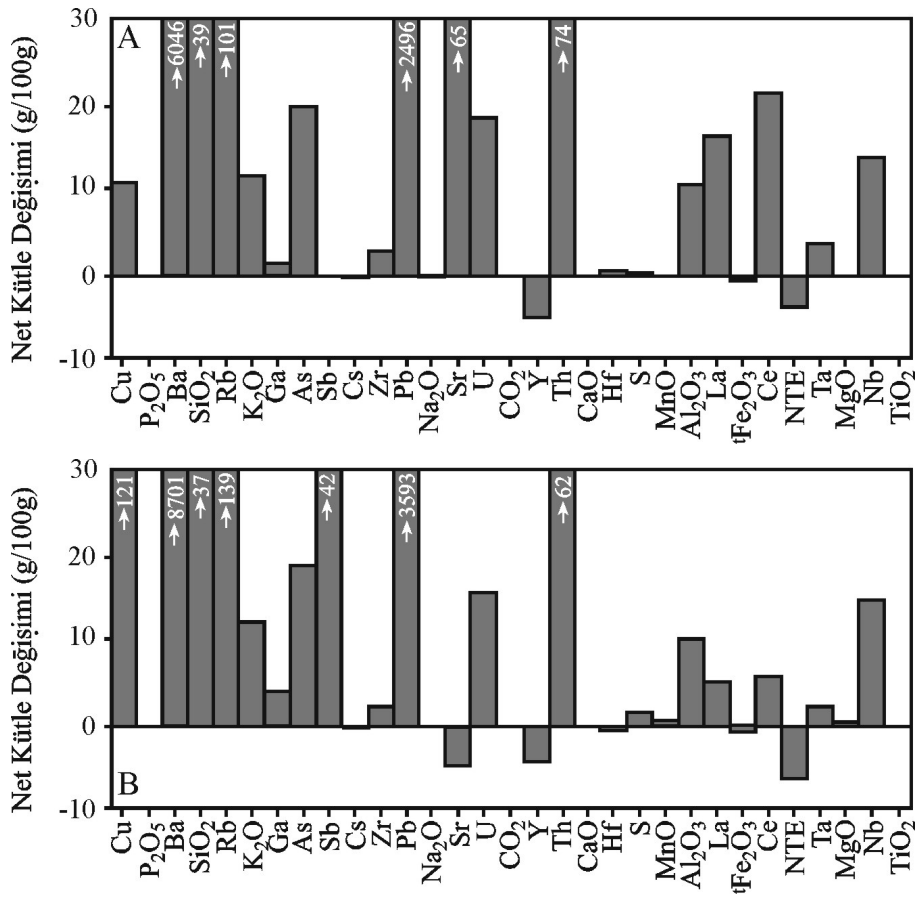


Şekil 11. Az altere Dasit-I'den aşırı altere Dasit-I'e doğru alınan örneklerdeki net kütle değişimleri. A) Alterasyona uğramış kayaç (örnek Aort), B) Çok alterasyona uğramış kayaç (örnek A2), C) Aşırı alterasyona uğramış kayaç (örnek A1).

Figure 11. The calculation net mass change diagrams of samples taken from the least to the most altered Dacite-I. A) Altered rock (sample Aort), B) Very altered rock (sample A2), C) The most altered rock (sample A1).

Net (g/100g) kütle değişimi: Alterasyona uğramış kayaçta ((D4+D6)ort) ana elementlerden Si (39 g/100g), K (12.8 g/100g) ve Al (10.6 g/100g) artmış, Mn (0.8 g/100g), Fe (0.7 g/100g) ve Na (0.4 g/100g) azalmıştır (Şekil 12A ve Çizelge 2). Metallerden Pb (2496.7 ppm/100g), As (19.9 ppm/100g) ve Cu (11.8 ppm/100g) zenginleşmiştir. Diğer elementlerde (P_2O_5 , Sb, CO_2 , CaO, ve MgO hariç) az alterasyona uğramış kayalarındaki değerlerine oranla artma görülmektedir. Çok

alterasyona uğramış kayaktan alınan D1 örneğinde Si (37.9 g/100g), Al (15.2 g/100g), K (12.4 g/100g), Mn (0.8 g/100g) ve Mg (0.4 g/100g) elementleri artmış; Fe (0.8 g/100g)'de azalma hesaplanmıştır (Şekil 12B). Bu örnekteki iz elementlerden en fazla Ba (8701 ppm/100g) artmıştır. Yine bu örnekte Pb (3593 ppm/100g), Cu (121 ppm/100g), Sb (42 ppm/100g) ve As (18 ppm/100g) alterasyon sonucu çok alterasyona uğramış kayaçta artmıştır.



Şekil 12. Az altere Dasit-I'ten çok altere Dasit-I'e doğru alınan örneklerdeki net kütle değişimleri. A) Alterasyona uğramış kayaç (örnek D4+D6), B) Çok alterasyona uğramış kayaç (örnek D1).

Figure 12. The calculation net mass change diagrams of samples taken from the least to the most altered Dacite-I. A) Altered rock (sample D4+D6), B) Very altered rock (sample D1).

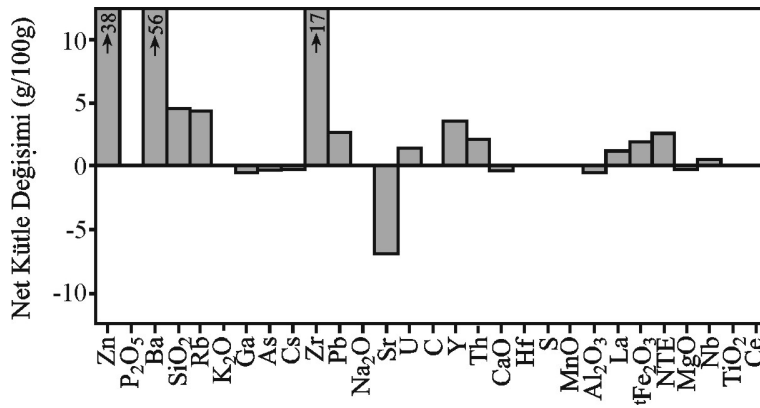
Sonuç olarak, bu hatta alterasyona uğramış kayaçta ((D4+D6)ort) net %31.6 ve çok alterasyona uğramış kayaçta (D1) net %32.5 kütle artması meydana gelmiştir. ((D4+D6)ort'taki kütle artışını daha çok Si (39 g/100g) oluşturmaktadır. K (12.8 g) ve Al'daki (10.6 g) artma da kütle artışını etkilemiştir. (D4+D6)ort örneğinde illitleşme ve kaolinleşme olduğu bilinmektedir (Sipahi, 2005). Dolayısıyla ((D4+D6)ort oluşan kütle artışını esas sebebi illitleşme ve kaolinleşmedir. İllitleşme ve kaolinleşme sonucu kayaçta bulunan Fe ve Mg elementleri az miktarda ortamdan ayrılmışlardır. Çok alterasyona uğramış kayaçtaki (D1) kütle artışı da daha çok Si'dan (37.9 g), Al (15.2 g/100g), K'dan (12.4 g) ve az miktarda da Mg'dan (0.4 g/100g) kaynaklanmaktadır. Mg (0.4 g) elementinde meydana gelen çok az artma, bu örnekte çok az kloritleşme olduğunu belirtmektedir. Bu örnekteki çok az S artışı da piritleşme ile ilgilidir. D hattında genel olarak çok alterasyona uğramış zona doğru Si, Al ve K'da artma; Fe ve Na'da çok az azalma gerçekleşmiştir. Buna göre, çok alterasyona

uğramış zona doğru silisleşme, serizitleşme, illitleşme ve kaolinleşme artmakta olup, çok az kloritleşme gelişmiştir.

Dasit-II

C-hattı: Yapılan hesaplamalar sonucu C hattında az alterasyona uğramış kayaca oranla alterasyona uğramış kayaçta (Cm) %2 kütle artışı meydana gelmiştir. Alterasyon sonucu göreceli olarak Zn, Pb, Y, S, Mn, Fe, NTE ve Nb artarken; Sb, Sr, C, CaO ve MgO az miktarda azalmıştır.

Net (g/100g) kütle değişimi: Alterasyona uğramış kayaçta ana elementlerden Si (4.5 g/100g) ve Fe (2 g/100g) artarken; Al (0.5 g/100g), Ca (0.4 g/100g) ve Mg (0.3 g/100g) azalmaktadır (Şekil 13 ve Çizelge 3). Metallerden Zn (37.5 ppm/100g) ve Pb (2.7 ppm/100g) artmıştır. Ba, Rb, Zr, U, Y, Th, Hf, La, NTE ve Nb'da artma; Ga, As, Sb ve Sr'da azalma görülmektedir. Bu örnekteki iz elementlerden en fazla Ba (56.2 ppm/100g), Zr (16.7 ppm/100g) ve Rb (4.3 ppm/100g) artmış; Sr (7 ppm/100g) ise azalmıştır.



Şekil 13. Dasit-II'den alınan örneğin (Cm) az alterasyona uğramış kayaca göre net kütle değişimi.

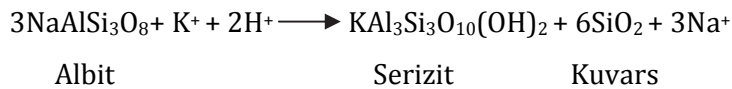
Figure 13. The calculation net mass change diagram of sample (Cm) taken from Dacite-II, according to the least altered rock.

Sonuçta, alterasyona bağlı olarak kayaçta net %2.41 kütle artması meydana gelmiştir. Kayaçtaki kütle artmasının sebebini Si (4.5 g/100g) ve Fe (2 g/100g) oluşturmaktadır. Az alterasyona ve alterasyona uğramış kayaçta illitleşme ve kaolinleşme olduğu bilinmektedir (Sipahi, 2005). Dolayısıyla kayaçtaki kütle artışının sebebi Si ve Fe artışına bağlı olarak silisleşme ve hematitleşmedir. Al (0.5 g/100g), Ca'daki (0.4 g/100g), Mg (0.3 g/100g) ve K'un (0.1 g/100g) az miktarda azalması bu elementlerin kısmen yıkanarak uzaklaştığını göstermektedir. Diğer bir ifadeyle herhangi bir mineralin yapısına girmeyen bu elementlerde azalma görülür. Na'da bir değişiklik olmaması albitik plajiyoklazların varlığı ile açıklanabilir. Dolayısıyla bu hatta silisleşme ve hematitleşme sonucu az miktarda kütle artışı meydana gelmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Volkanitlerde gözlenen en yaygın alterasyonlar serizit (illit), silis ve klorittir. Serizit (illit) oluşumu plajiyoklazların alterasyonu ile gerçekleşmektedir. Serizitleşme (illitleşme)

olayı alkali değişimini kapsamakta ve hidrotermal sıvılardan K₂O ilâvesini gerektirmekte veya K'un kaynağını kayaçlarda bulunan biyotit ve K-feldispatlar oluşturmaktadır (Barrett ve diğ., 1993). İllitlerin, pH'ın 7-8 olduğu koşullarda, hidrotermal alterasyon veya yüzeysel ayrışmayla oluştuğu bilinmektedir (Large ve diğ., 2001). Volkanitlerden alınan örnekler için ana elementlerin göreceli (%) değişimleri birlikte değerlendirildiğinde, K₂O'un artışı serizitleşmeyi (illitleşmeye), SiO₂'nin artışı silisleşmeyi, Na+Ca azalması da plajiyoklazların alterasyonunu işaret etmektedir (Şekil 9A ve B). Volkanitlerde plajiyoklazların alterasyonu (Şekil 9A) $\Delta(K_2O+SiO_2)$ artışı ve serizitleşme-silisleşme olayı ile gerçekleşmektedir (Şekil 9B ve C). Buna göre kayaçlarda plajiyoklazların alterasyonuna bağlı olarak CaO+Na₂O azalması ve kütle kaybı; K₂O artışına bağlı olarak da serizitleşme meydana gelmektedir. Hidrotermal alterasyon süresince plajiyoklazdan serizit oluşum tepkimesi aşağıdaki şekildedir (Date ve diğ., 1983; Eastoe ve diğ., 1987; Large ve diğ., 2001):

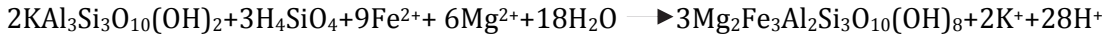


Volkanitlerde $\Delta(K_2O+SiO_2)$ (serizitleşme+silisleşme) ve $\Delta(Fe_2O_3+MgO)$ (Kloritleşme)'in birbirleri ile olan ilişkisine bakıldığında farklı yönelimler sundukları dikkat çekmektedir (Şekil 9F). $\Delta(K_2O+SiO_2)$ değişimi artarken $\Delta(Fe_2O_3+MgO)$ değişimi azalmakta ve hemen hemen sabit kalmaktadır. $\Delta(K_2O+SiO_2)$ azalırken, $\Delta(Fe_2O_3+MgO)$ artması, bu elementlerin farklı hidrotermal şartlarda

oluşturduğunu göstermektedir. Eğer aynı şartlar etkili olmuş olsaydı, bu elementlerin biri artarken diğ. de artması, yani birlikte davranmaları gerekirdi. Oysa burada durum tam tersidir. Kayaçlarda Fe/Mg oranının yüksek olması durumunda, plajiyoklazlar serizitleşmeye fırsat bulamadan kloritleşmiş veya önce serizitleşmiş sonra klorite dönüşmüşlerdir (Barrett ve MacLean, 1994).

Dolayısıyla dasitlerde plajiyoklazlardan itibaren gelişen kloritleşme, yüksek Fe/Mg oranları altında albitik plajiyoklazdan serizitleşme ve bunu izleyen kloritleşme olarak yorumlanabilir. Sonuçta volkanitlerde silisleşme, serizitleşme/illitleşmenin yanı sıra kloritleşmede önemli değişimler olarak görülmektedir. Plajiyoklazların alterasyonu ile olu-

şan serizitlerdeki K⁺'un ortamdan ayrılıp, Fe²⁺ ve Mg²⁺'un ortamda bulunmasıyla alkali (pH=7.5-9.5) şartlarda kloritler oluşmaktadır (Large ve diğ., 2001). Dolayısıyla eğer serizit oluştuktan sonra ortamda yeterince Fe ve Mg varsa kloritler de gelişebilir. Klorit oluşum reaksiyonu Large ve diğ. (2001) tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:



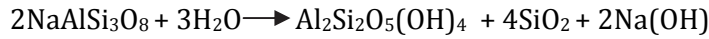
Serizit

Klorit

Bu formüle göre serizit oluştuktan sonra kloritleşme meydana geldiği için ikisi birlikte görülmekte ve volkanitlerde serizitin (illitin) kloritle birlikte görülmesinin sebebini bu reaksiyon kolayca açıklayabilmektedir (Large, 1992; Lentz, 1999; Schardt ve diğ., 2001).

Volkanitlerde kaolinit minerali daha az yaygın olup, bazı örneklerde çok alterasyona uğramış kayaca doğru azalırken bazı örneklerde artmaktadır. Kaolinleşmenin arttığı örneklerde silisleşme, serizitleşme (illitleşme)

ve kloritleşme azalmaktadır. Dolayısıyla bu örneklerde kaolinleşme sonucu kütle kaybının meydana geldiği düşünülmektedir. Kaolinitlerin düşük sıcaklık (<150–200°C) şartlarında ve asidik (pH=3-4) koşullarda oluştuğu bilinmektedir (Sillitoe, 1993; Arribas, 1995). Düşük sıcaklıkta, feldispatların ve camın bozuşmasından itibaren kaolinitlerin oluşumu gerçekleşmiş olabilir. Kaolinitlerin feldispatlardan itibaren oluştuğu reaksiyon aşağıda verilmiştir:



Albit

Kaolinit

Kuars

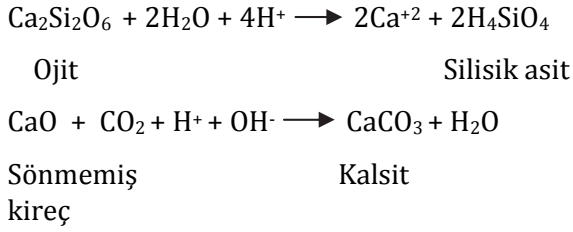
Volkanitlerde plajiyoklaz, ojit ve amfibollerde ve kırık zonları boyunca karbonat mineralleri oluşmuştur. Ca'un kaynağını plajiyoklaz ve Ca'ca zengin piroksenlerin alterasyonu esnasında açığa çıkan Ca²⁺ iyonları oluşturabilir. Karbonat mineralleri oluşurken

kayaçların su (H₂O) içerikleri de artmaktadır. Kalsitin oluşumu, ortamda yeterince Ca²⁺ iyonları olması durumunda Ca'lu plajiyoklaz veya ojitten itibaren aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilmektedir:



Anortit

Albit



Çok alterasyona uğramış kayaca doğru illit ve kloritin artması, kayaçta ikincil kuvars ve kalsit içeren ince damarcıkların bulunması ve kataklastik doku hidrotermal alterasyonun etkisini göstermektedir. Ayrıca serizitleşme ve kloritleşmenin metallerle olan ilişkisine bakıldığında farklı oluşum koşullarını desteklemesi alterasyona sebep olan sıvıların metalleri arttırmadığı bilakis sıvıların bu metaller bakımından fakir oldukları dahi söylenebilir. Tüm veriler ışığında alterasyon minerallerinin oluşumunda kırıklar boyunca hareket eden hidrotermal sıvıların önemli rol oynadığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, çalışma alanında, kayaçlardaki alterasyon ürünleri muhtemelen mezo-epitermal evrede, asidik-hafif alkali ortam şartlarında kayaçlardaki minerallerin hidrotermal alterasyonu ile oluşmuşlardır. Buna bağlı olarak kayaçlarda farklı hidrotermal alterasyon koşulları geliştiği için farklı kütle değişimleri görülmektedir.

KATKI BELİRTME

Bu makale ilk yazarın doktora çalışmasının bir bölümünü oluşturmakta ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu (Proje No: 2001.112.005.1) ile DAAD (Almanya) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar yorum ve katkılarından dolayı Cüneyt ŞEN'e (Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon/Türkiye), ayrıca makaleyi inceleyip önemli katkılarda bulunan hakemlere, Cemal TUNOĞLU (Hacettepe

Üniversitesi, Ankara/Türkiye) ve Kadir DİRİK'e (editör) teşekkür ederler.

EXTENDED SUMMARY

The Late Cretaceous age volcanic rocks in Zigana Mountain (Gümüşhane) at the eastern part of the Black Sea Region (NE-Turkey) show intensive hydrothermal alteration but less weathering alteration. The changes made by the hydrothermal alteration in these volcanics, alteration mineralogy and the mass changes (gains and losses) of the rocks are investigated in this study.

The basement of the study area is formed by Late Cretaceous basalt, andesite and their pyroclastics. The basement rocks are overlain by Late Cretaceous aged dacitic rocks, namely Dacite-I and Dacite-II (Figure 1). These Dacitic rocks mainly consist of lavas, agglomerate and tuffs. All the Zigana volcanic rocks are cut by andesite and porphyric dacite dykes and are conformably overlain by andesite and its pyroclastics. All these volcanic rocks, except for the top of the andesite, include local limestone lenses.

Basalt from the Late Cretaceous age volcanic rocks shows porphyric, fluidal, vesicular and breccias textures and there are porphyric and rare glomerophytic, sieve and hyalo textures in andesite. Plagioclase is the main constituent of the rocks and is generally altered to sericite, quartz and illite. The other constituents of the basalt are augite and amphibole, and those of andesite are amphibole and biotite. Ferro-magnesian minerals are altered to chlorite, carbonate and opaque minerals. Epidote is found as an alteration in the cavity of basalt. Magnetite, pyrite hematite

and limonite are opaque minerals in the rocks. Dacites show local prismatic structures. The textures of the dacites in Zigana area are mostly porphyric and less spherulitic, glomerophyric and hyalo-microgranu. The principle minerals that make up dacites are quartz, plagioclase, amphibole, sanidine, biotite and muscovite; accessory minerals are zircon and rutile. Pyrite, chalcopyrite and covellite are present as opaque minerals. In addition, there are secondary quartzes that developed along the veins. Plagioclase is generally altered to sericite, chlorite, quartz and calcite through twin planes and fractures. Some sanidine has shown commonly sericitization. Amphiboles are mostly porphyry, and include chloritization, silicification, calcitization and opaque mineral formations. Muscovites are majority decomposed to chlorite, calcite and opaque. In the thin sections, there is less biotite and some is altered and twisted. Muscovites and biotites have shown some slight orientation. All these minerals are found as microgranu ground mass. The groundmass consists of quartz, plagioclase, sanidine, muscovite and biotite.

Sericitization/illitization is found as a decomposition product of feldspars (Figure 2). The samples are generally found at a hydrothermal field (Figure 6) and the sericitization index ($SI = K_2O / (K_2O + Na_2O)$) increases with an increasing ($K_2O + Na_2O$) in basalt and andesite while it increases with a decreasing ($K_2O + Na_2O$) in dacites. In Figure 7 it is clearly seen that the sericitization has developed from decomposition of feldspar in the volcanics. Silicification is important as mineral replacement, small veinlets, amygdale filling and around breccias (Figure 2B). It decreases the distance from fractures. Chloritization is at its most abundant in basalt and andesite, less

abundant in Dacite-I, and rare in Dacite-II. All mafic mineral (amphibole, pyroxene and biotite) was converted to chlorite and pyrite (Figure 2A and D), and also chloritization advanced amygdales (Figure 2C), veinlets and around breccias together with silica. Carbonatisation occurs in Ca-plagioclase, clinopyroxene and amphibole in basalt and andesite, feldspar and amphibole in the dacites and along fractures of rocks (Figure 2). The types of carbonate minerals present are calcite, ankerite and rare dolomite and rodocrosite. Pyritisation is seen in all the volcanics. It is most common in dacites. Some show cataclastic texture, developed in temperatures under 300°C. Limonitization/hematitization occurs in Fe-minerals (amphibole, biotite and pyrite), around volcanic breccias and in small veinlets. Epidotization is rare, and seen especially at amygdale and plagioclase in basalt and andesite.

There was a very significant positive correlation between LOI with the alteration index ($L_{AI} = Fe_2O_3 \text{ total} + MgO / (Na_2O + K_2O)$ and CaO (Figure 5). According to relative mass change, K_2O and SiO_2 in the volcanics increase and have caused sericitization/illitization and silicification, respectively (Figure 9A, B and C). The diagram of the $\Delta(K_2O + SiO_2)$ vs the $\Delta(Na_2O + CaO)$ shows that the values of the $\Delta(K_2O + SiO_2)$ increase in a positive direction related to sericitization and silicification of plagioclase, whereas the values of the $\Delta(Na_2O + CaO)$ are generally stable (Figure 9A). In Figure 9C, the partial enrichment of the $\Delta(Na_2O + CaO)$ has resulted from carbonate minerals (calcite and ankerite) in the rocks. The CO_2 contents of basalt, andesite and Dacite-I are higher than Dacite-II. In basalt-andesite and Dacite-I, $(Ca + Na)$ shows highly significant

enrichment (700% and 200%, respectively) and a significant decrease (200% and 200%, respectively), whereas in Dacite-II shows a significant decrease (200%). Thus, in dacites, Na and Ca probably decrease in relation to the partial or complete decomposition of plagioclase as a result of hydrolyses (Figure 9C). In the diagram showing the $\Delta(K_2O+SiO_2)$ vs $\Delta(Fe_2O_3+MgO)$, the content of the $\Delta(K_2O+SiO_2)$ increases when the content of the $\Delta(Fe_2O_3+MgO)$ decreases (Figure 9F). This shows that the elements were brought in different fluids. These elements would show a positive correlation with each other if they resulted from the same fluids. But here the situation is the very opposite. In addition, the values of the $\Delta(K_2O+SiO_2)$ and the $\Delta(Fe_2O_3+MgO)$ increase when the value of the $\Delta(Cu+Zn+Pb)$ is constant (Figure 9G and H). This also shows that they developed with different events. Thus, fluids which cause sericitization and chloritization did not increase these metals and, in fact, it can be said that these fluids are poor in point of these metals.

According to the net mass change, there is a 2-68 % mass gain in basalt and andesite, a 71 % mass gain and a 42 % mass loss in Dacite-I and a 44 % mass gain with a 32 % mass loss in Dacite-II. Namely, both mass gain and mass loss have occurred in the volcanics during the hydrothermal alteration of the parent materials. Generally, illitization-chloritization-kaolinitization increase from less altered andesite to highly altered andezite whereas carbonatization decreases. In Dacite-I, silicification and sericitization/illitization were depleted in the very much altered rock, and chloritization was increased. Silicification, argillization, and carbonatization are significant decreases in the altered Dacite-II. As

a result, the products of alteration of rocks are likely to have occurred under acidic-weak alkali conditions in a meso-epithermal phase through the actions of different hydrothermal alterations.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Abdioğlu, E., 2008. Kutlular (Sürmene-Trabzon) Masif Sülfür Yatağı Hidrotermal Alterasyonunun Kil Mineralojisi, Jeokimyası, Duraylı İzotop Özellikleri ve Kökeni/ (Nature and Origin of Hydrothermal Alteration of the Kutlular (Sürmene-Trabzon) Massive Sulphide Deposit, Using Clay Mineralogy, Geochemistry and Stable Isotopes). Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 240s.
- Adamia, S.A., Chlehotva, M.B., Kekelia, M., Lordkipanidze, M., Shavishili, I. ve Zachariazadze, G.S. 1981. Tectonic Of The Caucaus and Adjoining Regions. Journal of Structural Geology 3, 437-44.
- Akçay, M. ve Arar, M., 1999. Geology, mineralogy and geochemistry of the Çayeli massive sulphide ore deposit, Rize, NE Turkey. In: Stanley et al., (Eds.), *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Balkema, Rotterdam, pp. 459-462.
- Akçay, M. ve Moon, C.J., 2001. Geochemistry of pyrite-bearing and purple dacites in north-eastern Turkey: a new exploration tool for the Kuroko type deposits. In: Piestrzyski, A. (ed) *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*. Krakow, Poland, p. 210-213.
- Akinci, Ö.T., 1980. Major copper metallogenetic units and genetic igneous complexes of Turkey. In: Janković, S. & Sillitoe, R. (eds), *European Copper Deposits*. Belgrade, Belgrade University, Faculty of Geology and Mining, 199-208.
- Akinci, Ö.T., 1984. The Eastern Pontide volcano-sedimentary belt and associated massive sulphide deposits, In: Dixon, J.E. and Robertson, A.H.F. (Eds.) *The geological evolution of the Eastern Mediterranean*. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ., 17, 415-428.
- Altun, Y., 1972. Geology of the Madenköy (1) area. Maden Teknik ve Arama Enstitüsü (MTA) Rept. 553, 10 p. (in Turkish).
- Arribas, A.J.R., 1995. Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. In: Thompson, J.F.H. (ed), *Magmas, Fluids, and Ore Deposits*. Mineralogical Association of Canada, Short Course 23, 419-454.
- Arslan, M., Tüysüz, N., Korkmaz, S., and Kurt, H., 1997. Geochemistry and petrogenesis of the eastern pontide volcanic rocks, Northeast Turkey. *Chemie der Erde*, 57, 157-187.
- Barrett, T.J. ve MacLean, W.H., 1991. Chemical, mass, and oxygen isotope changes during extreme hydrothermal alteration of an Archean rhyolite, Noranda, Quebec. *Econ. Geol.*, 86, 40-414.

- Barrett, T.J., 1992. Mass changes in the Galapagos hydrothermal mounds: near-axial sediment transformation and mineralization. *Geology* 20, 1075-1078.
- Barrett, T.J., Cattalani, S. ve MacLean, W.H., 1993. Volcanic lithogeochemistry and alteration at the Delbridge massive sulphide deposits, Noranda Quebec. *Journal of Geochemical Exploration*, 48, 135-173.
- Barrett, T.J. ve MacLean, W.H., 1994. Mass Changes in Hydrothermal Alteration Zones Associated with VMS Deposits of the Noranda Area. *Exploration and Mining Geology*, 3, 131-160.
- Barrett, T.J. ve Maclean, W.H., 1999. Volcanic sequences, lithogeochemistry, and hydrothermal alteration in some bimodal volcanic-associated massive sulfide systems. In: Barrie, C.T. & Hannington, M.D. (eds), *Volcanic-Associated Massive Sulfide Systems: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings*. *Reviews in Economic Geology* 8, 101-131.
- Bektaş, O., 1987. Volcanic belts as markers of the Mesozoic active margins of the Eurasia-Discussion. *Tectonophysics*, 141, 345-347.
- Buser, S. ve Cvetić, S., 1973. Geology of the environs from the Murgul copper deposits, Turkey, *MTA Bull.*, 81, 22- 45.
- Callaghan, T., 2001. Geology and host-rock alteration of the Henty and Mount Julia gold deposits, Western Tasmania. *Economic Geology* 96,1073-1088.
- Çağatay, M.N., 1977. Development of geochemical exploration techniques for massive sulphide ore deposits, eastern Black Sea region, Turkey. Unpub. Ph.D thesis, University of London, 364 p.
- Çağatay, M.N. ve Boyle, D.R., 1980. Geochemical prospecting for volcanogenic sulfide deposits, eastern Black Sea region, Turkey. *Jour. of Geochem. Explor.*, 8, 49-71,
- Çağatay, M.N., 1993. Hydrothermal alteration associated with volcanogenic massive sulfide deposits: Examples from Turkey. *Economic Geology*, 88, 606-621.
- Çelik, M., Karakaya, N. ve Temel, A., 1999. Clay minerals in Hydrothermal altered volcanic rocks, Eastern Pontides, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 77, 6, 708-717.
- Date, J., Watanabe, Y. ve Saeki, Y., 1983. Zonal alteration around the Fukazawa Kuroko deposits, Akita Prefecture, Japan. *Economic Geology Monograph* 5, 365-386.
- Dixon, J.C. ve Pereira, J., 1974. Plate tectonics and mineralization in the Tethyan Region, *Min. Deposita*, 9, 185-198.
- Dulski, P., 2001. Reference materials for geochemical studies: New analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values. *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 87-125.
- Eastone, C.J., Solomon, M. ve Walshe, J.L., 1987. District-scale alteration associated with massive sulphide deposits in the Mount Read volcanics, Western Tasmania. *Economic Geology*, 82, 1239-1258.
- Eğin, D., 1978. Polymetallic sulphide ore deposits and associated volcanic rocks from the Harşit river area, NE Turkey. Unpub. Ph.D thesis, University of Durham, 276 p.
- Elliot-Meadows, S. ve Appleyard, E.C., 1991. The alteration geochemistry and petrology of the Lar Lake Cu-Zn deposit, Lynn lake are, Manitoba, Canada. *Economic Geology*, 86, 486-505.
- Finlow-Bates, T. ve Stumpfl, E.F., 1981. The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermal altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Mineral Dep.*, 16, 319-328.
- Gemmell, J.B. ve Large, R.R., 1992. Stringer system and alteration zones underlying the Hellyer volcanogenic massive sulfide deposit, Tasmania. *Economic Geology*, 87, 620-649.
- Grant, J.A., 1986, The isocon diagram a simple solution to Gresens equations for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, 81, 1976-1982.
- Halbach, P., Pracejus, B. ve Karg, M., 2003. BANDAMIN-I project (Unpub.).
- Hill, I.G., Worden, R.H. ve Meighan, I.G., 2000. Yttrium: the immobility transition during basaltic weathering. *Geology* 28, 923-926.
- Huston, D.L., 1993. The effect of alteration and metamorphism on wall rock to the Balcooma and Dry River South volcanic-hosted massive sulfide deposits, Queensland, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 48, 277-307.
- Huston, D.L. ve Cozens, G.J., 1994. The geochemistry and alteration of the White Devil Porphyry implications to intrusion timing. *Mineral Deposita*, 29, 275-287.
- Ishikawa, Y., Sawaguchi, T., Iwaya, S. ve Horiuchi, M., 1976. Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanism of underlying dacite and alteration haloes. *Mining Geology* 26, 105-117.
- Jackson, M.L., 1956. *Soil Chemical Analysis-Advanced Course* department of Soil Science. University of Wisconsin, Madison.
- J.I.C.A., 1985. The Republic of Turkey report on the cooperative mineral exploration of Gümüşhane Area. MTA Yayını, Ankara, 76 s.
- Jenner, G.A., 1996. Trace elementry of igneous rock: Geochemical nomenclature and analytical geochemistry; in trace element geochemistry of volcanic rocks: Applications for massive sulfide exploration, (Ed.) D.A. Wyman, Geological Association of Canada, Short Course Notes, 12, 51-77.
- Jenner, G.J., Longerich, L.P., Jackson, S.E. ve Fryer, B.J., 1990. ICP-MS a powerful tool for high precision trace-element analysis in earth sciences; evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Chem. Geology*, 83, 133-148.
- Karakaya, N. ve Karakaya, M.Ç., 2001. Şaplıca (Şebinkarahisar, Giresun) Volkanitlerinin Hidrotermal Alterasyon Türlerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 44/2, 75-90.

- Karakaya, N., Karakaya M.Ç., Nalbantçılar, M.T. ve Yavuz F., 2007. Relation between spring-water chemistry and hydrothermal alteration in the Şaplıca volcanic rocks, Şebinkarahisar (Giresun, Turkey). *Journal of Geochemical Exploration*, 93, 35-46.
- Kunze, G.W., 1965. Pretreatments for mineralogical analysis. Pp. 568-577 in: *Methods of Soil Analysis Part I*. Physical and mineralogical properties including statistics of measurement and sampling (C.A. Black, editor). Agronomy Society of America Inc., Madison, Wisconsin.
- Large, R.R., 1992. Australian volcanic-hosted massive sulphide deposits: features, styles, and genetic models. *Economic Geology* 87, 549-572.
- Large, R.R., Allen, R.L., Blake, M.D. ve Herrmann, W., 2001. Hydrothermal Alteration and Volatile Element Halos for the Rosebery K Lens Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposit, Western Tasmania. *Economic Geology*, 96, 1055-1072.
- Lentz, D.R., 1996. Recent advances in lithogeochemical exploration for massive-sulphide deposits in volcano-sedimentary environments: Petrogenetic, chemostratigraphic, and alteration aspects with examples from the Bathurst camp, New Brunswick. New Brunswick Department of Natural Resources and Energy, Minerals and Energy Division Mineral Resource, 96-1, 73-119.
- Lentz, D.R., 1999. Petrology, geochemistry, and oxygen isotope interpretation of felsic volcanic and related rocks hosting the Brunswick 6 and 12 massive sulfide deposits (Brunswick Belt), Bathurst Mining Camp, New Brunswick, Canada. *Economic Geology*, 94, 57-86.
- Leshner, C.M., Goodwin, A.M., Campbell, I.H. ve Gorton, M.P., 1986. Trace elements of or-associated and barren felsic metavolcanic rocks in the Superior Province, Canada. *Canadian Jour. Earth. Sci.*, 23, 222-241.
- Longerich, H.P., Jenner, G.A., Fryer, B.J. ve Jackson, S.E., 1990. Inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of geological samples: Case studies. *Chemical Geology*, 83, 105-118.
- MacLean, W.H. ve Kranidiotis, P., 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, 951-962.
- MacLean, W.H., 1990. Mass change calculations in altered rock series. *Mineral Deposita*, 25, 44-49.
- MacLean, W.H. ve Hoy, L.D., 1991. Geochemistry of hydrothermal altered rocks at the Horne Mine, Noranda, Quebec. *Economic Geology*, 86, 3, 506-528.
- MacLean, W.H. ve Barrett, T.J., 1993. Lithochemical techniques using immobile elements. *Journal of Geochemical Exploration*, 48, 109-133.
- McClay, K.R. ve Ellis, P.G., 1984. Deformation of pyrite. *Economic Geology*, 79, 400-403.
- Mehra, O.P. ve Jackson, M.L., 1960. Iron oxides removed from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7, 317-327.
- Myers, R.E. ve MacLean, W.H., 1983. The geology of the New Inco copper deposit, Noranda District, Quebec. *Canadian Jour. Earth. Sci.*, 20, 1291-1304.
- Nebioğlu, T.Y., 1975. Geologic map of the Madenköy (1) Area (1: 1000 Scale) MTA Map 31134.
- Nesbitt, H.W. ve Young, G.M., 1982. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Nesbitt, H.W. ve Young, G.M., 1984. Prediction of Some Weathering Trends of Plutonic and Volcanic Rocks Based upon Thermodynamic and Kinetic Considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1523-1534.
- Okay, A.I. ve Şahintürk, O., 1997. Geology of the eastern Pontides, In Robinson A.G. (Ed), *Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region*. AAPG Memoir, 68, 291-311.
- Pearce, J.A., 1996. A user's guide to basalt discrimination diagrams. In: Wyman, D. A., (Ed.), *Trace element geochemistry of volcanic rocks: Applications for massive sulphide exploration*. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 12, pp. 79-113.
- Pejatović, S., 1979. Metallogeny of the Pontid-type massive sulfide deposits. Spec. Publ. No: 177, MTA Yayını, Ankara, 98 pp.
- Sato, T., 1977. Kuroko deposits: their geology, geochemistry and origin. In: *Volcanic Processes in Ore Genesis*. Geological Society of London, Special Publications 7, 153-161.
- Schardt, C., Cooke, D.R., Gemmell, J.B. ve Large, R.R., 2001. Geochemical Modeling of the Zoned Footwall Alteration Pipe, Hellyer Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposits, Western Tasmania, Australia. *Economic Geology* 96, 1037-1054.
- Schneieder, H.-J., Özgür, N. ve Palacios, C.M., 1988. Relationship between alteration, rare earth elements distribution, and mineralization of the Murgul copper deposits, northeastern Turkey. *Economic Geology*, 83, 1238-1246.
- Shriver, N.A. ve MacLean, W.H., 1993. Mass, volume and chemical changes in the alteration zone at the Norbec mine, Noranda, Quebec. *Min. Deposita*, 28, 157-166.
- Sillitoe, R.H., 1993. Epithermal models: genetic types, geometrical controls and shallow features. In: Kirkham, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I. ve Duke, J.M. (eds), *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada, Special Paper 40, 403-417.
- Sipahi, F. ve Sadıklar, M.B., 2004. Chemical properties and discrimination of dacites in Zigana area (NE-Turkey) by using trace elements diagrams. *Eur. J. Mineralogy, Karlsruhe-Deutschland, Abstract*, 16/1, pp. 134.

- Sipahi, F., 2005. Zigana Dağı (Torul-Gümüşhane) volkanitlerindeki hidrotermal ayrışmaların mineraloji ve jeokimyası (mineralogy and Geochemistry of Hydrothermal Alterations in Zigana Mountain (Torul-Gümüşhane) volcanics). Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 229 s.
- Sipahi, F. ve Sadıklar, M.B., 2006. Discrimination of dacites with trace elements (Zigana, NE-Turkey). *Geochimica et Cosmochimica ACTA*, 16 th Goldschmidt Conference Abstracts, 70, 18/1:1188, August-September 2006, s. A593.
- Şengör, A.M.C. ve Yılmaz, Y., 1981. Tethyan Evolution of Turkey: A Plate Tectonic Approach, *Tectonophysics*, 75, 181-241.
- Taylor, S.R. ve McLennan, S.M., 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Tüysüz, N., 1995. Lahanos (Espiye-Giresun) masif sülfür yatağına ait cevher mineralleri ve dokularının cevher oluşumu açısından incelenmesi. *Geosound/Yerbilimleri*, 26, 79-92.
- Tüysüz, N., 1999. Artvin-Ordu arasındaki masif sülfür bakır, kurşun, çinko yataklarının jeokimyasal yöntemlerle araştırılması. Sonuç Raporu, KTÜ Araştırma Fonu Başkanlığı, Proje Kodu: 96.12.005.9.
- Tüysüz, N., 2000. Geology, lithogeochemistry and genesis of the Murgul massive sulfide deposit, NE-Turkey. *Chemie der Erde*, 60, 231-250.
- Urabe, T. ve Marumo, K., 1991. A new model for Kuroko-type deposits of Japan. *Episodis* 14, 246-251.
- Van Gerven, M., 1995. Geochemische Nebengesteinsalterationen und Erfassung Signifikanter Zonierungen im Bereich des Jade-Erzfeldes, Okinawa-Trog, Japan, Dipl.-Geol., Freie Universität, Rohstoff- und Umweltgeologie, Berlin, 186 s.
- Winchester, J.A. ve Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343.

Makale Geliş Tarihi	: 14 Eylül 2009
Kabul Tarihi	: 8 Mart 2011

<i>Received</i>	: <i>September 14th, 2009</i>
<i>Accepted</i>	: <i>March 8th, 2011</i>