

# Şaplıca (Şebinkarahisar, Giresun) Volkanitlerinin Hidrotermal Alterasyon Türlerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri



Necati KARAKAYA	Selçuk Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 42031 Konya (e-posta:necat23@hotmail.com)
Muazzez Çelik KARAKAYA	Selçuk Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü 42031 Konya (e-posta:mzzclk@hotmail.com)
	ÖZ

Doğu Pontidlerin kuzey bölümünce yer alan inceleme alanında, Üst Kretase-Paleosen yaşlı granitoyidlerin Üst Kretase yaşlı Şaplıca volkan itlerine intrüzyonu sonucu bölgede yaygın ve yoğun bir hidrotermal alterason zonu gelişmiştir. Geniş pH ve Eh şartlarında kuvvetli asidik, asidik, asidik, nötr, ve nötr alkalin koşullarda propillitik fillik, arjilik (killeşme ve alunitleşme) türü alterasyonlar yanında hematitleşme ve iki tür turmalin mineralizasyonu oluşmuştur.

Alunit, kaolinit, ve silis arjilik alterasyonda yaygın olarak gözükürken, serisitik veya fillik aîterasyon da kısmen oluşmuştur. Alunit, kaolinit ve kuvars  $\pm$  opal  $\pm$  kristobalit mineral topluluğundan oluşan alunit yataklarının büyük bir çoğunluğu Şaplıca volkanik kayaçlarınm çevresinde yer almıştır. Bölgede illit, pirit, barit ve jips ise az miktarlarda gözlenmiştir.

Altere kayaçlardaki ana ve bazı iz elementlerin derişimleri ana kayaca oranla yüksek bulunmuş veya aîterasyon türlerine göre ana kayaçlardan yıkanarak taşınmıştır. Genelde Al + K, alunitik + serisitik ve Mg + Ca + Fe ise pirofülik alterasyonda zenginleşmiştir. Diğer yönden Ca, Mg ve Fe in arjilik aîterasyon zonunda yıkanması ile Fe yoğunlaşarak olarak hematit oluşumu gerçekleşmiştir. Na un da bütün aîterasyon türlerinde kuvvetli bir yıkanma gösterdiği tespit edilmiştir. Silis genelde arjilik (kaolinitik ve alunitik zon) alterasyonda azalmıştır. İz elementlerin çoğunluğu tipik olarak hidrotermal alterasyonda hareketlilik göstermiştir. Y, Sc, Mo, Cr, Co, Ni ve Zn asidik sulu sistemlerde hareketli olup, alunitik aîterasyon zonunda yok denecek miktarlardadır. Bu elementler kaolinitik oluşumların yakınındaki zonlarda, tabanda hafif yüksek derişimlerde gözlenmiştir. Alunitik ve kaolinitik zonda özellikle Sr ve kısmen Rb derişimi az altere kayaca oranla yüksektir. Ba içeriği, asidik solüsyonlarda çözünürlüğünün çok az olması nedeniyle, alunitik ve kaolinitik zonda az altere kayacın yaklaşık yarısı oranında bulunmuştur. İnceleme alanındaki diğer aîterasyon zonlarmda Ba içeriği en düşük değerlerdedir ve ana kayaca göre 1/10-1/20 oranında azalmıştır. Pb ve Cu konsantrasyonları piropilitik zonda az altere anakayaca oranla oldukça yüksektir. V, ana kayaca oranla bütün aîterasyon türlerinde zenginleşmiştir. İncelenen aîterasyon zonlarmın özellikleri Doğu Karadeniz bölgesinde yaygın olan benzer aîterasyon zonlanndaki mineral oluşumlarının araştırması dönüşümlerinin yorumlanmasında kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Alunit, hidrotermal aîterasyon, kaolinit, silis, Pontid, Şaplıca,

#### ABSTRACT

A widespread, and intense hydrothermal alteration zone has developed in the Upper Cretaceous Saplıca volcanics, in the northern part of the eastern Pontids, as a result of the intrusion of Late Cretaceous-Paleocene granitoids. Under strongly acidic, acidic, acidic-intermediate and intermediate alkaline conditions, propylitic, phyllic (sericitic), argillic (alunitization and kaolinization) alteration along with hematite and silica polymorphs, and two type oftuormaline mineralization developed under wide range of pH and Eh conditions.

Alunite, kaolinite and silica are abundant in argillic alteration, whereas sericite dominates in phyllic alteration. Most of the major alunite deposits are located along the periphery of the Saplıca volcanic rocks and in addition contain alunite, kaolinite + quartz  $\pm$  opal  $\pm$  cristobalite. Illite, pyrite, barite, and gypsum also occur in small amounts.

Major and some trace elements are notably concentrated in or were leached from, the volcanic rocks depending upon the alteration types. In general, Al + K and Mg + Ca + Fe were enriched in the alunitic + sericitic and propylitic alteration types, respectively. On the other hand, Ca, Mg and Fe were leached in the argillic alteration, and Fe was concentrated in hematite formation. Strong leaching of Na was determined mainly for all alteration types. Silica generally decreased in argillic (e.g., in kaolinitic and alunitic) alteration zones. Most of trace elements were mobile during hydrothermal alteration. Y, Sc, Mo, Cr, Co, Ni, Zn tend to be mobile in acid aqueous systems and, thus, are nearly absent in these alunitic alteration zones. In the swrounding kaolinitic envelope, these elements are present at background or slightly higher concentrations. Mainly Sr and partly Rb contents are higher in the alunic and kaolinitic zones than weakly altered parent rock. Barium content in the acidic alteration zones (alunitic and kaolinitic zone) is half about of the parent rock because of the relative insolubility of barite in acidic solutions. The lowest concentration of the element were determined in all the other alteration zones, and its content were strongly leached (about 1/10 to 1/20) from the weakly altered parent rocks. Such hydrothermal alteration zones can be used effectively to assess mineral exploration/evaluation of resources of similar alteration zones the eastern Black Sea region.

Key words: Alunite, hydrothermal alteration, kaolinite, silica, Pontid, Şaplıca

## GİRİŞ

İnceleme alanı Pontidler olarak bilinen (Ketin, 1966), Karadeniz metalojenik provensi içerisinde ver alır. Bu provens ve metalojenik özelliği Balkan Yarımadası'ndan Türkiye ve Kafkaslara kadar uzanır. Bu kuşağın Geç Kretase yitim zonu ile oluştuğu ileri sürülmüştür (Boccaletti et al., 1973; Dixon and Pereira, 1974; Çağatay, 1981; Şengör and Yılmaz, 1981). Pontidlerde dasitik seri olarak bilinen Geç Kretase yaşlı ayrılmamış volkanitler, bazalt, andezit, dasit, latit, trakit, riyodasit ve riyolitik lavlar ve piroklastiklerden oluşmuştur (Çağatay, 1993). İnceleme alanında Pontidlerin kuzey bölümünü karakterize eden plütonik ve volkanik kayaçlardan "Alt Bazik Seri" (Gedikoğlu vd., 1979) dışındakiler yaygın olarak gözlenir. Şebinkarahisar yöresinde Üst Kretase yaşlı Şaplıca volkaniti ile, Üst Kretase-Paleosen yaşlı granitoyidik kayaçların intrüzyonu sonucu yaygın ve yoğun bir alterasyon kuşağı oluşmuştur (Şekil 1, 2). Çalışma alanında ileri düzeyde alterasyona uğramış olan Şaplıca volkanitinin kayaçlarmı dasitik, andezitik ve riyolitik lav ve piroklastikleri oluşturur. Bu kayaçları kesen granitoyid intrüzyonu ise, granit, kuvars monzonit, kuvars siyenit ve siyenitlerden oluşur. Eosen yaşlı kalk-alkalin magmatik faaliyet hafif güneye doğru kayarak bu kuşağa paralel gelişim göstermiştir (Çağatay, 1993). Oligosen döneminde Pontidlerin güney sınırında, asidik-ortaç bileşimli ve bu provensin en son magmatik faaliyetin ürünü olan kayaçlar intrüzyon yapmıştır (Şengör ve Yılmaz, 1981). Hidrotermal alterasyonlar (silisleşme, kaolinleşme, serisitleşme ve alunitleşme) ve turmalinleşme ve cevher mineralizasyonları Eosen öncesi magmatiklerin içinde gözlenmektedir.

Doğu Karadeniz bölgesinde Geç Kretase yaşlı Dasitik seri içerisinde gözlenen masif sülfid yatakları önemli hidrotermal alterasyonlarla birlikte gözlenir (Çağatay, 1981, 1993; Çelik vd., 1997). Bölgede çeşitli boyutlarda en azından 40 masif sülfid yatağının varlığı tespit edilmiştir. Bu yatakların alterasyon çemberi 350 m - 2 km kadardır (Çağatay, 1993). Bu yataklar piritik ve polimetalik tabakamsı (stratabound) yataklar olup, önemli Cu, Zn, Pb, Ag ve Au cevherleşmeleri oluşmuştur. Yatakların bir kısmında taban zonunda jipsanhidrit mineralizasyonları gözlenmiştir. Volkanizma sonrası asidik çözeltilerin etkisi ile farklı türde hidrotermal alterasyonlar kil mineralleri, silis polimorfları ve sülfat minerallerinin oluşumuna olanak sağlamıştır. Bölgede sülfat min-



**Şekil I.** İnceleme alanının basitleştirilmiş jeoloji ve yer bulduru haritası. *Figure I. Simplified regional geologic and location map of the investigation area.* 

eralleri cevher yataklarının hem taban hem de tavan zonımda oluşmuştur (Çağatay, 1993).

Kil ve alunit yataklarının bir kısmı ekonomik öneme sahip olup, bölgenin farklı kesimlerinde cevher yataklarının alterasyon çemberinde gözlenmektedirler. Özellikle kırık hatlarında ve volkaniklerle derinlik kayaçlarınm dokunaklarında mineralli su çıkışları gözlenmektedir. Bu alterasyon çemberlerinin mineralojik ve jeokimyasal özellikleri, oluşumunda rol oynayan etkenler ve alterasyon türleri üzerinde daha önce yapılmış her hangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Ancak Özgenç (1993), inceleme alanında alunitleşmenin kökenini <sup>34</sup>S izotop analizleriyle yorumlanmıştır.

#### MATERYAL VE YÖNTEM

Alterasyon zonlarından alman az altere olmuş volkanik kayaç örneklerinden petrografik incelemeler yapılmıştır. X-ışmları difraksiyonu (XRD) incelemeleri tüm kayaç ve kil fraksiyonu üzerinde yapılmıştır. Yönlenmemiş çekimler üzerinde 1/2°/2q/dk hassasiyetle yapılan çekimlerde alunit grubu mineraller tanımlanmıştır.



**Şekil 2.** İnceleme alanının jeolojik ve genelleştirilmiş alterasyon haritası.

Çekimlerde NaCl iç standart olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kil boyu frekanslardan yönlenmiş çekimler (normal, fırınlı ve etilen glikollü) yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda inceleme (SEM), enerji dispersiv spektrumu (EDS), yaş (su örneklerinde) ve kuru kimyasal analizler yapılmıştır.

Örneklerin petrografik özellikleri ince kesitlerin incelenmesi sonucu belirlenmistir. Tüm kava ve kil fraksiyonlarının (< 2 mm) mineralojik bileşimleri X-ışmları difraksiyonu ile belirlenmiştir. XRD cekimleri Phillips PW 1140 (Hacettepe Üniversitesi) ve Siemens D-5000 aletlerinde (Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmesi), Cu Ka radyasyonu kullanılarak  $2q = 2-70^{\circ}$  aralığında, tarama hızı l°/2q/dk koşullarında yapılmış olup, JCPDS (1993) verileri kullanılarak mineraller tanımlanmıştır. Kil minerallerinin boyutu, şekli ve diğer minerallerle ilişkileri EDS sistemli taramalı elektron mikroskopta (Jeol 840A ve JSM 6400), 20kV da (Orta Doğu Teknik Üniversitesi) incelenmiştir. Ana element analizleri X-ışım floresans (XRF) aletinde uluslararası standartlar (USGS, Flanagan, 1976 ve GEOSTANDARDS, Govindaraju, 1989) kullanılarak yapılmıştır (Hacettepe Üniversitesi). Ateşte kayıp iki gram numunenin 1000°C de iki saat ısıtılması sonrası ağırlık kaybı ölçülmesi ile bulunmuştur. Bu araştırmada 112 numuneden Xışmları analizi, 78 numunenin kimyasal analizi ve 16 numuneden elektron mikroskop incelemeleri yapılmıştır.

## JEOLOJİK, MİNERALOJİK VE JEOKİMYASAL VERİLER

Dasit, andesit, riyodasitik lav ve piroklastiklerden oluşan Şaplıca volkanikleri hidrotermal çözeltilerce aşırı derecede altere olmuş ve çeşitli tür alterasyon mineralleşmeleri gelişmiştir. İncelenme alanında gözlenen alterasyonun yayılımı, diğer birimler ile ilişkileri ve mineralojisi Şekil-2 de gösterilmiş ve ayrıntıları aşağıda açıklanmıştır. türlerinin Alterasvon gruplandırılmasmda kayaçlarm mineral türleri, mineral kimyaları ve yer yer de su kimyası dikkate alınmış ve fillik (serizitik), piropilitik ve arjilik alterasyon türleri şeklinde sınıflandırılmıştır (Pirajno, 1992; Inoue, 1995). Alterasyon gruplarından derlenmiş örneklerin ana element ve bazı iz element icerikleri

*Figure 2.* Geologic and generalized alteration map of the investigation area.

Çizelge 1. İnceleme alanında çeşitli alterasyon zonlarmdan alman örneklerin ana (%) ve iz (ppm) element içerikleri ve az altere ana kayaca oranla değişimleri.

Table L Major (in wt. %) and trace (ppm) element chemistry of some alteration zone rock samples from the study area, and variation of elements to the weakly altered parent rock.

Örnek	1	2		3		. 4		5		6		7	
	n=10	n=10		n=10		n=9		n=8		n=7		n=8	
			%		%		%		%		%		%
Element			değişim		değişim		değişim		değişim		değişim		değişim
SiO <sub>2</sub>	60.07	48.64	-19	21.88	-63	51.46	-14	36.32	-39.54	82.03	+37	97.36	+62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.05	35.30	+76	37.33	+86	23.58	+17	16.04	-20.00	2.11	-89	0.97	-95
$^{1}\text{Fe}_{2}\text{O}_{3}$	0.34	0.54	+59	0.35	+3	6.36	+1770	12.23	+3497	11.69	+3338	0.89	+162
MgO	6.62	0.11	-98	0.49	-92	1.13	-82	7.04	+6	nd	-1′00	0.48	-1503
CaO	4.72	0.18	-96	0.17	-96	0.22	-95	8.81	+87	0.06	-99	nd	-100
Na <sub>2</sub> O	2.41	nd	-100	0.63	-74	nd	-100	0.01	-99	nd	-100	nd	-100
K <sub>2</sub> O	2.07	0.90	-56	6.97	+237	4.60	+122	3.18	+54	0.48	-77	0.12	-94
TiO <sub>2</sub>	0.63	0.30	-52	0.20	-68	0.53	-16	0.82	+30	0.37	-41	0.10	-84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.25	+108	0.16	+33	0.22	+83	0.26	+117	0.12	0	nd	-100
<sup>2</sup> AK	3.07	13.40	+336	29.94	+875	10.56	+244	14.35	+367	2.88	-6	0.23	-92
Toplam	99.98	99.62		99.12		98.66		99.06		99.74		99.67	
Zr	323	168	-48	410	+27	258	-20	350	-8	59	-82	112	-65
Sr	474	2752	+481	2120	+347	671	+42	120	-75	90	-81	25	-95
Pb	141	159	+13	210	+49	216	+53	250	+77	13	-91	15	-89
Zn	57	26	-54	32	-44	34	-40	30	-47	10	-82	25	-56
Ba	760	399	-48	355	-53	45	-94	80	<b>-</b> 89	57	-93	32	-96
Rb	141	328	+133	490	+248	154	+9	30	-79	10	-93	43	-69
Cu	12	10	-16	15	+25	120	+900	230	+1817	5	-58	13	+8
Y	51	3	-94	4	-92	24	-53	5	-90	3	-94	5	-90
Co	3	nd	-100	2	-33	52	+1633	nd	-100	5	+67	10	+233
Ni	nd	5	+500	10	+1000	nd	0	nd	0	nd	0	nd	0
Cr	12	15	+25	13	+8	9	-25	11	-8	10	-17	8	-33
V	nd	102	+1020	130	+1300	210	+2100	170	+1700	56	+560	40	+400

Not: 1- az altere ana kayaç, 2-kaolinitleşmiş zon, 3-alunitik zon, 4-serisitik zon; 5- piropillitik zon, 6- hematit-silis zonu; 7- silis zonu; n=örnek sayısı, <sup>1</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: toplam demir; <sup>2</sup>AK: ateşte kayıp, nd: dedeksiyon limitinin altında.

Çizelge 1 ve Şekil 4 de toplu halde görülmektedir.

Şaplıca volkanitinin az altere kayaçları mikroskobik çalışmalarda altere bazalt, andezit ve dasit bileşimindedir. Hipokristalin porfirik veya holokristalin porfirik dokulu olan bazaltlarda hamurda kısmen tamamen plajiyoklas mikrolitleri yanında, plajiyoklas, ojit, biyotit, muskovit minerallerinden oluştuğu ve kloritleşme, epidotleşme, serisitleşme, uralitleşme ve karbonatlaşma türü alterasyonlarm az veya çok oranda geliştiği gözlenmiştir.

Az altere kayaç analizi on numunenin ortalaması olarak verilmiştir. Az altere kayaç ana element kimyasına göre andezit-dasit özelliğindedir. Ancak toplam demir içeriği oldukça düşük,  $A1_2O_3$ içeriği de kısmen yüksek bulunmuştur. Susuz baza göre hesaplanan toplam alkali (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) -Silis (SiO<sub>2</sub>) değerlerine göre incelenen örneklerin çoğunluğu dasit ve kısmen de andezit özelliğindedir. Çok az sayıdaki örnek ise riyolit, bazalt, traki andezit ve traki bazalt özelliğindedir (Karakaya, 1998). Az altere kayaçta Ni ve V içerikleri dedeksiyon limitinin altında (< 1 ppm)' iken, Ba, Y ve Zn içerikleri ise alterasyon zonlarına göre oldukça yüksektir (Çizelge 1). Az altere kayacın ana element oksit ve iz element içeriklerinin diğer alterasyondaki değişimleri (Şekil 4 A, B, C) de gösterilmiştir.

#### Serisitik veya Fillik Alterasyon

Fillik zonun büyük bir kesiminde yoğun ve yaygın olarak serisitleşme, silisleşme ve piritleşme (%5-10) gözlenmiş olup, çoğunlukla alterasyonun mineral topluluğu ana kayacın birincil minerallerinin yerine geçmiş ve birincil doku yok edilmiştir. Asarcık plutonundan alterasyon zonunun merkezine doğru, volkaniklerin içinde fillik zon oldukça geniş bir alanda izlenmiştir (yaklaşık birkaç km<sup>2</sup> lik). Fillik alterasyon kil miktarının artması ile arjilik alterasyona geçer. Fillik alterasyon mostrada beyaz rengi ve yaygın pas renginde boyama ile karakteritiktir.

Serisitik alterasyon sonucu açığa çıkan silis, ince kesitlerde mneraller arası boşlukları doldurur şekilde ve bıçak görünümünde izlenmiştir. Pirit kristallerinin boyutları daha iri (0.2mm-0.5cm) ve miktarı diğer alterasyon zonlarma göre daha fazladır.

Serisitik alterasyon, silis polimorfları (kuvars,

## ŞAPLICA VOLKANİTLERİNİN HİDROTERMAL ALTERASYON TÜRLERİ

kristobalit), ince taneli muskovit (serisit, illit), pirit ve az miktarlarda epidot, klorit, kaolinit ve çok nadiren kalsit mineral topluluklarından oluşmuştur. Elektron mikroskop incelemelerinde plakamsı şekillerdeki illit kristalleri ile birlikte öz şekilli-yarı öz şekilli kuvars kristalleri gözlenmiştir. İllit plakalarının oldukça düzgün olduğu ve kuvars kristallerinin boyutlarının -1-5 arasında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 3A). Volkanik camm küremsiyarı küremsi şekilli kristobalite ve kristobalitten de kenarlara doğru illite geçiş izlenmiştir (Şekil 3 B) Ayrıca kısmen turmalinin muskovit ve kuvarsa eşlik ettiği gözlenmiştir. Piritle birlikte eser miktarlarda bornit, rutil, kalkopirit, ve hematit gözlenmiştir. Örneklerin bir kısmında kalsedonik silis ve mm boyutunda kuvars damarları mevcuttur. Safa yakın serisit oluşumları yerel olarak tespit edilmiştir.

Serisitik alterasyonda az altere ana kayaca oranla;  $Fe_2O_3$ ,  $A1_2O_3$  ve  $K_2O$  içeriğinde artış,  $SiO_2$  de zayıf bir azalma ve CaO ve MgO da fakirleşme tespit edilmiştir. Na<sub>2</sub>O ise tamamına yakını tüketildiğinden dedeksiyon limitinin altında (< %0,01) bulunmuştur. Ateşte kayıp ise az altere ana kayaçta %3.07 iken, bu alterasyon zonunda alterasyon nedeniyle %10.56 değerine ulaşmıştır (Çizelge 1, Şekil 4A). Bu alterasyon zonunda iz elementlerden de Sr, Pb, Cu, V ve Co içeriğinde artma, Zr, Ba, Y ve Zn da azalma tespit edilmiştir. Bu alterasyon zonunda V ve Co içerikleri diğer



Şekil 3 A. Plakamsı illit kristalleri ile birlikte öz şekilli-yarı öz şekilli kuvars kristallerinin elektrom mikroskop görünümü

Figure 3A. Photomicrograph of illite flakes with euhedral-subhedral quartz crystals.

alterasyon zonlarma ve az altere ana kayaaca oranla en yüksek değerde bulunmuştur. Cr, Ni ve Rb davranışında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Çizelge 1, Şekil 4 C).

#### **Piropillitik Alterasyon**

Bu alterasyonun türünün yaygınlığı zayıf olmakla birlikte yoğunluğu değişiklik gösterir. Asarcık granitoyidi çevresinde gözlenen Şaplıca volkanikleri kontak metamorfizmaya uğramış ve piropiilitleşmişlerdir. Özellikle Şaplıca köyünün doğu kesimlerinde bu altersyonun mineral toplulukları tipik olarak gözlenir. Ana kayaç çoğunlukla porfiritik dasit ve andezitik lavlardır. Kırmızımsıbordo renkli bir görünüm sergileyen andezitik kayaçlann hematitleşmenin geliştiği ve dış kesimlere doğru arjilik alterasyona geçtiği belirlenmiştir. Alterasyon topluluğunun hamurunu ince taneli, öz şekilsiz kuvars, feldispat oluştururken; serisit, epidot ve karbonat minerallerine (kalsit) dönüşmüş feldispat fenokristalleri tipiktir. Epidot, klorit ve biyotit kınntılan genelde opak minerallerle birlikte gözlenmiştir. Ancak bazı örneklerde bu mineraller birincil piroksen fenokristallerinin pseudomorflan (kalıntıları) şeklinde izlenmiştir. Piropillitleşmiş ana kayaç silisleşmiş ve demir oksit ile boyanmış ve %10 dan fazla mm boyutunda damar ve saçınımlar halinde sülfit ve oksit mineralleri icermektedir. Saçınım minerallerini çoğunlukla pirit, kalkopirit, magnetit, ilmenit ve hematit oluşturur. Ancak bu alterasyonda pirit içeriği diğer alterasyon



Şekil 3 B. Volkanik camm küremsi-yarı küremsi şekilli kristobalite ve kristobalitin illite geçişinin elektron mikroskop fotoğrafı.

Figure 3 B. Photomicrograph showing the conservation of volcanic glass to sphrelutic -semi spherulitic to cristobalite and the conservation of cristobalite to illite. türlerine göre daha düşüktür (%1-5) ve bu bölgelerde nabit kükürt oluşumları oldukça ender gözlenmekte olup, sülfiirlü su çıkışları da gözlenmemiştir.

Epidotlaşmış bölgelerden alınan numunelerin az altere ana kayaca oranla SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>O içeriğinde fakirleşme; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO ve kısmen de K<sub>2</sub>O içeriklerinde ise zenginleşme vardır (Cizelge 1, Sekil 4B). Bu zonda diğer alterasyon oranla altere zonlarma az ana kayaçla karşılaştırıldığında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO içeriklerinde en yüksek zenginleşme belirlenmiştir. îz element konsantrasyonlarından Pb, Zr, Cu ve V da zenginleşme izlenme gözlenirken Sr, Zn, Ba, Rb, Yve Co da fakirleşme gözlenmiştir. Cr içeriğinde az altere kayaca oranla belirgin bir değişiklik yoktur. Pb ve Cu içerikleri, diğer alterasyon zonlarma oranla bu alterayonda en yüksek değerde bulunmuştur (Cizelge 1, Sekil 4 C).

#### Arjilik Alterasyon

İnceleme alanında arjilik alterasyon, çok değişik renklerde alterasyon topluluğu halinde gözlenmiştir. Değişik renkteki alterasyon bantları bazen bir veya iki mineralin oluşturduğu zonlar halinde, bazen de iç içe girmiş zonlar halinde (özellikle serisitik ve arjilitik) ve ana kayacın mineralojik ve dokusal özelliklerinin tamamen kaybolduğu kayaçlar halinde gözlenmiştir. Bu alterasyon yoğun asidik yıkanmalar sonucu kil minerallerinin oluşumu ile belirgindir.



Şekil 4 A. Az altere ana kayaç ve inceleme alanındaki kaolinitik, alunitik ve serisitik alterasyon türlerinin ana element içeriklerinin karşılaştırılması.

*Figure 4 A.* Correlation major element chemistry of weakly weathered parent rock to kaolinitic, alunitic and sericitic alteration types of investigation area.

Alterasyonun bir dizilim halinde çok iyi gözlendiği Eskiköy'ün batısında, iç kesimlere doğru dereceli olarak fîllik zona geçilirken dışa doğru piropillitik zona geçilir. Alterasyon ters ve doğrultu atımlı fayların ve çatlakların çevresinde yoğun olarak gözlenir. Örneğin Hacıömer ve Şaplıca arasında 12-15 km boyunca gözlenen bindirme fayı çevresinde arjilik alterasyon çok yoğun olarak gelişmiştir (Şekil 2). Bu zon ana kayaçta ince taneli kil minerallerinin oluşumu ve yoğun silisleşme ile karakterize edilir. Farklı renklere sahip olan alterasyon kayaçları açık sarı, beyaz ve açık gri renklerde gözlenmekte olup, gözenekli ve boşluklu bir yapı gösterir.

Ana kayaçtan alumino silikat grubu minerallerin yapısında bulunan elementlerin (Na, K gibi) yıkanması sonucu (veya hidrotermal çözeltilerle yeni anyon veya katyon getirimleriyle) silis zenginleşmiş ve böylece bu silisçe zengin zonlar Bu zenginleşme özellikle alunitik olusmustur. oluşumların üzerinde bariz olarak gelişmiş olup, silisli zonlarm kalınlığı 1-50m arasında değişir. Bu zonda silisleşmenin derecesi diğer zonlardan oldukça fazladır. Silisleşmiş zonun en bol bulunan bileşeni olan kuvars, çoğunlukla açık-koyu renkli konsantrik bantlaşma göstermesi ile ana kayaçtan daha sonra ikincil olarak oluştuğunu düşündürmektedir. Petrografik olarak silis mineralleri genelde küçük kristalli ve öz şekilsiz topluluklar halinde olup, çoğunluğu kalsedonun tipik sferulitik dokusuna sahiptir. Alunit gubu mineraller (çoğun-



Şekil 4 B. Az altere ana kayaç ve inceleme alanındaki piropilitik, hematitik-silis ve silisik alterasyon türlerinin ana element içeriklerinin karşılaştırılması.

*Figure 4 B.* Correlation major element chemistry of weakly weathered parent rock to propylitic, hematite-silica and silicific alteration types of investigation area.

## şaplica volkanitlerinin hidrotermal alterasyon türleri

hıkla alunit, nadiren jarosit ve natroalunit), kaolinit, nabit kükürt bu alterasyonun yaygm bulunan diğer bileşenleridir ve her ikisi de; kayaç matriksinde, geç evre tek mineralli damarlar, çatlak dolguları ve breşleşmiş matrikste bulunur. Pirit kısmen öz şekilli, saçınımlı damarlar veya boşluk dolgusu şeklinde bulunur. Elektron mikroskop incelemelerinde mikrokristalin öz şekilli-yarı öz şekilli pirit kristallerinin sıkı paketlendiği gözlenmiştir (Şekil 5). Jips bantlarının uzunluğu ve kalınlığı sırasıyla 5-50 cm ve 5-10 cm arasında değişir.

Alunit yataklarının yerleşiminin çoğunlukla volkanik karmaşığın alt kesimlerinde olduğu gözlenmiştir. Alunit, ileri derecede arjilik alterasyon zonunun iç kesimlerdeki kaolinitik zona doğru daha yaygın ve saf olup, dış kesimlere doğru dereceli olarak azalır ve ana kayacın yerine geçen alunit-kuvars topluluğu gözlenir. Alunit oluşumları masif, mikro kristalli, beyaz-açık pembe renklerde olup, yoğunluğu az altere ana kayaçtan biraz düşüktür. Alunitik zonda ana kayacın dokusal özellikleri büyük ölçüde yok olmuştur. Alunit mineralleri elektron mikroskop incelemelerinde kaba kristalin (~1 jnm), zayıf paketlenmiş, öz şekilli



Şekil 4 C. Az altere ana kayaç ve inceleme alanındaki kaolinitik, alunitik ve serisitik alterasyon türlerinin ana element içeriklerinin karşılaştırılması.

Figure 4 C. Correlation trace element chemistry of weakly weathered parent rock to all alteration types of investigation area. veya yarı öz şekilli kristaller halinde gözlenmiştir (Şekil 6 A). Barit oluşumlarının gözlendiği kesimlerde baritik malzeme üzerinde veya gömülü halde öz şekilli veya yarı öz şekilli alunit kristalleri belirlenmiştir (Şekil 6 B). Hipojen alunitler kaba kristalin iken, superjen kökenli olanlar kaba paketlenmiş ve kriptokristalin şekillerdedir (Alpers ve Brimhall, 1988; Bird vd., 1989).

Kaolinitik zona geçişte ana kayaç kalıntıları kısmen tanımlanabilir şekildedir. İnce kesitte alunitler kuvars kristalleri ile girişik vaziyettedir. Az miktardaki opak minerallere ait kristallerin çoğunlukla hematit olduğu parlatma kesitlerinde saptanmıştır. Kaolinit kristalleri elektron mikroskop incelemelerinde öz şekilli, yarı öz şekilli levhalar (kitaplar) veya yığışım halinde gözlenmiştir (Şekil

Az miktarda, yamalar halinde alunitik zonun üst kesimlerinde jarosit gözlenmiştir. Jarositik alterasyon zonu altın sarısı-kahverengi bir renkte izlenmiştir. Kırmızı-kahve boyamalı, alunit ve kuvars iceren hematit zonu kısmen altere olmus volkanik kayaçlarm üst kesiminde yer alır. Hematit zonu yerel olarak gözlenir ve dikey yönde düzensiz sınırlarla jarosit zonunun üzerinde ve silis bandının altında gözlenir. Hematit zonunun kalınlığı birkaç metre veya daha fazla iken, jarosit zonu daha incedir. Hematit zonu gözenekli, silis zonu breşik bir yapıdadır. Silis zonu diğer lokasyonlarda masif, yoğun ve konkoidal kırıklanma gösterir. Tabakalı silis zonu, alterasyon zonunun üst kesimlerinde yer alır ve inceleme alanındaki tepelerin yüksek kesimlerinde bir şapka gibi gözlenir.

Arjilik alterasyonun kaolinit zonunda, az altere ana kayaca oranla, SiO<sub>2</sub> ve özellikle MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O ve TiO<sub>2</sub> içeriğinde belirgin bir azalma, A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinde yüksek miktarda ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinde de kısmi bir artma gözlenmiştir. Alunitik zonda SiO<sub>2</sub> içeriğinde kaolinitik zona oranla daha belirgin bir azalma olurken, MgO ve Na<sub>2</sub>O içeriklerindeki azalma kaolinitik zona göre daha düşük düzeydedir. CaO ve TiO<sub>2</sub> içeriklerindeki azalma kaolinitik zona benzerdir. A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve özellikle K<sub>2</sub>O içeriği az altere kayaca oranla belirgin şekilde artarken, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeriğinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Alunitik zonda ateşte kayıp en yüksek değere (%29.94) ulaşmıştır.



Şekil 5. Kübik şekilli sıkı paketlenmiş kriptokristalin pirit kristallerinin SEM fotoğrafi, iri kübik kristal alunittir.

Figure 5. SEM photographs of cubic cryptocrystaline, tightly packed pyrite crystals. The coarse cubic crystal is alunite.

Hematit-silis zonunda SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de bariz zenginleşme; A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ve TiO<sub>2</sub> de önemli oranda fakirleşme olurken, MgO ve Na<sub>2</sub>O in tamamma yakınının yıkandığı tespit edilmiştir. Silis zonunda SiO<sub>2</sub> ve zayıf oranda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dışında diğer tüm ana element oksit içeriklerinde yıkanma olmuştur (Çizelge 1, Şekil 4A, B).

Kaolinitik zonda Sr içeriği alterasyon zonları içerinde en yüksek değerine ulaşmıştır, Rb da alunitik zon hariç ana kayaç ve diğer zonlara oranla belirgin bir artış, Zr, Y, Ba, Cu ve Zn da azalış vardır. Alunitik zonda ise, Rb içeriği alterasyon zonları içerinde en yüksek değerine ulaşırken, Sr, Zr, Pb, V ve Ni de zenginleşme, Zn, Ba ve Y da fakirleşme vardır. Silis ve hematit-silis zonunda iz



Şekil 6 A. Kaba kristalin, zayıf paketlenmiş öz şekilli, yan öz şekilli alunit kristallerinin SEM fotoğrafi.

Figure 6 A. SEM photographs of idiomorphic-semi idiomorphic, loosely packed of coarse crystals of alunite.

elementlerin tamamına yakınında tümüyle yıkanma gözlenmiştir. Ancak yine de az altere ana kayaca oranla V ve Co içeriklerinde kısmi bir zenginleşme vardır (Çizelge 1, Şekil 4 C).

## TARTIŞMA

Şebinkarahisar bölgesinde Geç Kretase yaşlı dasitik erinin tabanını oluşturan Şaplıca volkanitinin kayaçları ileri düzeyde hidrotermal alterasyona uğramıştır. İnceleme alanında gözlenen cevherleşmeler magmatik hidrotermal kökenli, polimetalik masif sülfit şeklindedir (Çağatay, 1991, 1993). Bölgede gözlenen cevherleşmeler Şaplıca volkanitini Asarcık granitoyidinin kesmesi ile ilişkilidir ve genelde gözlenen alterasyonlar bu iki bi-rimin dokunakları çevresinde veya çözelti getiriminin etkin olduğu kırıklar boyunca yoğunlaşmıştır (Ayan, 1991; Ayan ve Dora, 1993; Karakaya, 1998). Şaplıca bölgesinde alterasyon dasidik kayaçlarda yaygın ve yoğun olarak gelişmiş olup, az altere ana kayaçta kalsik türde olanlar egemen plajiyoklas mineraldir. Çalışma alanında yapılan incelemeler ve analizler sonucunda değişik etkinlikte ve yoğunlukta olmakla birlikte, piropillitik, fillik (serisitik) ve arjilik alterasyon gelişmiştir.

İnceleme alanında serisitik alterasyon, ortamda  $H^+$ , OH",  $K^+$  ve S" iyonlarının var olması halinde ve ana kayacın bileşiminde bulunan feldispat duraylılığmı yitirerek kuvars, beyaz mika oluşumuna yol açarken; ana kayacın bünyesinde demir içeren bazı minerallerin (biyotit, hornblend, v.b.)



Şekil 6 B. Baritik malzeme üzerinde veya gömülü halde öz şekilli veya yarı öz şekilli alunit kristalleri belirlenmiştir.

Figure 6 B. SEM photographs of idiomorphic-semi idiomorphic alunite crystals at or buried on the barite.

bozunması ile açığa çıkan demir ise bu zonda pirit oluşumuna olanak sağlamıştır (Pirajno, 1992):

$$2KA1SI_{3}O_{8} + 2H^{+} \quad \$ \quad 2KA1_{3}SI_{3}O_{10}(OH) + 6SiO_{2} + 2K^{+}$$

$$Mikroklin \qquad K-tnika \qquad Kuvars \qquad (1)$$

Serisitik alterasyonda bazı ana elementlerde zenginleşme (A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O3<sup>ve</sup> K<sub>2</sub>O) ve SiO<sub>2</sub> içeriğinde zayıf bir fakirleşme olmakla birlikte; bu element derişimleri bu zonun mineral (illit, kuvars, kristobalit, pirit, v.b-) topluluklarının oluşmasını sağlamıştır.

Epidot, albit, klorit, pirit, kalsit ve az oranda hematit mineral topluluğundan oluşan piropilitik alterasyon, feldispat minerallerinin bozunması ile epidot, serisit (illit) ve kuvarsa veya zeosit veya kalsite dönüşür (Henley ve Ellis, 1983). Plajiyoklaslarm yaygın şekilde epidot+kalsit minerallerine dönüşümü CO, ii çözeltilerin etkinliğini gösterirken; klorit mineralinin bu alterasyonda daha az bulunması ve diğer kil minerallerinin çok nadir gözlenmesi hidratasyonun zayıf geliştiğini, H metasomatizmasmın oluşmadığını belirtir. Bu zonda az altere ana kayaca oranla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO ve kısmen de K<sub>2</sub>O içeriğinde zenginleşme olması epidot, kalsit, serisit ve kısmen kloritin oluşmasına olanak sağlamıştır.

Şaplıca bölgesinin ileri arjilik alterasyon topluluğunu oluşturan silis mineralleri (kuvars, kristobalit, kalsedon), alunit-grubu mineraller, pirit, nabit kükürt ve barit, asid-sülfat tipi epitermal sistemlerde asidik akışkanlarca ileri düzeyde ana kayacın yıkanmasının tipik ürünleridir (Henley ve Ellis, 1983; Henley, 1985; White ve Hedenquist, 1990; Pirajno, 1992). Asit sülfat alterasyonuna bağlı oluşumlar yapısal denetimli krater veya küçük kaldera yapılarının tepe veya etek kesimlerinde gözlenmiştir. Epitermal sistemlerde asitsülfat alterasyonu ve kaldera ilişkileri literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından açıklanmış ve hidrotermal akışkanların çevriminde fay sistemlerinin Önemi ortaya konmuştur (Heald vd., 1987; Henley, 1985, Pirajno, 1992).

Magmatik-hidrotermal asit-sülfat sistemleri magmatik ısıyla oluşur ve magmatik akışkan içerikleri önemlidir. Isının azalmasıyla aşırı miktardaki magmatik  $SO_2$  ((Holand, 1965), derine sızmış yüzey kökenli su (denizel veya metaorik) sülfürik asiti oluşturabilir. Bu sistemlerde asit-sülfat alterasyonu genellikle kırık denetimli olup, boşluklu silis zonunun oluşturan aşırı yıkamalar karakteristiktir ve mineral topluluğunda fazla miktarlarda pirit ve feldispat fenokristallerinin yerine yerleşmiş alunit mineralleri bulunur (Rye vd., 1992). Feldispat fenokristallerinin ana kayaçtan alterasyon sırasında ayrılması sonucunda silis zonuda büyük boşluklar oluşmuştur. Inceleme alanında gözlenen bu silis zonuna benzer oluşumlar, aşırı asidik çözünmelerin oluştuğu Summit Colorado bölgesinde maksimum 300 m yüksekliklerde tespit edilmiştir (Stoffregen, 1987). Şaplıca volkanitinin alterasyon zonlarmda (özellikle silis ve hematit-silis zonunda) gözlenen benzer boşluklu ve kırılgan özellikler bunların yüzeye yakın şartlarda bir alterasyonla oluştuğu görüşünü desteklemektedir.

Büyük hacimlerde düşük pH lı çözeltiler asitsulfat alterasyonunun oluşması için gereklidir. Gerekli olan bu çözeltiler süperjen (yüzeysel), buharla ısıtılmış ve magmatik-hidrotermal ortamlarda bir çok mekanizma ile oluşur (Rye vd., 1992). Süperjen ortamda asİd-sülfat alterasyonu, sülfid içerikleri yüksek kayaçların alterasyonudur ve genellikle topografik denetimli alterasyon zarflarında gelişir. Buharla ısıtılmış ortamlarda gerekli olan sülfürik asit, sığ derinliklerde kaynama noktasındaki hidrotermal sistemlerden gelen H<sub>2</sub>S in yer altı su tablası seviyesinde veya hemen üzerinde oksidasyonu ile oluşur. Magmatik hidrotermal ortamlarda ayrışma süreçleri kırık denetimi altındadır. Magmatik hidrotermal sıvıların yan kayaçlar üzerindeki yoğun kimyasal



**Şekil 7.** Pseudo hekzagonal öz şekilli levhalar (kitaplar) veya yığışım halindeki kaolinit kristallerinin elektron mikroskop görünümü.

Figure 7. Photomicrograph showing stacks or books of idiomorphic pseudohexagonal plates ofkaolinite crystals. çözündürme işlevi etkin olarak görülür. Bu ortamlarda alunit yataklarının altında, daha derin zonlara doğru sülfîd zonuna geçilir. Bu ortamlarda gerekli olan sülfürik asit, magmadan türeyen  $SO_2$  gazları su buharı sorguçları ile üst seviyelere doğru taşınırken  $H_2S$  ve  $SO_2$  'in iki ayrı gaz fazına ayrılarak yoğunlaşması ile üretilir (Henley ve Ellis, 1983; Rye vd., 1992). Limonit, götit ve lepidokrosit gibi demir hidroksit minerallerinin bulunmaması ve kırık denetimli morfoloji gelişmesi Şaplıca bölgesinde süperjen veya buharla ısıtılmış bir kökenin oluşmadığını gösterir.

Asit-sülfat sistemlerinin birçoğu dasitik-riyolitik ana kayaçlarda oluşur ve çoğunlukla alunit grubunun potasik-sodik uç üyelerini içerirler (Heald vd., 1987). Bu kayaçlardaki alunit, alkali feldispatm yerine yerleşimle ve yerinde yıkanma ve elementlerin taşınması sonucu oluşmuştur (Stoffregen, 1987). İnceleme alanında volkanik kayaçlar içinde gözlenen damar ve breşik oluşumların tümünde alunit grubu minerallerin tespit edilmesi alunit oluşumunu sağlayan elementlerin hidrotermal çözeltilerle taşındığım göstermiştir. Hidrotermal çözeltiler içinde yüksek oranda bulunan H<sub>2</sub>S, yan kayacın demirli minerallerini etkileverek pirit olusumuna neden olurken; su tablası üzerinde atmosferik koşullarda oksijenin H<sub>2</sub>S'i okside etmesi sonucu oluşan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in aşağıdaki reaksiyona göre büyük miktarlarda alunit olusturabileceği belirtilmistir (Wilhelm vd., 1977):

 $3KA1SI_{3}O_{8} + 3H_{2}SO_{4} + 6H_{2}O \ S$ Ortokias  $KA1_{3}(OH)_{6}(SO_{4})_{2} + 9SiO_{2} + K_{2}SO_{4} + 6H_{2}O \qquad (2)$ Alunit Kuvars

Mineralojik ve kimyasal çalışmalar ileri alterasyon zonunda, alunit grubu minerallerin plajiyoklas fenokristallerinin yerine geçtiğini ve oluşan alunitin, Ca ziyade K ve kısmen Na ca zenginleşme gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca alunit mineralini içeren damarlarda Ba ve Sr çok yüksek içeriklerde bulunması bu elementlerin bir dış kaynaktan hidrotermal akışkanlarla taşındığını ortaya koymuştur (Çizelge 2). Bununla birlikte, ana kayaçtan hidrotermal akışkanların feldispatların Na ve Ca nu taşıması, damarlarda alunitin oluşmasını ve matrikse oranla ana kayacın Ca ve Na içeriklerinin neden düşük olduğunu açıklar. İnceleme alanında K un kaynağı kesin olarak belirlenememiştir fakat dasitik kayaçlardan sağlandığı düşünülmüştür. Damarlarda oluşan alunit minerallerinin tekdüze bileşim göstermesi, hidrotermal akışkanların kimyası ve çözeltide katyonların bulunması ile açıklanmıştır. Matriksteki alunit minerallerinin katyon bileşiminde gözlenen büyük değişiklikler, ana kayaçtaki feldispatm ilksel kimyasal bileşimindeki büyük farklılıklarla ilişkili olabilir.

SEM incelemeleri alunitlerin hipojen kökenli olduğunu göstermiştir. Magmatik-buhar kökenli alunitler doğrudan buhar fazından oluşur ve karakteristik olarak damarlarda ve breşik zonlarda kristallenirler (Cunningham vd., 1984).

İnceleme alanında alunit oluşumlarının yukarı doğru jarosite geçiş göstermesi, sülfatlı mineral yapısında Al dan Fe<sup>+3</sup> e doğru değişimi, muhtemelen pH ve  $|O_2$  nin artmasıyla Fe<sup>+3</sup> e oranla Al un çözünürlüğünde azalmayı yansıtır (Rye vd., 1992). Asidik-ortaç bileşimli kayaçlar, kuvvetli asidik birincil çözeltilerin çevirimin yüksek olduğu zonlarda reaksiyonu ile hemen hemen tümüvle kuvars+opal±kristobalite altere olmuştur. Çoğunluk Al<sup>+3</sup> yanında Si<sup>+4</sup> ve diğer anyon ve katyonlar  $(K^+, H^+, OH-, SO_4^{-2})$  içeren kuvvetli asidik çözeltiler çevre kayaçlarda opal+alunite doğru yoğun alterasyonu oluşturmuştur. Alunitle doygunlaşma sonrası, alunite silis mineralleri ile çökelmiş, daha sonra alunit çökelimi tamamlanınca ve çözeltinin pH'1 yüksek olduğundan kaolinit, alunitle veya alunit olmadan çökelmiştir (reaksiyon 3 ve 4):

 $\begin{array}{ccc} 2KA1_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6}+6H_{4}SIO_{4} \ \ S \ 2K^{+}+3A1_{2}SI_{2}O_{5}(OH)_{4}+4H_{2}SO_{4}+8H_{2}O \ \ (3)\\ \\ Alunit & Kaolinit\\ 2KAISi_{3}O_{8}+2H^{+}+Si_{2}(OH)_{5}+5SiO_{2} \ \ \ (4)\\ Ortoklas & Kaolinit \ Kuvars \end{array}$ 

Yapılan incelemelerde alunitlerin dış kesimlere doğru kaolinitik mineralleşmeye geçiş göstermesi kısmen daha düşük sıcaklık, daha yüksek pH ve düşük sülfat, yüksek silisik asit aktivitesinin varlığını gösterir (Cunningham vd., 1984). Ayrıca hidrojen aktivitesi azaldığında, aynı sülfat ve potasyum aktivitesinde alunitin kaolinitten daha duraylı olduğu ve benzer şartlarda bir arada gözlenebilen bu iki mineralin duraylılığı H<sup>+</sup> hidro-

#### ŞAPLICA VOLKANİTLERİNİN HİDROTERMAL ALTERASYON TÜRLERİ

jen iyonunun aktivitesi ile denetlendiği belirtilmiştir (Henley ve Ellis, 1983).

İnceleme alanında çeşitli alterasyon türlerinin az altere ana kayaca oranla kimyasal bileşiminde oluşan değişiklikler dikkat çekicidir (Çizelge 1, Şekil 3). Çizelgede hareketsiz kabul edilen bazı iz elementlerin hidrotermal sistemlerde yıkandığı veya bazı iz elementlerin (Co, Ni, V, Zr ve Y) altere kayaçta zenginleştiği tespit edilmiştir. Hidrotermal sistemlerde hareketsiz kabul edilen benzer iz elementlerde değişimlerin olduğu Amodovar vd. (1995) in çalışmasında da ortaya konmuştur. Araştırmacı elementlerin hareketsiz olarak kabul edilmesinin hatalı olduğunu ve elementlerin ortamdaki çözeltilerin özelliklerine bağlı olarak farklı hareket ettiğini belirtmiştir.

Şaplıca alunitleri, sülfidlere oranla <sup>34</sup>S ce zenginleşmiş, magmatik-hidrotermal ortamdan üretilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bakımından zengin çözeltilerin Kfeldispatça zengin yan kayaçlar üzerindeki kimyasal çözündürme etkisi ile çökelmiştir (Özgenç, 1993). Ancak inceleme alanında hidrotermal sistemin kaynağı belirgin değildir. Fakat inceleme alanında oluşmuş olan Asarcık granitoyidi veya alterasyonun derinlerinde var olabilecek gömülü ana magma veya gömülü plüton hidrotermal çözeltilerin kaynağı olabilir. İnceleme alanının uydu görüntülerinin incelenmesi sonucu bölgede 3 veya 4 gömülü batolit yapısı izlenmiştir (Karakaya, 1998). Hidrotermal alterasyon oluşumları genelde kırık sistemlerinin yakınında yoğunlaşmış olması, bu zonlar çevresinde hidrotermal akışkanların çevriminin yüksek olaması ile ilişkilidir. İnceleme alanında kırık hatları ve alterasyon zonları çevresinde gözlenen minerallize suların kimyasal bileşiminden yapılan hesaplamalarla inceleme alanında yaygın olarak gözlenen alterasyon minerallerinin mineralize sularda doygunlaştığı tespit edilmiştir (Karakaya, 1998). İnceleme alanının bazı kesimlerinde gözlendiği gibi, Doğu Karadeniz Bölgesinde jips oluşumları ile birlikte tespit edilen alunitler ve yer yer nabit kükürt oluşumları, bazı yatakların yüzeysel alterasyonu ile açığa çıkan sülfürden oluştuğu ileri sürülmüştür (Schneider, 1988).

## SONUÇLAR

Şebinkarahisar yöresinde Üst Kretase yaşlı dasitik kayaçlarm asit-sülfat alterasyonu magmatik-hidrotermal ortamda, superjen veya buharlaısıtılmış koşullar yerine magmatik-buhar koşullarında oluşmuştur. Alterasyon, tipik bir magmatik-hidrotermal alterasyondur.

Serisitik, pirofillik ve ileri arjilik alterasyonun mineral toplulukları asidik ve sülfürik asidik çözeltilerin çevrimi sonucu gelişmiştir. Bu alterasyon mineral topluluğu, alterasyon zonlarmda ana ve iz elementler içeriklerinde az altere ana kayaca oranla zenginleşme veya fakirleşmeleri bölgedeki farklı alterasyon türlerinin jeokimyasal koşulları etkisinde oluşmuştur. Az altere ana kayacın kimyasal ve mineralojik bileşimi ile alterasyon türlerinin mineralojik bileşimindeki farklılıklara benzer şekilde element bileşimlerinde de önemli farklılıklar gözlenmiştir.

Az altere ana kayaca oranla arjilik alterasyon (kaolinitik ve alunitik zon) ve piropilitik zonda önemli, serisitik zonda ise  $SiO_2$  içeriğinde zayıf bir yıkanma olurken, hematitik-silis ve silis zonlarmda  $SiO_2$  içeriğinde belirgin bir yükselme olmuş, asidik-ortaç bileşimli kayaçlar, kuvvetli asidik birincil çözeltilerin çevirimin yüksek olduğu zonlarda (silis ve hematitik-silis) kuvars+opal±kristobalitin oluşumunu sağlamıştır.

 $A1_2O_3$  içeriği ise, arjilik alterasyonun her iki zonunda önemli ölçüde yükselirken, serisitik zonda kısmen, diğer zonlarda önemli ölçüde zayıflamıştır. Alüminyum yanında silis ve diğer elementleri içeren kuvvetli asidik çözeltiler çevre kayaçlarda opal+alunite oluşturmuş, alunitle doygunlaşma sonrasında alunit ile silis mineralleri birlikte ile çökelmiş, daha sonra alunit çökelimi tamamlanınca ve çözeltinin pH'ı yüksek olduğunda, SiO<sub>2</sub> içeriği nispeten yüksek (%45-50) olduğunda kaolinit, alunitle veya alunit olmadan çökelmiştir.

 $Fe_2O_3$ çoğunlukla hematitik ve piropilitik zonda kısmen de serisitik zonda zenginleşmişken, MgO piropillitik zonda zayıf bir zenginleşme dışında bütün zonlarda tüketilmiştir. Alterasyon sonucu epidotca zengin kayaçlar oksitleşmiş (FeO kaybı ve  $Fe_2O_3$  zenginleşmesi olmuştur) ve  $Fe_2O_3$  içeriği yükselmesi piropillitik zonda az oranda gözlenen kloritlerin oluşumuna olanak sağlamıştır. Na<sub>2</sub>O içeriği bütün alterasyon türlerinde ana kayaca oranla önemli derecede azalmış veya ölçülememiştir (%0.001<).

K2O alunitik zonda, serisitik ve piropillitik alterasyonlarda artmış, diğer alterasyon türlerinde azalmıştır. Ortoklasların alterasyonu sonucu açığa çıkan  $K_2O$  kuvvetli asidik koşullarda alunit, nötr koşullarda serisitin oluşumunda etkin olmuştur.

Hareketsiz kabul edilen iz element içeriklerinin de alterasyon türlerinde az altere ana kayaca göre Önemli farklar gösterdiği gözlenmiştir. En önemli farklılık Sr'un kaolinitik ve alunitik zonda ana kayaca göre 3-4 kat zenginleşmesidir. Benzer şekilde Rb da da ana kayaca oranla gözlene yüksek düzeydeki zenginleşmeler hidrotermal çözeltilerin çevrimi ile ilişkilidir. Ba içeriği arjilitik alterasyonun dışındaki tüm alterasyon türlerinde 10-20 kat oranında azalmıştır. V içeriği ana kayaçta ölçülemezken (>10ppm) özellikle serisitik ve piropillitik zonda önemli Ölçüde artmıştır. Rb arjilitik zonda önemli artış gösterirken hematit-silis zonunda 1/15 oranında azalmıştır. Benzer şekilde Pb, Cu ve Zr da da benzer şekilde azalma gözlenmiştir.

Hidrotermal alterasyon zonlarımn mineralojik ve jeokimyasal özellikleri Doğu Karadeniz Bölgesinin çeşitli kesimlerinde gözlenen benzer özellikli ham madde potansiyelinin araştırılmasında kullanılabilir Ayrıca alterasyon zonlarımn özellikleri hidrotermal alterasyonun şiddeti, türleri ve sıcaklık değişikliklerinin de belirteci olduğundan bölgede ekonomik öneme sahip cevherleşmelerin aranmasında kullanılabilir.

#### **EXTENDED SUMMARY**

The study area is located in a metallogenic province of the Black Sea region known as the Pontides (Ketin, 1966). In the Pontides, the Upper Cretaceous undifferentiated volcanics, known as the Şaplıca volcanites (or Dacitic series), are composed of basalts, andesites, latites, dacites, trachytes, rhyodacites, and rhyolitic lavas and pyroclastics (Çağatay, 1993). In the study area, volcanism is dominated by dacitic, andesitic, and rhyodacitic lavas and pyroclastics. The volcanics were intruded by roughly coeval granitoids, consisting of granite, quartz monzonite, quartz syenite, and syenite; this was followed by Eocene calc-alkaline magmatic activity (Çağatay, 1993) (Figure 1). Hydrothermal alteration (silicification, kaolinization, sericitization, and alunitization) tourmalinization, and ore mineralization occur in both units. The distribution of alteration, field relations, and alteration mineralogy of rocks of the study area shown in (Figure 2).

Phyllic alteration zones of intense are characterized by pervasive sericitization, silicification and pyritization (5-10% pyrite) that have replaced much of the rock and destroyed primary textures. Sericitic alteration is characterized by an assemblage of silica polymorphs (quartz, cristobalite), fine-grained muscovite (sericite), pyrite, and lesser amounts of epidote, chlorite, kaolinite and, more rarely, calcite.

The intensity of alteration in the propylitic zone is quite weak. The Şaplıca volcanics surrounding the Asarcık granitoids have undergone contact metamorphism and propylitic alteration. The alteration assemblage is dominated by a fine-grained granular groundmass of anhedral quartz and feldspar; feldspar phenocrysts are typically altered to sericite, epidote and carbonate. Epidote, chlorite, and biotite occur in aggregates preferentially associated with opaque minerals and, in some cases, occur as pseudomorphs after primary pyroxene phenocrysts.

Argillic alteration is characterized by the formation of clay minerals and alunite due to the intense acid leaching. It grades inward into phyllic zones, whereas outwaM it merges with propylitized rocks. This zone is characterized by finegrained clay and alunite minerals and intense silicification of the parent rock.

Base leaching of aluminosilicates from the host rocks results in silica enrichment, so that the argillic alteration zones are also silica-enriched. In the siliceous zones, quartz is the dominant component, commonly showing light and dark concentric banding suggestive of replacement fronts. Petrographically, most of silica occurs as finegrained, anhedral aggregates, many with spherulitic textures.

The major and trace elements are concentrated in, or were leached from, the volcanic rocks, depending upon the alteration types (Table 1).

 $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  and  $K_2O$  content of the sericitic alteration is higher than weakly altered parent rock whereas a weak loosing of SiO<sub>2</sub>, and a strong leaching of MgO and CaO were determined. Sr, Pb, Cu, V and Co content were increased and Zr, Ba, Y and Zn decreased in the alteration.  $SiO_2$ ,  $A1_2O_3$  and  $Na_2O$  were leached whereas  $Fe_2O_3$ , MgO, CaO and partly K<sub>2</sub>O enriched in the propylitic alteration. Pb, Zr, Cu and V were increased, and Sr, Zn, Ba, Rb, Y and Co were decreased in the alteration to the weakly altered parent rocks. SiO, and mainly MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> clearly leached whereas A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> highly and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partly enriched in the kaolinitic zone of argillic alteration. In the alunitic zone, SiO<sub>2</sub> content is lower than kaolinitic zone, and decreasing of MgO and Na<sub>2</sub>O are also low than the kaolinitic zone.  $Al_2O_3$  and  $K_2O$  were highly enriched in the alunitic zone.  $SiO_2$  and  $Fe_2O_3$  were evidently increased in the hematite-silica zone whereas A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> were clearly decreased, and nearly all of MgO and Na<sub>2</sub>O were thoroughly leached. Almost all of element content, except SiO<sub>2</sub> were leached in the silica zone. The highest Sr content were determined in the kaolinitic and alunitic zone. In the alunitic zone, Rb content in the is clearly higher than other alteration zones and parent rocks. Zr, Y, Ba, Cu and Zn were leached in the kaolinitic zone while Sr, Rb, Pb, V and Ni were enriched, and Zn, Ba and Y were decreased in the alunitic zone (Figure 4A, B andC).

In general, Al + K and Mg + Ca + Fe were enriched in the alunitic + sericitic and propylitic alteration types, respectively. On the other hand, Ca, Mg and Fe were leached in the argillic alteration, and Fe was concentrated in hematite formation. Strong leaching of Na was determined for all alteration types. Silica generally decreased in argillitic (kaolinitic and alunitic) alteration zones. Most trace elements were mobile during hydrothermal alteration. Y, Sc, Mo, Cr, Co, Ni and, Zn tend to be mobile in acid aqueous systems and, thus, are nearly absent in these alunitic alteration zones. In the surrounding kaolinitic envelope, these elements are present at background (average) or slightly higher concentrations. Mainly Sr and partly Rb contents are high in the alunitic and kaolinitic zones than weakly altered parent rocks. Barium is highest near the alunite zone because of the relative insolubility of barite in acidic solutions. Pb and Cu contents increase in the propylitic zone.

The Saplica area is located in a dacitic terrain and calcic plagioclase is the dominant phenocryst in the host volcanic rocks. Petrographic studies reveal that the alunite-group minerals in the advanced argillic alteration zone replace plagioclase phenocrysts. Consequently, the resultant alunite assemblage is dominated by K and Na rather The presence of veins and breccia than Ca. cements consisting entirely of alunite group minerals indicates transport of alunite-forming elements. The significantly higher amounts of Ba and Sr in alunite-mineral-bearing veins suggest that these elements were derived from an external source and introduced with the hydrothermal fluids. When the hydrothermal fluid flushed through the host rock, it also scavenged Ca and Na from feldspar, explaining why the alunite minerals in the veins have similar to lower contents of Ca and Na as compared to those in the matrix. The source of the K is not clear, but it is likely that it was also scavenged from the dacitic wall rocks. The more uniform composition of vein alunite minerals reflects the chemistry of the hydrothermal fluid the and availability of the cations in the solutions, whereas greater variation of cation composition in matrix alunite minerals is related to greater original compositional variation in the precursor feldspar.

SEM investigation revealed that the illite flakes and quartz minerals are coarsely crystalline, tightly packed, whereas alunite minerals are coarsely crystalline, loosely packed, and they are of euhedral to subhedral habit. The SEM investigation reveals that alunite minerals are of hypogene origin. Pseuduhexagonal euhedral kaolinite booklets or stacks and illite flakes and idiomorphic quartz crystals are hydrothermal origin (Figure 3, and 6-7).

Magmatic hydrothermal acid-sulfate systems are driven by magmatic heat and have a significant magmatic fluid component. The sulfuric acid is produced by a disproportionate amount of magmatic SO<sub>2</sub> with decreasing temperature decreases (Holland, 1965). Acid-sulfate alteration in these systems is generally fracture-controlled and characterized by extreme base-leaching resulting in vuggy silica zones, replacement of feldspar phenocrysts by alunite, and large amounts of pyrite in the assemblage (Rye et al., 1992). Sufficient H<sub>2</sub>S could have been present in the thermal system to be oxidized to  $H_2SO_4$  at the water table creating the low pH environment necessary to form alunite (Wirschingetal., 1990; Pirajno, 1992). An upward change from alunite to jarosite indicates a change from Al to Fe<sup>3+</sup> in the sulfate-mineral structure, probably reflecting a decrease in the solubility of Al relative to  $Fe^{3+}$  and an increase in pH and  $|O_2$ . By reaction with a strongly acidic primary solution (rich in  $SO_4^{2"}$ ), the acidic to intermediate rocks were almost entirely altered to quartz + opal  $\pm$ cristobalite along high-percolation zones. After saturation with respect to alunite, alunite was precipitated with silica minerals, then alunite was consumed and, when the pH of the solution became high, kaolinite precipitated with or without alunite.

#### KATKI BELİRTME

Yazarlar, bu çalışmaya YDABÇAĞ-139 projesi çerçevesinde destek veren TÜBİTAK'a teşekkür eder.

#### **DEĞİNİLEN BELGELER**

Almadovar, G.R., Saez, R., Toscano, M. ve Pascual, E., 1995. Co, Ni and 'immobile' element behaviour in ancient hydrothermal systems, Aznalcollar, Iberian belt, Spain. In: Pasava, Kribek and Zak (eds.), Mineral Deposits, Balkeme, Rotterdam, 217-220.

Alpers, C.N. and Brimhall, G.H. 1988. Middle Miocene climatic change in the Atacama Desert, northern Chile: Evidence from supergene mineralization et La Escondida. Geological Society American Bulletin, 100, 1640-1656.

Ayan, Z., 1991. Şebinkarahisar (Giresun) kuzeybatısındaki Pb-Zn-Cu cevherleşmesinin mineraloj ik-j eokimyasal incelenmesi ve kökensel yorumu. Doktora Tezi, D.E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 186s. İzmir (yayınlanmamış).

Ayan, Z., Dora, Ö., 1993. Şebinkarahisar (Giresun) kuzeybatısında yer alan granitoyid sokulumu ve yöredeki Pb-Zn cevherleşmesi ile olan ilgisi. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 8, 160-168s.

Bird, M.I., Andrew, S.A., Chivas, A.R. and Lock, D.E., 1989. An isotopic study of surfical alunite in Australia: I. Hydrogen and sulphur isotopes. Geochimia et Cosmochia Acta, 53, 3223-3237.

Boccaletti, M., Manetti. P. and Peccerillo, A., 1973. Hypothesis on the plate tectonic evolution of the Carpatho-Balkan arcs. Earth Planet. Science Letters, 23, 193-198.

Cunningham, C.G., Rye, R.O., Steven, T.A. and Mehnert, H.H., 1984. Origins and exploration significance of replacement and vein-type alunite deposits in the Marysvale volcanic field, west central Utah, Economic. Geology, 79, 38-50.

Çağatay, M.N., 1981. Volcanogenic massive sulfide deposits of Turkey under the light of recent developments; Science Technology Congress Chamber Turkish Geol. Engineers Ankara, 6, 35-56.

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., 1997. Giresun Yöresi Kaolin-Alunit ve Diğer Metal Dışı Mineralleşmelerin Özelliklerinin İncelenmesi ve Ekonomik Öneminin Araştırılması, TÜBİTAK, YDABÇAG-139, 172s (yayınlanmamış).

Dixon, C.J. and Pereira, J., 1974. Plate tectonic and mineralization in the Tethyan region. Mineralium Deposita, 9, 185-198.

Flanagan, F.J., 1976. Description and analyses of eight new USGS rock standarts: in twenty eight papers present analytical data on standards, FJ. Flanagan, ed. USGS Professional Paper 840, 171-172.

Gedikoğlu, A., Pelin, S., Özsayar, T, 1979. The main lines of geotectonic development in the East Pontids in the Mesozoic areas: Geochome-I, 555-580.

Govindaraju, K., 1989. Compilation of working values and sample description for 272 geostandarts: Geostandarts Newsletter, 13, 1-113.

## ŞAPLICA VOLKANİTLERİNİN HİDROTERMAL ALTERASYON TÜRLERİ

Heald, P., Foley, N.K. and Hayba, D.O., 1987. Hydrothermal eruptions in the Waiotapu geothermal system, New Zealand. Their origin, associated breccias, and relation to precious metal mineralization. Economic Geology, 80, 1640-68.

Henley, R.W. and Ellis, A.J., 1983. Geothermal systems ancient and modern: a geological review. Earth Science Review, 19, 1-50.

Henley, R.W., 1985. The geothermal framework of epithermal deposits. Rev. Economic Geology, 2, 1-24.

Holand, H.D., 1965. Some applications of thermo-chemical data to problems of ore deposits. II Mineral assemblages and the compositions of ore fluids. Economic Geology, 60, 1101-1116.

Inoue, A., 1995. Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments: Origin and Mineralogy of Clays: Velde, B.,(ed), Springer, Berlin, 268-330.

JCPDS, 1993. Mineral Powder Diffraction Databook: Joint Committee on Powder Diffraction Standarts, Swarthmore, Pa., 781s.

Karakaya, N., 1998. Şebinkarahisar (Giresun) Yöresi Magmatik Kayaçlarm, Mineralleşmelerin Mineralojik-Petrografîk ve Jeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 169 s, Doktora tezi, (yayınlanmamış).

Ketin, î., 1966. Anadolu'nun tektonik birlikleri. MTA Dergisi, 66, 20-34.

Özgenç, İ., 1993. Şaplıca (Şebinkarahisar-Giresun) alunit yatağının jeolojisi ve alunit oluşumuna kükürt izotop verileri ile bir yaklaşım. Türkiye Jeoloji Bülteni, 36, 25-36.

Pirajno, F., 1992. Hydrothermal mineral deposits: Principles and fundamental Concepts for Exploration geologist. Springer-Verlag, Berlin, 709p.

Rye, R.O., Bethke, P.M. and Wasserman, M.D., 1992. The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. Economic Geology, 87, 225-262.

Schneider, H.J., özgür, N. And Palacious, CM., 1988. Relationship between alteration rare earth element distribution and mineralization of the Murgul copper deposit, northeastern Turkey. Economic Geology, 83, 1238-1246. Stoffregen, R., 1987. Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado. Economic Geology, 82, 1575-91.

Şengör, A.M.C. and Yılmaz, Y., 1981. Tetyhan evolution of Turkey: A plate tectonic approach. Tectonophysics, 75, 181-241.

White, N.C. and Hedenquist, J.W., 1990. Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration. Journal of Geochemical Exploration, 36, 445-474.

Wilhelm, E., Battino, R, Wilcock, R.J., 1977. Low pressure solubility of gases in liquid water. Chemical Review, 77, 219-262

Makalenin geliş tarihi: 03/03/2001 Yayma kabul edildiği tarih:07/07/2001 Received March 03, 2000 Accepted July 07, 2001