

ŞAPLICA (Şebinkarahisar - Giresun) ALÜNİT YATAĞININ JEOLJİSİ VE ALÜNİT OLUŞUMUNA KÜKÜRT İZOTOP VERİLERİ İLE BİR YAKLAŞIM

The geology of Şaplıca (Şebinkarahisar - Giresun) alunite deposit and an approach to the genesis of alunite by using sulfur isotope data

İsmet ÖZGENÇ

D.E.Ü. Müh. Fak., Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova - İZMİR

ÖZ: Şaplıca alünit yatağı Pontid yapısal birliği içinde Şebinkarahisar (Giresun) ilçesinde bulunur. Alünitleşme bölgedeki damar tipi sülfid cevherleşmeleri ile birlikte, yoğun hidrotermal ayrışmaya uğramış üst Kretase yaşlı volkanitler içinde oluşmuştur. Alünit oluşumu üst Kretase birimleriyle sınırlanmıştır. Cevherleşme D - B ve KD - GB doğrultulu düşey faylarla denetlenmektedir. Ancak fayların içi sterildir. Bu faylar HgSC⁺ bakımından zengin hidrotermal sıvıların çıkış kanallarını oluştururlar. Bu sıvıların yan kayaç konumundaki riyolit ve riyodasitlerdeki K - feldspat mineralleri üzerindeki yoğun kimyasal çözündürme (leaching) etkisi sonucu alünit oluşumu gerçekleşmektedir. K - feldspat psödomorflan içinde alünit + kuvars şeklinde gelişen ornatım biçiminde cevher yerleşimi tipiktir. Alünit oluşumu volkanitler içinde yaygın olarak gelişen ilerlemiş killi ayrışma zonlarının orta kısmında yoğunlaşır. Alünit zonu derine doğru gelişirken, killi ayrışma zonları daha çok yanal yönde gelişmektedir. Kaolinit en yaygın kil mineralidir. Alünit zonu, kaolinit zonu ile sarılmıştır. İlerlemiş killi ayrışma zonunda alünit - kaolinit - silis (kuvars, kalseduan) - pirit - serizit şeklinde gelişen bir mineral topluluğu belirlenmiştir. Yataklanma şekli yan kayacın mineralojik bileşimine bağlı olarak düzensiz yığınlar ve merccekler şeklindedir.

Şaplıca alünitlerinden ve çevresindeki sülfürlü cevher minerallerinden kükürt izotop analizleri yapılmıştır. Alünitler (+ 8,9 ‰ + 10,7 ‰ + 12,8 ‰) çok belirgin olarak ³⁴S bakımından zenginleşmiştir. Sülfidler (-1,3 ‰ - 2,9 ‰; -5,3 ‰) ise ³⁴S bakımından belirgin bir fakirleşme göstermektedirler. Şaplıca yöresinde Alünit - Sülfid mineral çiftleri için hesaplanan izotopik ayınlanma faktörleri ($a^* = 1,007 - 1,018$) ve izotopik fark değerleri ($A^{34}S = 6,93 - 17,83$) ile alünitlerle sülfid mineralleri arasındaki bileşimsel izotopik farklılıklar ve alüniülerin mineraloji - dokusai özellikleri, bunların derin kökenli olduğunu ve mağmatik hidrotermal ortamlarda üretilmiş HgSC⁺ bakımından zengin sıvıların yan kayalar üzerindeki yoğun kimyasal çözündürme (leaching) etkisi ile oluştuğunu göstermiştir.

ABSTRACT: Şaplıca alunite deposit is located near the Şebinkarahisar town (Giresun) within Pontide belt. Alunite mineralization exists at the vicinity of the vein type sulfide deposits. Alunite deposit and part of sulfide veins occur in intensely altered volcanites of late Cretaceous. The alunite deposit is exclusively confined by the volcanites. Alunite mineralization is controlled by E - W and NE - SW trending normal faults which are barren. They form the channel - way of H₂SO₄ rich magmatic hydrothermal fluids. Alunites are produced by the base leaching of phenocrysts (typically alkali feldspar) of rhyolitic and rhyodacitic host rocks. Alunite minerals typically occur as aggregates of bladed or lathlike crystals up to 1 mm. long, replacing alkali feldspar and groundmass, intergrown with quartz. Alunite is locally abundant in the centre of the advanced argillic alteration zones which develop throughout the late Cretaceous volcanites. As the alunite zone develops vertically downward, advanced argillic alteration zone develops laterally outward from the alunite border. Kaolinite is the dominant clay mineral of this extensive alteration type. The alunite zone is ringed by kaolinite

zone. The acid sulfate alteration is typically characterized by a mineral assemblage of predominantly alunite, kaolinite, silica (as quartz and chalcedony), pyrite and sericite. Alunitization is a subset of this advanced argillic alteration.

Sulfur isotope analyses have been performed on monomineralic concentrates from Şaplıca alunites and associated sulfides. The alunites (+ 8,9 ‰ + 10,7 ‰ + 12,8 ‰) are enriched ^{34}S , relative to sulfides (-1,3 ‰; -2,9 ‰; -5,3 ‰) which are depleted in ^{34}S . Calculated isotopic fractionation factors ($\alpha = 1,007 - 1,018$) and isotopic differences ($\Delta A_{34\text{S}} = 6,93 - 17,83$) of associated alunite - sulfide pairs indicate the hypogene origin of alunites. This result is supported by the textural and mineralogical features of Şaplıca alunite deposit. It is most likely that requisite amounts of H_2SO_4 must have been generated by a magmatic hydrothermal environments.

GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı, Doğu Karadeniz metallojenik kuşağının batı kısmında, özellikle Şebinkarahisar bölgesinde yoğunlaşan alünit oluşumlarının jeolojik konum ve ortamlarını ayırtlamak ve bunların oluşum mekanizmasına kükürt izotop verileri ile bir yaklaşım yapmaktır. Ayrıca bu çalışma alünit oluşumlarının, aynı bölgede oluşan sülfid yataklarıyla olabilecek genetik ilişkilerini de saha ve laboratuvar verileri ışığında tartışmayı amaçlamaktadır.

Şaplıca alünit yatağı Doğu Karadeniz metallojenik kuşağının batısında bulunur (Şekil 1). Alünit oluşumu yöredeki damar tipi Pb - Zn - Py cevherleşmeleri ile biraradadır. Yatak yöre halkı tarafından 18. yüzyıldan beri işletilmektedir. Yatak ilk kez Tuncalı (1974) tarafından incelenmiştir. Araştırmacı alünit oluşumunun yüzeysel ortamda geliştiğini öne sürmektedir. Taşkın ve Polat (1986) yatağın değerlendirilmesine yönelik çalışmalarında, yatakta % 42 alünit tenörlü 2.435.000 ton görünür rezerv saptamışlardır. Çalapkulu (1982) ve Ayan (1991) bölgedeki polimetallik sülfid cevherleşmeleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda, sülfid yataklarının ve Üst Kretase yaşlı volkanitlerde görülen yoğun hidrotermal ayrışmaların, Üst Kretase - Paleosen yaşlı granitoid sokulumlarına bağlı postmağmatik hidrotermal çözeltilerden türediklerini belirtmektedirler.

Alünitleşme H_2SO_4 etkisi ile gelişen ileri derecedeki killi ayrışma ürünlerinden biridir. Alünit, kaolinit, silis (kuvars, kalseduan, opal formları), pirit ve serizit'ten oluşan bir mineral topluluğu ile temsil edilir (Hemley ve Jones, 1964) ve diğer killi ayrışmalardan ayırt edilir. Sülfirik asit etkisiyle oluşan ayrışmalar farklı jeolojik ortamlarda farklı mekanizmalarla gelişebilmektedir (Rye ve Diğer, 1992). Hangi jeolojik ortamda

oluşursa oluşsun, sonuç ürünler aynı ve çoğu kez jeolojik konumlar benzer olduğundan, oluşum ortamlarını ve mekanizmalarını bir diğerinden ayırmak oldukça güçleşmektedir. Diğer taraftan sülfirik asit etkisiyle gelişen ayrışma ortamlarında çoğunlukla sülfid cevherleşmeleri de görülmektedir. Sülfid cevherleşmeleri ile sülfirik asit ayrışmaları arasındaki ilişkiler de ortama göre farklılıklar göstermektedir. Çoğu kez geleneksel jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal çalışmalar, oluşum ortamlarının ve mekanizmalarının saptanmasında yeterli olmamaktadır.

Alünit " $\text{KA}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$ " bileşiminde olup, OH^- 'in yapısında H ve O, SO_4^{2-} 'un yapısında S ve O olmak üzere dört ayrı kararlı izotop içermektedir. Son yirmi yılda alünit yataklarında yapılan kararlı izotop çalışmaları (Schoen ve Rye, 1970., Jensen ve diğer, 1971., Ohmoto, 1972., Field ve Gustafson, 1976., Cunningham ve diğer, 1984., Rye ve diğer, 1992) sülfirik asit ortamları ve alünit yatakları hakkında önemli ayırtman kriterlerin belirlenmesinde yararlı olmuştur.

YÖRESEL JEOLojİ

Şebinkarahisar bölgesi Pontid yapısal birliği (Ketin, 1966) içinde yer alır ve Giresun ilinin 115 km. güneyinde bulunur (Şekil 1). Kuzey Anadolu Fayı'na komşu olan bölgede esas olarak mağmatik kayalar hakimdir.

Şaplıca alünit yatağı ve çevresinde Üst Kretase yaşlı ayrılmamış volkanitler ve granitoidler ile Eosen yaşlı ojit andezit - bazalt bileşimli lavlar yüzlek vermektedirler (Şekil 2). Granitoid sokulumları ile ilişkili postmağmatik hidrotermal etkinlikler, granitoid ve ayrılmamış volkanitlerde yoğun ayrışmaya neden

ŞAPLICA ALÜNİT YATAĞI

olmuştur. Bu ayrışma granitoidlerde turmalinleşme, hematitleşme, kloritleşme ve silisleşme şeklinde gelişirken, aynılmamış volkanitlerin en alt seviyesini oluşturan riyolit ve riyodasitlerde ilerlemiş killi ayrışma zonları şeklinde gelişmektedir. Bu zonlar aynı zamanda asidik volkanitlerin, Üst Kretase volkanitleri içindeki sınırlarını belirler. İlerlemiş killi ayrışma (advanced argillic alteration) zonları alünit, silis (kuvars ve kalsedon formunda), kaolinit, pirit, ve serizit'ten oluşan bir mineral topluluğu ile temsil edilir. Riyolit ve riyodasit mikrolitik porfirik dokulu olup baskın olarak ortoklas, sanidin ve az oranda kuvars, biyotit ve hornblend içerirler. Aynılmamış volkanitlerin orta ve üst seviyelerini oluşturan latit, trakit ve andezitler mikrolitik porfirik ve trakitik dokulu olup başlıca plajiyoklaz ve az oranda K - feldspat, kuvars, biyotit ve amfibol içerirler. Bazaltlar ise hyalopilitik dokulu olup plajiyoklaz mikrolitleri ve camdan oluşan bir hamur içinde plajiyoklaz, piroksen ve olivin fenokristallerinden oluşmuştur. Trakit ve andezitlerde gelişen ayrışmalar daha çok serizitleşme ve diğer killi ayrışmalar şeklindedir.

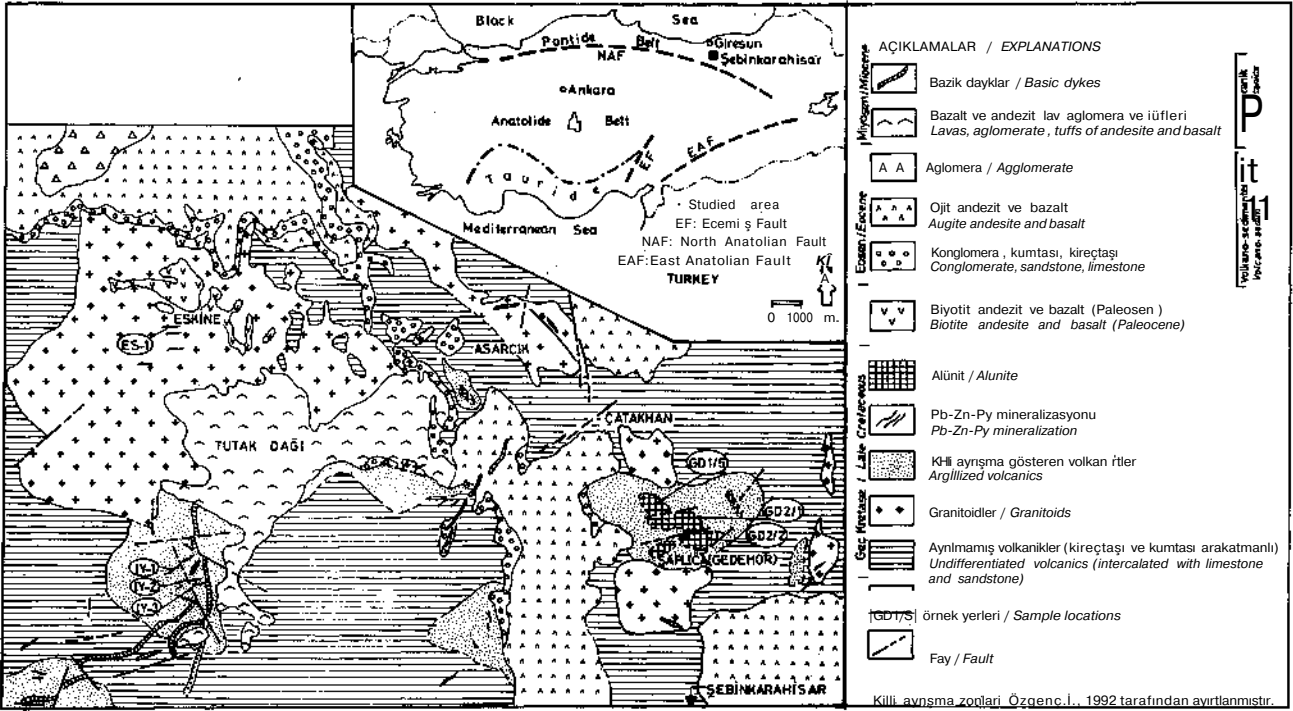
Granitoidler esas olarak granit, kuvars siyenit, monzonit ve siyenit türü kayalarla temsil edilir (Ayan, 1991). Bunlar başlıca kuvars, ortoklas, plajiyoklaz, amfibol ve biyotit içerirler. Apatit, sfen ve manyetit aksesuar minerallerdir. Granitoidler için 62 - 75 m. a (Üst Kretase - Paleosen arası) radyometrik yaşlar saptanmıştır (Pişkin ve diğr, 1993).

Eosen yaşlı ojit andezit ve bazaltlar (Tokel, 1977) başlıca plajiyoklaz ve ojit ile az oranda hornblend ve olivin içerirler. Eosen üzerine gelen andezit ve bazaltlar Miyosen yaşlı olup (Terzioğlu, 1985., Güner, 1991) başlıca plajiyoklaz ve piroksen ile az oranda olivin ve amfibol içerirler.

Üst Kretase yaşlı volkanitlerde ve granitoidlerde görülen cevherleşmeler ve hidrotermal ayrışmalar, bunları üstleyen Eosen ve Miyosen Volkanitlerinde görülmemektedir.

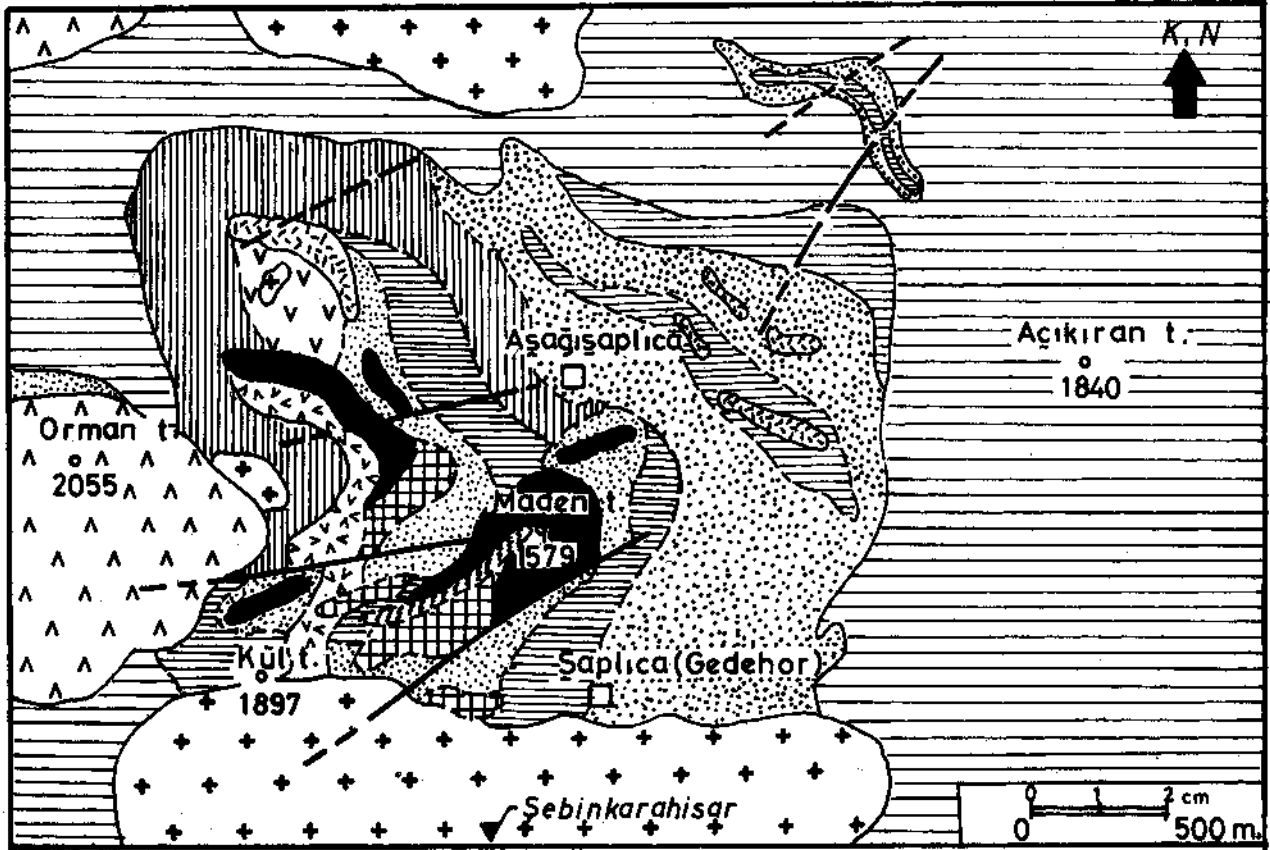
ŞAPLICA ALÜNİT YATAĞI

Şaplıca alünit yatağı, yöredeki üst Kretase yaşlı



Şekil 1. Şebinkarahisar bölgesi genel jeoloji haritası (Ayan, 1991'den değiştirilerek) ve örnek yerleri

Figure 1. General geologic map of Şebinkarahisar area (Modified from Ayan, 1991) and sample localities.



AÇIKLAMALAR/EXPLANATION

△ △	Bazalt, ojit andezit / Basalt, augite-andesite	
	Yoğun alunitleşmiş riyolit (Alunit kayası) Intensely alunitized rhyolite (Alunitic rock)	Alunit zone
	Orta derecede alunitleşmiş riyolit Moderately alunitized rhyolite	
	Kaolinit / Kaolinite	Kaolinit zone
	Yoğun kaolenleşmiş riyolitik tuf Intensely kaolinized rhyolitic tuff	Kaolinite zone
	Limonitleşmiş riyolitik tuf Limonitized rhyolitic tuff	
	Riyolit / Rhyolite	Pirit zone
	Silisleşmiş riyolit Silicified rhyolite	Pyrite zone
	Silisleşmiş riyolitik tuf Silicified rhyolitic tuff	
	Silisleşmiş riyodasit Silicified rhyodacite	Silis zone
	Orta derecede killi ayrışma gösteren riyodasit, dasit tuf Rhyodacitic, dacitic tuff with intermediate argillic alteration	Silicified zone
	Granitoidler / Granitoids	
	Ayrılmamış volkanikler (bazalt, andezit, trakit, latit) Undifferentiated volcanics (basalt, andesite, trachyte, latite)	

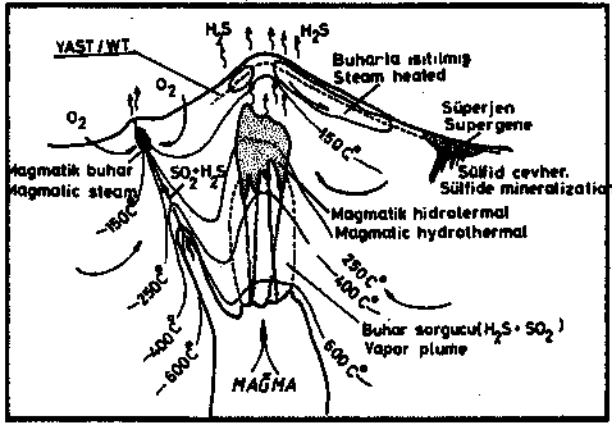
İlerlemiş killi ayrışma/Advanced argillic alter.

Şekil 2. Şaplıca alunit yatağı jeolojisi haritası

Figure 2. Geologic map of Şaplıca alunite deposit

ŞAPLICA ALÜNİT YATAĞI

ayrılmamış volkanitlerin alt seviyesini oluşturan riyolit ve riyodasit bileşimli lav ve piroklastikler içinde oluşur. Yatağın çevresinde Üst Kretase - Paleosen yaşlı granitoid sokulumlarına bağlı olarak gelişen çok sayıda damar tipi ekonomik Pb - Zn cevherleşmeleri bulunmaktadır (Ayan, 1991), Alünit oluşumları ve sülfid cevherleşmeleri üst Kretase birimleri ile sınırlanmıştır. Alünit oluşumu yörede yaygın olarak görülen ilerlemiş killi aynışma zonlarının merkezlerinde oluşur (Şekil 1). Ancak bu zonlar sülfid yataklarının çevresinde gelişmişse burada alüniHeşme görülmemektedir. Killi aynışma zonlarının sınırları asidik, ortaç ve bazik bileşimli kayalardan oluşan ayrılmamış volkanitler içindeki asidik volkanitlerin sınırlarını belirlemektedir. Yöredeki en önemli alünit yatağı Şaplıca köyünün hemen kuzeyinde bulunur. Yataktaki alünit oluşumu D - B ve KD-GB doğrultulu düşey faylarla denetlenmektedir. Bu kırık sistemlerinin içi sterildir. Bunlar alünit oluşumunu sonuçlayan hidrotermal çözeltilerin çıkış kanalları oluşturmaktadır. Fay zonlarından dış doğru alünileşme, kaolenleşme, piritleşme, silisleşme sırasıyla gelişen bir aynışma zonlanması belirlenmiştir (Şekil 2). Alünit zonu derine doğru gelişirken, kaolinit,

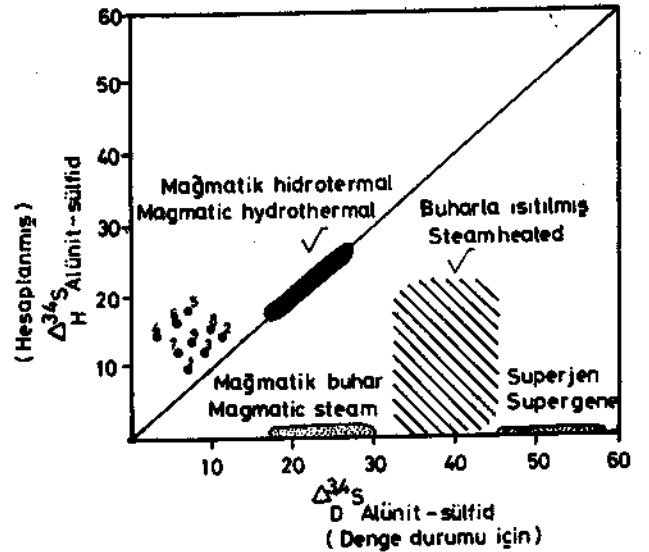


Şekil 3. H_2SO_4 etkisiyle oluşan ayrışma ortamları ve muhtemel $HgSC^$ üretim mekanizmalarını gösteren şematik kesit (Henley ve Ellis, 1983., ve Rye ve diğr, 1992'den değiştirilerek).

Figure 3. Schematic diagram showing the environments of $HgSC^$ alteration and possible mechanisms of the generation of H_2SO_4 (Modified from Henley and Ellis, 1983., and Rye et al, 1992).

pirit ve silis zonları yanıl yönde gelişmektedir. Alünit zonu 200 m. derine kadar izlenebilmektedir, ilerlemiş killi aynışma zonu, orta derecede killi aynışma zonuna dereceli geçiş gösterir. İlerlemiş killi aynışma zonu alünit, kaolinit, pirit, silis (kuvars ve kalseduan formları) ve serizit'ten oluşan bir mineral topluluğu ile temsil edilir. Alünit mineralleri tipik olarak ince yassı prizmatik kristaller halinde kalseduan ile birlikte yan kayadaki K - feldspat fenokristallerinin özsekillerini yansıtan küçük boşluklarda ve hamurda agregatlar şeklinde ornatım yoluyla oluşmaktadır. Alünit kristalleri maksimum 1 mm uzunluktadır. Alünit oluşumu kriptokristalin ince damarcıklar halinde yan kayacın çatlaklarında ve sıvama şeklinde kırık yüzeylerinde de gelişmektedir.

Alünit oluşumu yan kayacın ilksel mineralojik bileşimine bağlılık göstererek yersel olarak yoğunlaşır. Bu nedenle yatağın geometrisi değişkendir. Genel ola-



Şekil 4. Şaplıca yöresinde alünit - sülfid mineral çiftleri için hesaplanmış $A^{34}S$ değerlerinin tipik hidrotermal sistemlerle (Rye ve diğr, 1992) karşılaştırılması (mineral çiftlerine ait örnek numaraları Tablo 2'de görülebilir).

Figure 4. Comparison of the calculated $A^{34}S$ values with the typical hydrothermal systems (Rye et al, 1992) (for sample numbers of mineral pairs, see Table 2)

rak düzensiz yığınlar ve mercekler şeklinde görülür (Şekil 2). Şaplıca alünit yatağında % 42 alünit tenörlü 2.435.000 ton görünür rezerv belirlenmiştir (Taşkın ve Polat, 1986).

Yöredeki alünit oluşumlarının çevredeki çok sayıda sülfid cevherleşmeleri ile aynı ortamda bulunması, bu her iki oluşumun Üst Kretase birimleri ile sınırlanması ve bunları üstleyen Eosen ve Miyosen birimlerinde alünitleşme ve sülfid cevherleşmelerinin görülmemesi, bu iki oluşumun jenetik ilişkisini ortaya koymaktadır. Gerek alünit oluşumları gerekse de sülfid cevherleşmeleri, yöredeki Üst Kretase - Paleosen yaşlı granitoid sokulumlarına bağlı olarak veya bu sokulumların ısı etkisiyle gelişen hidrotermal etkinlikler sonucu oluşmaktadır.

SÜLFİRİK ASİTLİ (H₂SO₄) AYRIŞMA ORTAMLARI VE ALÜNİT OLUŞUMUNA İLİŞKİN JEOLJİK SINIRLAMALAR:

Deneyisel çalışmalar (Hemley ve diğr, 1969) ile termokimyasal değerlendirmeler (Knight, 1977), sülfirik etkisiyle oluşan ayrışmaların ve bu ayrışma ürünlerinden biri olan alünit oluşumunun, yüksek oranda H₂SO₄ derişimine sahip sıvıların 400 C° ve altındaki sıcaklıklarda yan kayaçlar üzerindeki yoğun kimyasal çözüldürme (leaching) etkisi ile gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Bu oluşumda düşük pH, yeterli oksidasyon ve sülfat aktivitesi gereklidir. Gerekli HgSC⁺ maden yatakları ile ilgili dört tip ortamda farklı mekanizmalarla üretilmektedir (Rye ve diğr, 1992). Bu ortamlar;

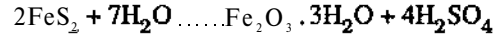
- Yüzeysel ortamlar (süperjen)
- Buharla ısıtılmış ortamlar (aktif veya fosil jeotermal alanlar)
- Mağmatik hidrotermal ortamlar
- Doğrudan magmadan türeyen SO₂ gazlanca zengin buharların etkili olduğu ortamlar (Şekil 3).

Yüzeysel ortamlar dışındaki ortamlar, genel anlamda derin ortamlardır ve bu ortam içindeki fiziko - kimyasal farklılıkları belirtirler. Bu ortamlar genel olarak asit ve ortaç bileşimli mağmatik kayaç toplulukları çevresinde gelişir.

Yüzeysel ortamlar (süperjen)

Bu ortamlarda gerekli sülfirik asit, primer

sülfidlerin, özellikle piritin atmosferik koşullarda oksidasyonu ile üretilmektedir. Bu üretim için oluşan kimyasal reaksiyon klasik olarak;

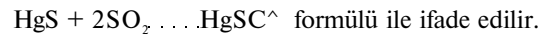


formülü ile ifade edilir. Bu reaksiyon tek yönlü bir reaksiyondur. Burada oluşan ayrışma ürünleri alünit, kaolinit, halloysit, allofan ve jarosit'tir. Ortamda bulunan birincil sülfidlerin türüne göre oksidasyon kuşağı içinde malakit, azurit, serüzit ve simitsonit gibi ikincil mineraler de gelişebilir.

Birincil sülfid minerallerinin yüzeysel koşullarda oksidasyonu ile alünit oluşumu anında kükürdün izotopik ayrılma faktörü $\alpha = 0$ değerindedir. Bu nedenle oluşan alünitlerin 8^{34}S değerleri, birincil sülfidlerin 8^{34}S değerleri ile aynıdır (Field, 1966).

Buharla ısıtılmış ortamlar

Bu ortamlar hidrotermal sistemlerin üst bölümleridir. Ayrışma ürünleri yüzeysel ortamlannkiyle aynıdır. Ancak bu ayrışma zonlanm altında genellikle sülfid cevherleşmesi ydktur (Henley, 1985). Gerekli sülfirik asit, sığ derinliklerde kaynama noktasındaki hidrotermal sıvılardan gelen K⁺'in yeraltı su tablası seviyesinde veya hemen üstünde oksidasyonu ile üretilir. Bu reaksiyon;



Bu reaksiyon yüzeye yakın bir seviyede gerçekleştiğinden, oluşum ısısı hiçbir zaman 100 C°den fazla değildir (Rye ve diğr, 1992). Bu suretle sülfat aktivitesi artan meteorik suların yüzeyden derine doğru hareketi ile, sırasıyla alünit, kaolinit ve propilitik ayrışma zonlan gelişir. Bu ortamlar ayrışma zonlanm derine doğru gelişmesi ve oluşum ısılarının düşük olmasıyla mağmatik hidrotermal ortamlardan ayrılanırlar. Bu ortamlarda oluşan alünitlerin 8^{34}S değerleri, varsa ortamdaki birincil sülfidlerin 8^{34}S değerlerine yalandır (Callaghan, 1973., Cunningham ve diğr, 1984).

Mağmatik hidrotermal ortamlar

Bu ortamlar, mağmatik sıcaklığa sahip ve önemli mağmatik bileşenleri içeren sıvıların bulunduğu tüm hidrotermal sistemler çevresinde gelişebilir. Bu ortamlar yoğun sülfidizasyonun geliştiği alünit - kuvars, kaolinit

ŞAPLICA ALÜNİT YATAĞI

- kuvars mineral çiftleri ile tanınan ortamlardır (Hedenquist, 1987., Berger ve Henley, 1989). Bu ortamlarda ayrışma süreçleri kırık sistemlerinin denetimi altındadır. Mağmatik hidrotermal sıvıların yan kayaçlar üzerindeki yoğun kimyasal çözündürme etkisi (leaching) bu ortamlarda en yaygın olarak görülür. Bu tip ortamlarda alünit yataklarının altında daha derin zonlara doğru sülfid zonuuna geçilir. Ancak hiç sülfid cevherleşmesinin görülmediği mağmatik hidrotermal ortamlarda da alünitler oluşabilmektedir (Bove ve diğer, 1988). Bu ortamlarda gerekli sülfirik asit, magmadan türeyen SO₂ gazlarının su buharı sorguçlarıyla üst seviyelere taşınırken t⁺O ve SO₂'in iki ayrı gaz fazına ayrılarak yoğunlaşmalarıyla üretilmektedir (Henley ve Ellis, 1983., Rye ve diğer. 1992). Bu üretim için oluşan kimyasal reaksiyon;

$4SO_2 + 4H^+ \rightarrow 3H_2SO_4 + H^+$ formülü ü ifade edilir.

Bu reaksiyonda sıcaklığın 400 C°'nin altına düşmeye başlamasıyla su buharı basıncına bağlı olarak sistemdeki H₂SO₄ ve SO₂ miktarları artar (Holland, 1965). Hidrotermal çözeltiler içindeki fazla H⁺S yan kayacın demirli minerallerini etkileyerek pirit oluşumuna neden olur.

Mağmatik hidrotermal alünitlerin ⁸³⁴S değerleri, çözeltiler içindeki H₂S/SO₄ oranıyla denetlenir. Bu ortamda oluşan alünitler, sıcaklığa bağlı izotopik ayrımlanma kuramına (Sakai, 1968., Ohmoto, 1972) uygun şekilde, izotop dengesinin kurulma derecesine bağlı olarak ³⁴S bakımından genginleşir. Bu alünitlerin ⁸³⁴S değerleri sülfidlerin ⁸³⁴S değerlerinden büyüktür ve değişken bir dağılım gösterirler.

Doğrudan magmadan türeyen SO₂ gazlarmca zengin buharların etkili olduğu ortamlar

Bu ortamlarda çoktipik olarak damar tipi iri kristalli monomineralik alünitler oluşur. Yan kayaçlarda görülen ayrışmalar, damarların taban ve tavan cidarlarında gelişen birkaç metrelik kaolinitik ayrışma zonlarıyla sınırlıdır. Bu ortamlarda gerekli sülfirik asidin üretim mekanizması henüz tam anlaşılamamıştır. Ancak yüksek sıcaklığa sahip mağmatik sıvılardan ani SO₂ gazı boşalımının (degassing) sülfirik asit üretiminde etkili olduğu ileri sürülmektedir (Cunningham ve diğer. 1984). Bu suretle hızla yüzeye ulaşan gazların atmosferik oksijen ile reaksiyonu sonucu gerekli sülfirik asit üretilmektedir.

Bu ortamlarda oluşan alünitlerin ⁵³⁴S değerleri 0 ‰ civarındadır.

ŞAPLICA ALÜNİTLERİNDE VE BÖLGEDEKİ SÜLFÜRLÜ MİNERALLERDE KÜKÜRT İZOTOP ÇALIŞMALARI

İzotop çalışmalarının amacı bölgedeki alünit oluşumlarının ³⁴S değerlerini ortaya koymak ve bu değerleri yatağın ayırtman jeolojik kriterleri ile denetirerek önceki bölümlerde anlatılan alünit oluşum ortamlarına ait jeolojik ve izotopik sınır değerlerle karşılaştırmaktır. Diğer taraftan ortamdaki sülfid cevherleşmeleriyle alünit oluşumları arasında olabilecek jenetik ilişkiyi irdelemek amacıyla da sülfidli cevher örneklerinden de kükürt izotop analizleri yapılmıştır. Çalışma alanı ve çevresinde birçok alünit zuhuru olmasına rağmen bunlardan ekonomik öneme sahip olanı Şaplıca köyündeki alünit oluşumudur. Bu nedenle alünit örnekleri bu yataktan alınmıştır. Yöredeki alünit oluşumları sülfid yataklarının uzağında bulunmaktadır. Yöredeki sülfid yatakları ile alünit oluşumları aynı jeolojik ortamda, aynı zamanda ve aynı granitoyid soku-lumlanna bağlı olarak gelişmektedir. Bu nedenle ortamdaki sülfat - sülfid mineralleri arasında olabilecek ilişkiyi kükürt izotopları açısından da denetlemek ve alünitlerin yüzey veya derin kökenine bir açıklık getirmek amacıyla yörede halen işletilmekte olan İner yaylası ve Eskinine yaylası damarlarındaki pirit, sfalerit ve galen minerallerinden örnekler alınmıştır (Şekil 1). Bölgedeki sülfid cevherleşmeleri üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapan Ayan (1991), Şaplıca civarındaki cevherleşmelerin (Asarcık daman hariç) epi - mezotermal evrede oluştuğunu ve damarlardaki sülfid parajenezinin pirit - sfalerit - galen sırasıyla geliştiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle sülfid örnekleri parajenezdeki oluşum sırası dikkate alınarak seçilmiştir.

Örneklerin Hazırlanması:

Alünit zenginleştirilmesi: Alünit kayası içindeki mineral boyutları 250 - 1000 mikron arasında değiştiğinden alünitler yakma yöntemi" ile zenginleştirilmiştir. Bu yöntem alünitin izotopik bileşimini bozmadan saf alünit kristalleri elde etme esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde uygulanan basamaklar şöyledir:

- 2 kg. alünit kayası 0,5 cm. boyutlarına kadar kırılarak otomatik çeyrekleme ile 1/8'i (125 gr.) alınmıştır.

- Bu malzeme platin kroze içinde 3 saat süreyle 600 C°de yakılmıştır. Yakma sıcaklığı hiçbir zaman 600 C° üzerine çıkmamalıdır. Çünkü bu sıcaklık üzerinde alünit içindeki $Al_2(SO_4)_3$ bozunmaya başlamakta ve SO_2 açığa çıkmaktadır. Bu da alünitin izotopik bileşimini değiştirmektedir.

- Kavrulmuş malzeme desikatörde soğutularak 200 mikron boyutlarına kadar öğütülmüş ve 1 saat süreyle saf su içinde kaynatılarak alünit çözeltiye alınmıştır.

- Bu çözelti çok ince gözenekli süzgeçlerden geçirilerek, içindeki kil ve benzeri askı haldeki partiküllerden temizlenmiştir.

- Berrak alünit çözeltisi hafif ateşte kaynatılarak buharlaştırılmış ve saf alünit kristalleri elde edilmiştir.

»

- Pirit, sfalerit ve galen'in zenginleştirilmesi:

Her üç mineral, damarlardan iri tek kristaller seçilerek alınmıştır. Fırça ile yıkanarak temizlenen kristaller ayrı ayrı 1 - 2 mm boyutlarına kadar kırılarak binoküler altında elle seçilerek ayırtlanmıştır.

Analiz Yöntemi:

Alünit ve sülfid minerallerinin kükürt izotopu analizleri İngiltere Jeolojisi Enstitüsü izotop Laboratuvarında yapılmıştır. Alünitler doğrudan yakma, sülfidler ise bakır oksitle yakma yöntemi ile SO_2 gazına çevrilmiş (Sakai ve Yamamoto, 1966) ve kütle spektrometresinde standart örneklerle birlikte (Canyon Diablo Troilit meteoriti) analiz edilmiştir. Ölçüm hassasiyeti \pm %0 2'dir.

Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi:

Analiz edilen alünit ve sülfid örneklerine ait kükürt izotop analizleri sonuçları Tablo Tde verilmiştir. Diğer taraftan sıcaklığa bağlı izotopik ayrımlarına kuramı çerçevesinde alünit - sülfid mineralleri arasındaki kükürt izotopları değişim dengesi, izotopik ayrımlanma faktörü (a^*) sembolü ile gösterilir ve aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanır (Sakai, 1968., Ohmoto, 1972., Rye ve Ohmoto, 1974).

$$\alpha^* = \frac{1 + 8^3 \text{‰ Alünit} / 10^3}{1 + 5^3 \text{‰ S} / 10^3}$$

Aynı ortamda oluşan alünit - sülfid mineral çiftleri arasında sıcaklığa bağlı olarak gelişen kükürt izotopları değişimi sonucunda ortaya çıkan izotopik farklar da (A) sembolü ile gösterilir ve aşağıdaki formülleri hesaplanır (Ohmoto, 1972., Rye ve Ohmoto, 1974., Field ve Gustafson, 1976).

$$A \text{ Alünit-Sülfid} = {}^{34}\text{S Alünit} = {}^{34}\text{S Sülfid} \quad \text{veya}$$

$$A = 1000. \text{‰} a^*$$

(a^*) ve (A) değerleri genellikle sınır ilişkisi ve parajenetik ilişkisi olan minerallerde daha sağlıklı sonuçlar vermektedir. Ancak Şaplıca yöresindeki alünit oluşumları ile sülfid cevherleşmeleri aynı jeolojik ortamda, aynı zamanda ve aynı magmatik olaylara bağlı olarak gelişmektedir. Bu nedenle jenetik ilişkileri yadsınamaz. Şaplıca yöresinde farklı noktalarda oluşan ancak aynı yan kayacı paylaşılan örneklerin alünit - sülfid mineral çiftleri için hesaplanan a^* ; A ve toplam $8^{34}\text{S}^{\text{‰}}$ değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Çizelge - 1. Şaplıca yöresi alüniüerine ve çevresindeki sülfid minerallerine ait kükürt izotop analizleri

Table - 1. Sulfur isotope data of alunites and sulfide minerals of Şaplıca district

Örnek No*	Mineraller	34S
Sample Number	Minerals	
GD 2/1	Alünit Alunites	+ 8,9
GD 2/2	Alünit Alunite	+ 12,8
GD 1/5	Alünit Alunite	+ 10,7
ES - 1	Galen Galena	+ 1,7
IY - 1	Galen Galena	- 5,3
IY - 2	Pirit Pyrite	- 1,3
IY - 3	Sfalerit Sphalerite	- 2,9

* Örnek yerleri Şekil 1.'de görülebilir.

For sample localities see Figure 1.

ŞAPLICA ALÜNİT YATAĞI

Çizelge 2. Şaplıca yöresinde alünit - sülfid mineral çiftleri için hesaplanan izotopik ayrılma faktörleri (a^*), izotopik fark ($\Delta^{34}\text{S}$) ve toplam kükürt $\delta^{34}\text{S}_{2\text{s}}$ değerleri

Table 2. Isotopic fractionation factors (a^*), isotopic differences ($\Delta^{34}\text{S}$) and total $\delta^{34}\text{S}_{2\text{s}}$ values of alunite - sulfide mineral pairs of Şaplıca district.

Örnek No. Sample No.	Mineral Çiftleri Mineral Pairs	a^*	$\Delta^{34}\text{S}$	Toplam Kükürt $\delta^{34}\text{S}_{2\text{s}}$
1	Al - Py (GD 2/1 - IY/2)	1,010	9,85	7,60
2	Al - Py (GD 2/2 - IY/2)	1,014	13,90	11,50
3	Al - Py (GD 1/5 - IY/2)	1,012	11,93	9,40
4	Al - Ga (GD 2/1 - IY/1)	1,014	13,90	3,60
5	Al - Ga (GD 2/2 - IY/1)	1,018	17,83	7,50
6	Al - Ga (GD 1/5 - IY/1)	1,016	15,87	5,40
7	Al - Sf (GD 2/1 - IY / 3)	1,012	11,92	6,00
8	Al - Sf (GD 2/2 - IY / 3)	1,016	14,88	9,90
9	Al - Sf (GD 1/5 - IY / 3)	1,014	12,93	7,80

Kısaltmalar / Abbreviations: Al = Alünit / Alunite, Ga = Galen / Galena, Py = Pirit / Pyrite Sf = Sferit / Sphalerite

Şaplıca alünitlerine ait $\delta^{34}\text{S}$ değerleri + 8,9 ‰, + 10,7 ‰; + 12,8 ‰ olarak bulunmuştur. Bu veriler alünitlerin $\delta^{34}\text{S}$ bakımından önemli bir zenginleşme gösterdiklerini ortaya koymuştur.

Diğer taraftan alünitlerin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, deniz suyu içindeki SO_4^{2-} için belirlenen değerlere ($\delta^{34}\text{S} = + 20$ ‰ ; Claypool ve diğr, 1980) göre çok küçük olduğundan, bunların deniz suyu kökenli olmadığı söylenebilir.

Sülfidlere ait $\delta^{34}\text{S}$ değerleri ise + 1,7 ‰ Ue - 5,3 ‰ arasında değişmekte olup $\delta^{34}\text{S}$ bakımından önemli bir fakirleşme gösterirler.

Şaplıca yöresinde alünit - sülfid mineral çiftleri arasında hesaplanan a^* değerleri 1,007 ile 1,018 arasında değişmektedir. Bunlara bağlı olarak hesaplanan $A^{34}\text{S}_{\text{alünit}}$ sülfid değerleri de 6,97 ile 17,83 arasında değişmektedir (Tablo 2). Kükürt izotop verilerinin azlığına rağmen 9 mineral çifti için hesaplanan $A^{34}\text{S}$ değerleri bölgedeki alünit - sülfid mineralleri arasında izotopik dengenin tam olarak kurulamadığını göstermektedir. Bunun birkaç nedeni olabilir;

1 - Cevher getirici çözeltilerin redox dengesine ulaşmamış olmaları,

2 - Biri SO_2 bakımından zengin, diğeri H^2S bakımından zengin iki cevherli çözeltilerin karışması

3 - Erken fazda yüksek sıcaklıkta oluşmuş bir izotopik dengesizliğin, alünit ve sülfid minerallerinin oluşması esnasında korunmuş olması şeklinde açıklanabilir.

Şaplıca yöresi için hesaplanmış $A^{34}\text{S}$ değerleri Rye ve diğr. (1992) tarafından önerilen $A^{34}\text{S} / A_{\text{D}}^{34}\text{S}$ diyagramına (Şekil 4) taşındığında, Şaplıca alünitlerinin mağmatik hidrotermal alana düştükleri görülmektedir. Ortamdaki alünit - sülfid çiftleri arasında denge durumuna ulaşılmış olsaydı $A_{\text{D}}^{34}\text{S}$ değerleri, sistemdeki toplam $A^{34}\text{S}_{\text{es}}$ değerlerine yaklaşık eşit olacaktı. Diğer bir deyimle $A_{\text{H}}^{34}\text{S} = A_{\text{es}}^{34}\text{S}$ veya $\Delta_{\text{H}}^{34}\text{S} = A_{\text{D}}^{34}\text{S}$ olmalıdır. Bu durumda değerlerin diyagramdaki 1 : 1 çizgisi üzerinde düşmesi gerekmektedir. Şaplıca yöresi için hesaplanan (a^*) ve (D) değerleri, alünitlerin mağmatik kökenli olduğunu ve alünit - sülfid mineralleri arasında izotopik bir dengesizliğin varlığını ortaya koymaktadır.

YATAĞIN OLUŞUMU:

Yataktaki alüinitleşme D-B ve KD - GB doğrultulu düşey faylarla denetlenmektedir. Bu fayların içi steril olup alüinitleşmeye neden olan hidrotermal çözeltilerin çıkış kanallarını oluşturmaktadırlar. Alüinit oluşumlarına ev sahipliği yapan riyolit ve riyodasitlerin mineralojik bileşimleri de alüinit oluşumu için en uygun köken malzemeyi oluşturmaktadır. Bunlar mikrolitik porfirik dokulu olup % 25 - 30 oranında K - feldspat (ortoklas, sanidin) fenokristalleri içermektedirler. Aynı minerallerin mikrolitleri de hamuru oluşturmaktadır. H₂SO₄ bakımından zengin mağmatik hidrotermal sıvıların bu kayalar üzerindeki yoğun kimyasal çözündürme (leaching) etkisiyle zaman zaman K - feldspatlar tümüyle ayrılmıştır. Küçük yassı prizmatik şekilli alüinit kristalleri, feldspat özsekellerini yansıtan küçük boşluklar içinde silis (kuvars veya kalseduan formunda) ile birlikte kristallenmektedir. Alüinit aynı zamanda kama şekilli küçük kristaller halinde kuvars ile birlikte yan kayaç hamurunda agregatlar şeklinde oluşmaktadır. Alüinit kristallerinin maksimum uzunluğu 1 mm. dir. Alüinitleşme ortamdaki ilerlemiş killi ayrışma süreçlerinden biridir. Alüinit oluşumu bu zonların merkezinde düşey fayların etrafında gelişmektedir. Alüinit zonu derine doğru gelişirken, kaolinit, silis ve piriüleşme zonu yanal yönde gelişmektedir. Alüinit zonu genel olarak kaolinit zonu ile satılmıştır. Pirit zonu tümüyle limonitleşmiştir. Yatağın yapısal, mineralojik ve dokusal özellikleri, alüinitlerin $\delta^{34}\text{S}$, a^* ve $A^{34}\text{S}$ değerleri ile birlikte değerlendirildiğinde bunların derin kökenli olduğu ortaya çıkmaktadır Şaplıca yöresinde geniş alanlarda yayılım gösteren ilerlemiş killi ayrışma zonlarında (advanced argillic alteration) alüinit oluşumu görülen zonlarda sülfid cevherleşmesi, sülfid cevherleşmesi görülen zonlarda ise alüinit oluşumu gelişmemektedir. Bu jeolojik konum ile yöredeki alüinit - sülfid mineral çiftleri için hesaplanan izotopik ayrımlanma ve fark değerleri, alüinit oluşumuna neden olan hidrotermal sıvıların ya farklı kökene veya farklı kimyasal bileşime sahip olduklarını ve farklı kükürt rezervuarlarından beslenmiş olabileceklerini düşündürmektedir.

Hidrotermal ortamlar Rye ve diğer, (1992) tarafından üç farklı ortama ayrılmıştır. Bunlar; 1 - Mağmatik hidrotermal ortamlar, 2 - Buharla ısıtılmış ortamlar (aktif veya fosil jeotermal alanlar), 3 - Doğrudan

magmadan türeyen SO₂ ve H⁺O bakımından zengin buharların etkili olduğu ortamlardır (Şekil 3). Bu aynı her ortam için en belirleyici jeolojik ve fizikokimyasal veriler esas alınarak yapılmıştır. Buharla ısıtılmış ortamlarda üretilmiş H⁺SC⁺ etkisiyle oluşan alüinitlerin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri birincil sülfidlerin Mye aynıdır (Rye ve diğer, 1992). Bu ortamlardaki ilerlemiş killi ayrışmalar genellikle dikey zonlanma gösterir. Doğrudan magmadan türeyen buharlarla üretilen H₂SO₄ etkisiyle oluşan alüinitlerin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri %0 civarındadır. Bu ortamlarda çok tipik olarak damar tipi iri kristalli alüinitler oluşur. Burada yan kayaç ayrışması yalnızca alüinit damarlarının tavan ve taban çeperlerinde 1 - 2 m. genişlikte bir zon şeklinde gelişir. Mağmatik hidrotermal ortamlarda üretilmiş t⁺SC⁺ etkisiyle oluşan alüinitlerin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri birincil sülfidlerinden büyüktür ve belirgin $\delta^{34}\text{S}$ zenginleşmesi -gösterirler ve değerlerin dağılım aralığı değişkendir. Bu ortamlarda alüinit zonu dikey önde gelişirken diğer ayrışma zonları yanal yönde gelişir.

Şaplıca alüinit yatağının yapısal, mineralojik ve dokusal özellikleri ile alüinitlerin kükürt izotop verileri derin ortamların jeolojik ve izotopik sınırları ile karşılaştırıldığında Şaplıca alüinitlerinin mağmatik hidrotermal ortamlarda üretilmiş HgSC⁺ bakımından zengin çözeltilerin K - feldspatça zengin yan kayalar üzerindeki kimyasal çözündürme (leaching) etkisiyle oluştuğunu söylemek mümkündür.

SONUÇLAR

Şaplıca alüinit yatağı yöredeki üst Kretase yaşlı volkanitlerin alt seviyesini oluşturan riyolit ve riyodasitlerin içinde oluşur. Alüinitleşme, yörede geniş alanlarda yayılım gösteren ilerlemiş killi ayrışmaların HgSC⁺ etkisiyle oluşan süreçlerinden biridir ve bu zonların merkezinde gelişir. Alüinitleşme D - B ve KD - GB doğrultulu düşey faylarla denetlenmektedir. Fayların içi sterildir. Bu faylar cevherli çözeltilerin çıkış kanallarını oluşturmaktadır. Alüinit zonu bu kırık sistemlerinin denetiminde dikey yönde gelişirken, killi ayrışma zonları yanal yönde gelişmektedir.

Alüinitlerin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri ile ortamdaki alüinit - sülfid mineral çiftleri için hesaplanan a^* ve $A^{34}\text{S}$ değerleri alüinitlerin derin (hipojen) kökenli olduğunu

ŞAPLICA ALÜNİT YATAĞI

göstermektedir. Alünit oluşumunu sonuçlayan H_2SO_4 bakımından zengin sıvılar, büyük olasılıkla mağmatik hidrotermal ortamda üretilmiştir.

KATKI BELİRTME

Yazar saha çalışmaları sırasında lojistik destek sağlayan Çinkur Genel Müdürlüğü yetkililerine teşekkür eder. Yazar ayrıca kükürt izotop analizlerinin yapılmasına olanak sağlayan İngiltere Jeoloji Enstitüsü, İzotop Laboratuvarı sorumlusu Dr. Baruch Spiro'ya özel teşekkür borçludur.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Ayan, Z., 1991, Şebinkarahisar (Giresun) kuzeybatısındaki Pb - Zn - Cu cevherleşmelerinin mineralojik - jeokimyasal incelenmesi ve kökensel yorumu: D.E.Ü. Müh. Fak. Jeoloji müh. Bölümü., Doktora Tezi, 186 s. (yayınlanmamış), izmir
- Berger, B.R., ve Henley, R.W., 1989, Advances in understanding of epithermal gold - silver deposits, with special reference to the western United States: Econ. Geol., Mon. 6, 405 - 423.
- Bove, D., Rye, R.O., ve Hon, K., 1988, Evolution of the Red Mountain alunite, Lake City, Colorado: Geol. Soc. America Abstracts with programs., v. 20, p. A353.
- Callaghan, E., 1973, Mineral resources potential of Pinte Conty, Utah and adjoining area: Utah Geol. Mineralog. Survey Bull., 102, 135 p.
- Claypool, G.E., Holzer, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., ve Zock, I., 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation: Chem. Geol., 28, 199-260.
- Cunningham, C.G., Rye, R.O., Steven, T.A., ve Mehnert, H.H., 1984, Origins and exploration significance of replacement and vein type alunite deposits in Marysvale volcanic field, west central Utah: Econ. Geol., v. 79, 50-71.
- Çalapkulu, F., 1982, Asarcık (Şebinkarahisar - Giresun) uranyumlu Pb - Zn - Cu cevherleşmesinin incelenmesi: E.Ü. Yerbilimleri Fak., Doçentlik Tezi (yayınlanmamış), İzmir.
- Field, C.W., 1966, Sulfur isotopic method for discriminating between sulfates of hypogene and supergene origin: Econ. Geol., v. 61, 1428 - 1435.
- Field, C.W., ve Gustafson, L.B., 1976, Şulfur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile: Aeon. Geol., v. 71, p. 1533 - 1548.
- Güner, S., 1991, Giresun - Şebinkarahisar, Sivas - Suşehri yöresi maden jeolojisi raporu: MTA derleme no. 9248, Ankara.
- Hedenquist, J.W. 1987, Mineralization associated with volcanic related hydrothermal systems in the Circum Pacific basin: Circum Pacific Energy and mineral Resources Conf., 4th, Singapore, abstract, p. 513-524.
- Hemley, J.J., Hostetler, P.B., Cude, A.J. ve Mountjoy, W.T., 1969, Some stability relations of alunite: Econ. Geol., v. 64, p. 599 - 612.
- Hemley, J.J., ve Jones, W.R., 1964, Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism: Econ. Geol., v. 59, 538 - 569.
- Henley, R.W., 1985, The geothermal framework of epithermal deposits: Rev. Econ. Geol., v. 2, p. 1 - 24.
- Henley, R.W., ve Ellis, A.J., 1983, Geothermal systems, ancient and modern; A geochemical review: Earth - Sci. Rev., v. 19, p. 1 - 50.
- Holland, H.D., 1965, Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits, II. Mineral assemblages and composition of ore forming fluids: Econ. Geol., v. 60, p. 1101 - 1166.
- Jensen, M.L., Ashley, R.P., ve Albert, J.P., 1971, Primary and secondary sulfates at Goldfield, Nevada: Econ. Geol., v. 66, p. 618 - 626.
- Ketin, I., 1966, Anadolu'nun tektonik birlikleri: MTA Derg., 66, 20 - 35, Ankara

- Knight, J.E., 1977, A thermochemical study of alunite - enargite - luzonite - tennantite deposits: *Econ. Geol.*, v. 72, p. 1321-1336.
- Ohmoto, H., 1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits: *Econ. Geol.*, v. 67, p. 551-578.
- Pişkin, Ö., Delaloye, M., ve Fontigne, D., 1993, The geochronology by K/Ar method of the plutonics of Şebinkarahisar area, Giresun - Turkei: In press.
- Rye, R.O., Bethke, P.M., ve Wasserman, M.D., 1992, The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration: *Econ. Geol.*, v. 87, p. 225 - 262.
- Rye, R.O., ve Ohmoto, H., 1974, Sulfur and carbon isotopes and ore genesis; a review: *Econ. Geol.*, v. 69, p. 826-842.
- Sakai, H., 1968, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes: *Geochem. J. (Japan)*, 2, 29-49.
- Sakai, H., ve Yamamoto, M., 1966, Fractionation of sulfur isotopes in the preparation of sulfur dioxide; an improved technique for precession analyses of stable sulfur isotopes: *Geochem. J. (Japan)*, 1, 35-42.
- Schoen, R., ve Rye R.O., 1970, Sulfur isotope distributions in solfataras, Yellowstone National Park: *Science*, v. 170, p. 1082 -1084.
- Taşkın, C, ve Polat, A., 1986, Giresun ili, Şebinkarahisar ilçesi, Gedehor (Şaplıca) köyü, alünit etüd ve aramalarına ait rapor: MTA derleme no: 4809, ankara.
- Terzioğlu, N., 1985, Reşadiye (Tokat) kuzeyindeki Eosen yaşlı Hasanşeyh plato bazaltlarının mineralojik, petrografik ve jeokimyasal incelenmesi: *C.Ü. Müh. Fak. Yerbilimleri Derg.*, 2, 1,106-133, Adana.
- Tokel, S., 1977, Doğu Karadeniz bölgesinde Eosen yaşlı kalkalkalen andezitler ve jeotektonizma: *TJK Bült.*, 20, 43-54, Ankara.
- Tuncalı, E., 1974, Giresun ili, Şebinkarahisar ilçesi alünit ruhsat sahalarının jeolojik etüdü: MTA derleme no: 5261, Ankara.