

# Biga Yarımadasındaki Pb-Sulfomineralleri, Bunların Oluşum Koşulları ve Kökenleri \*

Dr. Eşref AYDIN

**ÖZET :** Bu çalışmada önde gelen amaç, Biga Yarımadası'ndaki çeşitli kurşun-çinko cevherleşmelerinin ortak özelliklerini saptamak ve oluşum koşullarını araştırmak olmakla beraber; ağırlığın Balya'da gelişen ve bir kontak metasomatik cevherleşmesi için sayıları sürpriz dereceye varan Pb-Bi-As-Sb sulfominerallerini en gelişmiş yöntemlerle araştırmaktır.

Biga Yarımadası'ndaki Pb-Zn cevherleşmelerinin oluşum koşullarını belirlemek için Yarımada'daki en önemli cevherleşmelerden (Altınoluk, Kalkım-Handeresi, Bağırkaç, Arapuçan Dere ve Balya) alınan galenit örneklerinin Bi, Sb ve Ag içerikleri elektron mikroprob ile analiz edilmiştir. Sb/Bi oranları indeks olarak kullanıldığında Balya'daki cevherleşmenin oluşum sıcaklığının orta sıcaklık zonu (140-220°C), Bağırkaç cevherleşmesinin yüksek sıcaklık zonunda (200-300°C), Altınoluk, K. Handeresi ve Arapuçan Dere cevherleşmelerinin oluşum sıcaklıkları ise yüksek ve orta dereceler arasındaki geçiş zonunda yer aldıkları saptanmıştır. Balya sondaj örneklerinde yapılan incelemede Bi elementinin konsantrasyonu derinlik arttıkça artarken, incelenen derinlik boyunca, Sb elementinin önemli bir değişiklik göstermediği; buna karşılık Ag elementinin konsantrasyonu yüksek sıcaklık ile orta sıcaklık arasında geçiş teşkil eden oluşumlarda en düşük seviyede olup, sadece Balya'da yapılan analizlerde Ag'nin daha ziyade sığ derinliklerde artış gösterdiği belirlenmiştir.

Balya sondaj karotlarından hazırlanan parlatma örneklerinde elektron mikroprob ile yapılan analizlerde çeşitli Pb-Bi ve Pb-Sb/As sulfominerallerinin varlığı ortaya konulmuştur.

Pb-Bi sulfomineralleri	: Bursait	$Pb_{3.40}Bi_{4.00}S_{11.52}$
	Heyrovskyit	$Pb_{3.46}Bi_{2.00}S_{8.54}$
	Pb-Bi-Te Minerall	$Pb_{1.22}Bi_{3.22}S_{2.22}Te_{1.00}$
Pb-Sb/As sulfomineralleri :	Plajionit	$Pb_{4.90}(Sb,As)_{9.27}S_{17.00}$
	Tvinnit	$Pb(Sb,As)_{2.11}S_{3.42}$
	Jeokronit	$Pb.Sb_2S_2$

Sulfomineraller üzerinde yapılan incelemede aşağıdaki bağıntıların geçerli olduğu görülmüştür :

$$\log_{10} \left( \frac{Pb}{As} \right) = -0.079 S + 2.217$$

$$\log_{10} \left( \frac{Pb}{Sb} \right) = -0.121 S + 2.606$$

$$\log_{10} \left( \frac{Pb}{Bi} \right) = -0.345 S + 5.562$$

Bu bağıntılar ile sulfominerallerin analizlerinde, özellikle uygulanacak ampirik düzeltmeler açısından karşılaşılan bazı zorlukların giderilebileceği ileri sürülmektedir.

\*) Prof. Dr. Önder Öztunalı yönetiminde tamamlanan doktora tezinin kısaltılmış şeklidir.

**SUMMARY :** This work is concerned with the investigation of Pb-Zn ore deposits of contact metasomatic origin, in the Biga Penninsula, Western Turkey. The Pb-Bi and Pb-Sb/As sulfominerals, which reach a surprisingly high number in Balya, were examined with up to date analytical methods.

In order to determine the conditions of ore formation of Pb-Zn deposits in the Biga Penninsula, galenit samples collected from the leading deposits (Altınoluk, Kalkım-Handeresi, Bağırkaç, Arapuçan Dere and Balya) were subjected to trace element analysis for their Bi, Sb and Ag contents using a JXA-50A JEOL electron microanalyser. Employing the Sb/Bi ratio as an index it was found that the Balya ore deposit was formed at medium temperature (140-220°C), Bağırkaç at high temperature (200-300°C), Altınoluk, K. Handeresi and Arapuçan Dere were developed in the transitional range. The pressure parameter seems to be most effective in Bağırkaç.

It was observed that in the core drill specimens of Balya the concentrations of Bi increased with increasing depth, Ag exhibiting a reverse nature, while the Sb content remained nearly unchanged. It was also noticed that the Ag content of galenas of medium temperature formation showed a remarkable enrichment.

Several Pb-Bi and Pb-Sb/As sulfominerals were determined to be present in the Balya Pb-Zn ore deposit, namely, bursaitite ( $Pb_{5.40} Bi_{4.00} S_{11.52}$ ) heyrovskyite ( $Pb_{5.46} Bi_{2.60} S_{8.54}$ ), a Te-bearing Pb-Bi sulfomineral ( $Pb_{1.22} Bi_{3.22} S_{2.22} Te_{1.00}$ ); pligionite  $Pb_{4.90} (Sb, As)_{9.27} S_{17.00}$ , tvinnite  $Pb(Sb, As)_{2.11} S_{3.42}$ , and geocronite ( $Pb_8 Sb_2 S_8$ ).

A new approach was attempted to formulate the sulfominerals currently known. It was discovered that a Log-linear relationship existed between the  $\frac{Pb}{X}$  ratio and the S percentage, where X may be Bi, Sb and As. The following relationships were derived for the three sulfomineral groups :

$$\text{Log}_{10} \left( \frac{Pb}{As} \right) = -0.079 S + 2.217$$

$$\text{Log}_{10} \left( \frac{Pb}{Sb} \right) = -0.121 S + 2.606$$

$$\text{Log}_{10} \left( \frac{Pb}{Bi} \right) = -0.345 S + 5.562$$

It is suggested that these relationships will be of considerable application, specially for the determination of the magnitude of empiric corrections, frequently employed in the analysis of sulfominerals.

## 1. BALYA BÖLGESİNİN GENEL JEOLJİSİ

### 1.1 Giriş

Bu çalışmada önde gelen amaç, Biga Yarımadası'ndaki çeşitli kurşun-çinko cevherleşmelerinin ortak özelliklerini saptamak ve oluşum koşullarını araştırmak olmakla beraber; ağırlığın Balya'da gelişen ve bir kontak metasomatik cevherleşmesi için sayıları sürpriz dereceye varan Pb-Bi-Sb-As sulfominerallerini en gelişmiş yöntemlerle araştırmaktır. Bu sulfominerallerin cevher oluşumundaki yerleri, çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan deneysel

verilerle de karşılaştırılarak saptanmak istenmiştir. Bu anlamda çalışmanın ağırlıklı kısmı ayrıntılı örnek alımı dışında laboratuvar çalışmalarına dayandırılmıştır.

Laboratuvar ağırlıklı bir çalışmanın gereği olarak bölge ile ilgili jeolojik bilgileri bir araya getirirken önceki çalışmalardan geniş şekilde faydalanmanın zorunluluğu açıkça ortadadır.

Biga Yarımadası'nda günümüze dek çok sayıda yerbilimci çalışmıştır. Bunların herbirinin bölgenin jeolojisinin çözümlenmesinde

değişen katkıları olmuştur. Ancak, bölge için halen tartışma götürmeyen herhangi bir jeolojik modelin varlığı da ortaya çıkarılabilmemiş değildir.

## 1.2. Balya ve Yakın Çevresinin Jeolojisi

Kalk-alkalen volkanizma ve subvolkanik faaliyetlerin Tersiyer'de etkinlik gösterdiği yerlerden birisi de Balya'dır. Bu tür volkanizmanın bölge içindeki en önemli litolojik birimleri dasit ve andezitik kayalardır. Üst Miyosen yaşlı dasitler ile onlardan daha genç olan andezitlerden başka, yöredeki tortul kayalar etkin şekilde kıvrımınma gösteren Permien kireçtaşları ve Triyas yaşlı çamurtaşı ve konglameraları ile örneklenirler (Şekil 1.1.).

Permien ve Triyas ilişkilerinin henüz kesinlik kazanmadığı Balya da Permien kireçtaşlarının allohton olarak Triyasın üstüne bir şaryaj ile geldiğini ileri sürenler yanında (Aygen, 1956); bunların bir olistolit şeklinde büyük bloklar halinde Triyas içinde yüzdüklerini ileri sürenler de vardır (Akyol, 1979). Bu ilişkiyi açıklamak için ileri sürülen bir başka yaklaşım ise bölgede Alpin orojenezinin neden olduğu, büyük boyutlara ulaşan yatık, izoklinal tipi kıvrımların olabileceği olasılığıdır (Gjelsvik, 1958).

Cevherleşme post-orojenik karakterli olup, gelişimi tektonik kontrolün etkisi altındadır. Fay ve kıvrımlar cevher çözeltilerinin getirilip çökeldiği en önemli tektonik yapılardır (Kaaden, 1959).

Balya'daki cevherleşmenin kalk-alkalen (dasitik-andezitik) volkanizmaya bağlı oluşu, cevherleşmede çeşitli Pb-Bi ve Pb-Sb/As sulfominerallerinin varlığı ve bu minerallerin dikey zonlanmasındaki anomali durumunun (teleskopaj) söz konusu olması; primer cevherin daha sonraki evrelerde mobilize olmuş olması ve çok sayıda metamorfik minerallerin (örneğin; kalsit, granat, epidot, zoisit, klinozoisit, vollastonit, albit, ortoklas, diopsit-hedenbergit, tremolit, andalusit, vezüviyanit, skapolit ve klorit) bulunması gibi özelliklerle Balya'daki cevherleşme, tipik bir subvolkanik olayın simgesi durumundadır.

Balya sondaj karotlarından hazırlanan

parlatma örneklerinde gerçekleştirilen ayrıntılı mineralojik çalışmada kontak metasomatik tipte bir cevherleşme için önemli sayılabilecek sayıda sulfominerallerin varlığı ortaya konulmuştur. Bu mineraller çalışılan üç sondajda (BS.15, BS.16 ve BS.20) mevcuttur. Balya'da bu çalışmanın başladığı tarihe kadar 28 adet sondaj yapılmış, bunlardan sadece 13 tanesi cevher kesebilmiştir. Sulfominerallerin dikey ve yanıl dağılımlarını, varsa bir zonlanmanın belirlenmesi için daha ayrıntılı çalışmaların yapılması gereklidir.

Yapılan analizler sonucunda Balya örneklerinde Pb-Bi sulfominerallerinden bursait, heyrovskiyit ve Pb-Bi-Te minerali ile Pb-Sb sulfomineral grubundan plajionit, tvinnit ve jeokronit gibi minerallerin varlığı saptanmıştır.

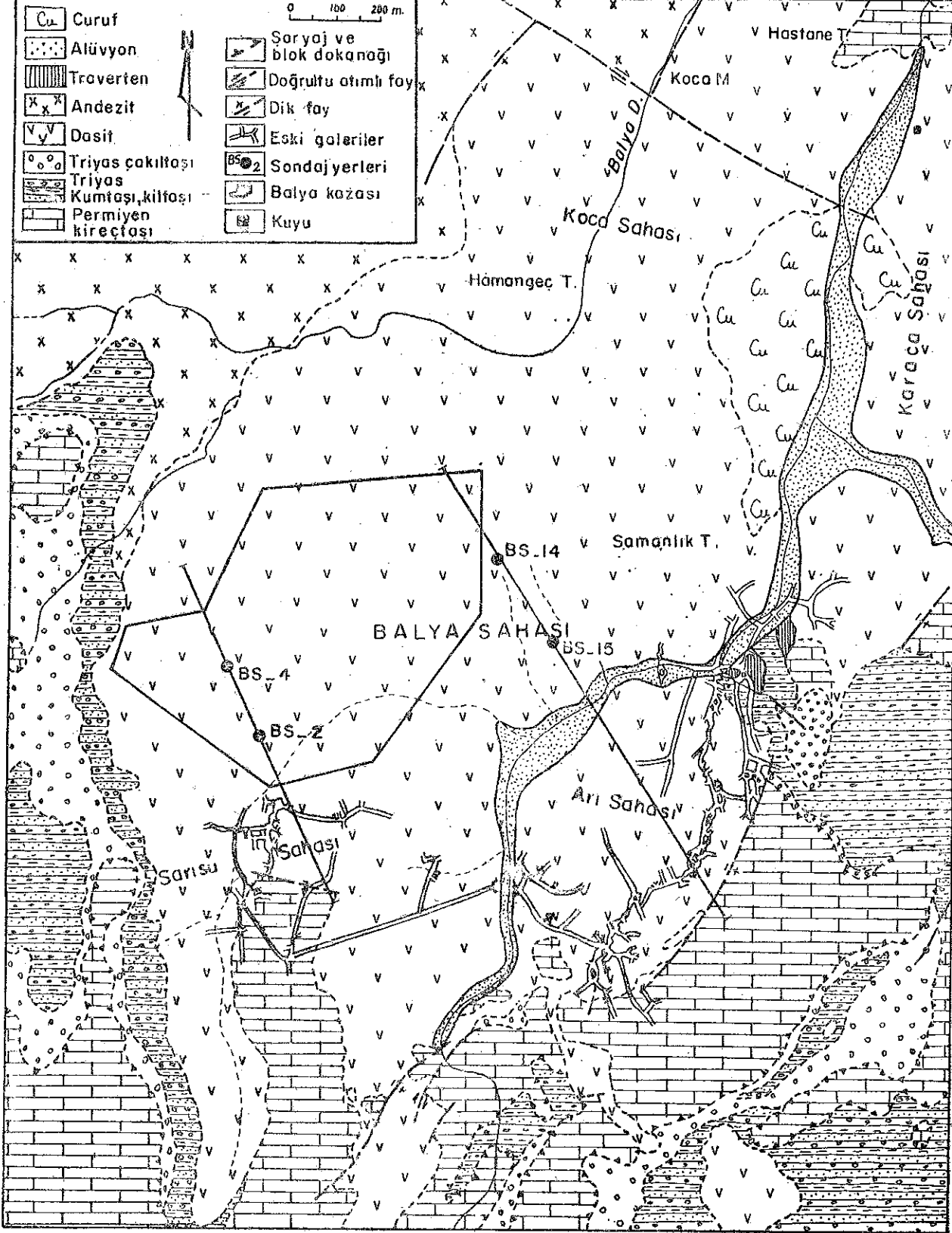
## 1.3. Biga Yarımadası'ndaki Pb-Zn cevherleşmelerinin oluşum koşullarının tayin edilmesinde galenitlerde Sb/Bi oranlarının kullanılması.

Galenit mineralinin yapısına girebilen Bi, Sb ve Ag elementlerinin konsantrasyonları, eser oranda olmalarına rağmen, cevherleşmenin sıcaklık ve basıncı ile yakından ilgilidir. Minerallerdeki eser elementlerin dağılım ve miktarlarının jeotermometre ve jeobarometre olarak kullanılacakları çeşitli yazarlar tarafından ortaya konulmuştur (Chapman ve Stevens, 1933; Friedman, 1949; Holland, 1956; Koroleva, 1965; Barton ve Skinner, 1967; Malakhov, 1968; Bethke ve Barton, 1971; Scot ve Barnes, 1971; Hall ve diğ., 1971; Panfilov, 1972).

Uygulamaya yönelik en ayrıntılı çalışmaları Malakhov (1968) ve Panfilov (1972), çok sayıda ve değişik tip cevherlerden aldıkları galenit örneklerindeki Sb/Bi oranlarını saptayarak gerçekleştirmişlerdir. Birinci çalışmacının elde ettiği grafiklerde esas olarak üç ayrı sıcaklık alanı belirlenmiştir: yüksek sıcaklık (200-300°C), orta sıcaklık (140-220°C) ve düşük sıcaklık (60 - 160°C).

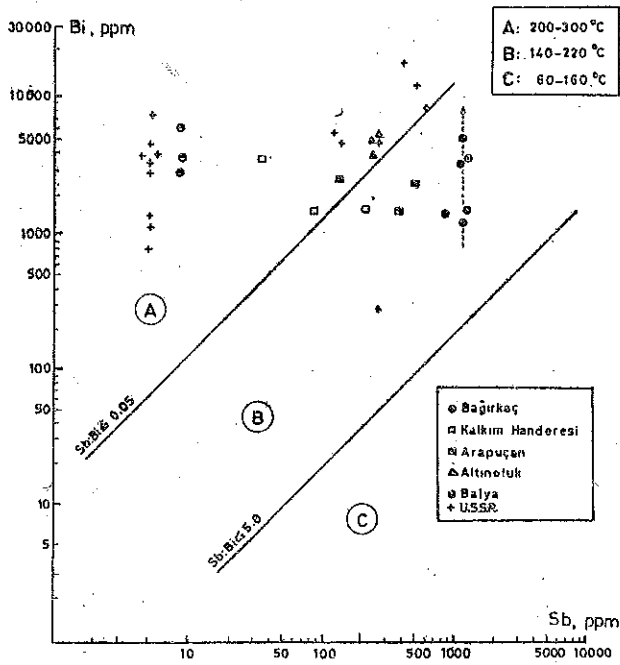
Biga Yarımadası'ndaki en önemli Pb-Zn cevherleşmeleri olan Altınoluk, Kalkım-Handeresi, Bağırkaç ve Arapuçan Dere'den alınan

# BALYA MADEN SAHASININ JEOLJİ HARITASI



Sekil 1:1 - Balya maden sahasının jeoloji haritası (Akyol, 1979 dan alınmıştır).

galenit örneklerinde, oluşum koşullarını tahmin edebilmek için elektron mikroprob ile Bi, Sb ve Ag gibi iz elementlerin analizi yapılmıştır. Korelasyon için aynı çalışma genişletilerek Balya örneklerine de uyuglanmıştır. Sb/Bi oranlarının indeks olarak kullanıldığı bu çalışmada Bağırkaç'daki cevherleşmenin oluşum sıcaklığının en yüksek (200-300°C) Balya'daki cevherleşmenin ise orta sıcaklıkta (140-220°C) bir oluşum olduğu; buna karşın Kalkım - Handeresi, Arapuçan Dere ve Altınoluk'daki cevherleşmelerin oluşum sıcaklıklarını yüksek sıcaklık ile orta sıcaklık arasındaki geçiş zonunda yer aldıkları (Aydın ve Öztunalı, 1981) belirlenmiştir (Şekil 1, 2).



Şekil 1.2. Biga Yarımadası'nda bulunan kurşun-ginco cevherleşmelerinden (Altınoluk, Bağırkaç, K. Handeresi, Arapuçan Dere ve Balya) alınan galenit örneklerinde gerçekleştirilen Bi ve Sb analizlerinin dağılımı görülmektedir.

Balya galenit örneklerinin Bi içerikleri derinlik arttıkça artmaktadır (Malakhov, 1968'den sadeleştirilerek alınmıştır).

Bir cevherleşmenin duraylı koşullar altında meydana gelip gelmediği cevherleşmeye özgü bazı kritik minerallerin varlığı veya yokluğu ile belirlenebilir (Barton ve diğ., 1963). Balya cevherleşmesine bakıldığında galenit ile çeşitli sulfominerallerin bir arada, beraber

bulunmaları primer bir oluşum için duraysızlık koşullarının varlığını akla getirir. Sulfominerallerin meydana gelebilmesi için mineral çözeltilerindeki Bi/Pb veya (Sb, As)/Pb oranlarının yüksek olması gerekir. Balya'da böyle bir durum ancak primer cevherleşmeden sonraki evrelerde gerçekleşmiştir. Galenitin çoğunlukta olduğu bir cevherleşmede  $Bi_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$  ve  $As_2S_3$  minerallerinin bağımsız bireyler halinde bulunması olası değildir. Zira bu basit sülfidlerin PbS ile birleşmesi sonucunda çeşitli sulfomineraller meydana gelir (scherbina, 1976). Halbuki Balya'da aynı sondajda elemental Bi, bizmutin ve Pb-Bi sulfomineralleri ve galenit beraber bulunurlar. Bunun gerçekleşebilmesi için Bi, Sb ve Ag elementlerini içeren mineral çözeltilerinin soğumuş olan ilk cevherleşmenin üzerine gelmiş olması gerekir.

Balya'da farklı cevherleşme evrelerinin bulunduğuna ait bir başka kanıt pirotince zengin bir seviyenin bulunmasıdır. Pirotin çoğunlukla bazik kayalarda, bazende kontak metamorfiklerde ve yüksek ısı (>300°C) hidrotermal damarlarda bulunur (Barton ve diğ., 1963). Balya cevherleşmesi orta derecede (140-220°C) bir sıcaklığa sahiptir. Bu pirotin oluşumu büyük olasılıkla cevherleşme evrelerinden biri sayılan andezitik volkanizma ile ilişkili olmalıdır.

## 2. PB-Bİ SULFOMİNERALLERİ

### 2.1. Bursait, heyrovskiyit ve Pb-Bi-Te sulfominerallerinin bulunuşları ve önceki çalışmalar.

Mineraloji literatürüne kazandırılmış olan bursait ilk defa Bursa Uludağ'daki skarn tipi volfram cevherleşmesinden alınan örneklerde saptanmıştır (Wickerslooth, 1955; Tolun, 1954/55). Bursait, şelit ile beraber bulunan sfalerit ve kalkopirit ile ilişkili olarak gözlenmiştir.

İlk belirlendiği tarihten bugüne kadar geçen zaman içinde bursait mineralinin varlığı henüz tam bir kesinlik kazanmamıştır. Bu mineralin varlığını kaygı ile karşılayanlar (Fleischer, 1956; Klominsky ve diğ., 1971) yanında bunun bir mineral türü olarak sap-

tanabildiğini belirten çalışmalar da var (Nowacki ve Stalder, 1969).

Heyrovskiyit ilk defa Çekoslovakya'nın Hurky kasabasında kuvars damarları içinde, galenit ve kosalit ile beraber bulunmuştur (Klomensky ve diğ., 1971). Balya'dan alınan örneklerde yapılan elektron mikroprob analizleri sonuçlarına dayanarak heyrovskiyit olabileceği ileri sürülen bu mineral üzerindeki ilk çalışma Çağatay ve Aydın (1978) tarafından yapılmıştır. Daha sonra bu mineral bu araştırmanın içeriğinde ayrıntılı olarak ele alınmış ve daha çok sayıda analizler yapılabilmektedir.

Kovenko (1940) Pb-Bi-Te mineralinden "elemental tellür" olarak bahsederken, Gjelsvik (1962) aynı sonucu yinelemiştir. Bu iki çalışmanın yapılmış olduğu tarihlerdeki enstrümental analiz olanakları ile günümüz koşulları arasında oldukça büyük farklar vardır. Bugün bile maden mikroskobu ile bu minerali "bir tellür minerali" olarak adlandırmaktan öteye gidilemez. Mineralin bulunuş şekli ve çok küçük boyutlu oluşu, (20-30 mikron kalınlığında ve birkaç yüz mikron büyüklüğünde) sorunu tipik bir elektron mikroprob uygulaması haline getirir.

Bursait ile heyrovskiyit ve sürekli olarak bu iki mineral içinde ayrışmalar şeklinde görülen Pb-Bi-Te minerali Balya'da BS.15 ve BS.20 nolu sondaj karotlarında gözlenmiştir. PB-Sb/As sulfominerallerinin saptandığı BS.16 nolu sondajda bu mineraller mevcut değildir.

## 2.2. Balya'da saptanan Pb-Bi sulfominerallerinin optik özellikleri.

Balya sondaj karotlarından hazırlanan parlatmalarda yapılan maden mikroskobu incelenmesinde bursait ile heyrovskiyitin genellikle beraber büyüdükleri veya yakın ilişkide oldukları gözlenmiştir. Bu nedenle bu minerallerin optik özelliklerinin beraber ele alınması yararlı olacaktır. Bazen sfalerit ve/veya kalkopirit içinde, bazende bu minerallerin ara ve çatlaklarında bulunurlar. Bursait en fazla 0.5 mm büyüklüğünde, heyrovskiyit ise 1.5 mm'ye kadar ulaşır. Ender olarak her iki mineral ile yakından ilişkili olan çok az miktarda bizmutin mevcuttur. Bursait ve heyrovskiyit çoğunlukla daha önce oluşan sülfürlü mineralleri ornatırlar.

Bursait ve heyrovskiyit minerallerinin kristalografik doğrultuları boyunca ayrışım lamelleri şeklinde gelişen bir de Pb-Bi-Te minerali vardır. Lamellerin kalınlığı yaklaşık olarak 10-20 mikron, uzunlukları ise birkaç yüz mikrona ulaşır.

Bursait ve heyrovskiyit mineralleri üzerinde, Zeiss mikrosertlik cihazı kullanılarak yapılan VHN ölçümlerinde 50 gramlık yük ve 15 saniyelik uygulama süresi kullanılmıştır (Bowie ve Taylor, 1958; Parnamaa, 1963; Bowie, 1967; Galopin ve Henry, 1972). Pb-Bi-Te mineralinin boyutları VHN değerlerinin ölçülebilmesi için çok küçüktür. Bu mineraller ile ilgili optik özellikler aşağıda özetlenmiştir.

Özellik	Bursait	Heyrovskiyit	Pb-Bi-Te min.
Renk	Parlak gri	Gri-beyaz	Sarımsı beyaz
Refleksiyon	Galenit gibi	Galenit gibi	Galenitten yüksek
Birefleksiyon	Yağda belirgin	Yağda belirgin	Orta
Anizotropi	Kuvvetli	Orta	Orta
Dilinim ve ikizlenme	Prizmatik uzanıma paralel	Prizmatik uzanıma paralel, basınç ikiz.	
Sönme	Prizmatik yüzeye paralel	Prizmatik yüzeye paralel	Uzun eksene paralel
VHN <sub>50</sub>	218.2 - 243.8 Kg/mm <sup>2</sup>	161.3 - 240.6 Kg/mm <sup>2</sup>	
Parlatma sert.	>galenit, <sfalerit	>galenit, <sfalerit	<bursait, <heyrovskiyit

## 2.3. BURSAİT

### 2.3.1. Elektron Mikroprob Analizi

Bu çalışmadaki elektron mikroprob analizleri JXA-50A JEOL elektron mikroprob cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazın, her-

biri ikişer kristal içeren üç spektrometresi, 35°lik bir yansıma açısı ve kullanımında çeşitli işlevleri kontrol eden bir küçük bilgisayar vardır. Bilgisayar, kristal değiştirme, spektrometrelerin sürekli veya kademeli taraması, x-ışını ölçümü almak, numune ve nu-

Element	Standart	Spektral çizgi	Kristal ve kanal	Spektrometre konumu ( $\mu$ )
Pb	PbS doğal	Pb L $\alpha$ Pb L $\beta$	LiF (3)	81.70
S	PbS "	S K $\alpha$	PET (2)	172.09
Bi	Bi metalik	Bi L $\alpha$	LiF (3)	79.52
Sb	Sb "	Sb L $\alpha$	PET (2)	110.15
Ag	Ag doğal	Ag L $\alpha$	PET(2)	133.06
As	—	As K $\alpha$	LiF (3)	73.50
Te	—	Te L $\alpha$	PET (2)	105.50

Hızlandırma voltajı: 20 KV  
Prob akımı : ~ 30000 mA

Tablo 2.1. Pb-sulfominerallerinin kantitatif analizinde uygulanan analiz koşulları.

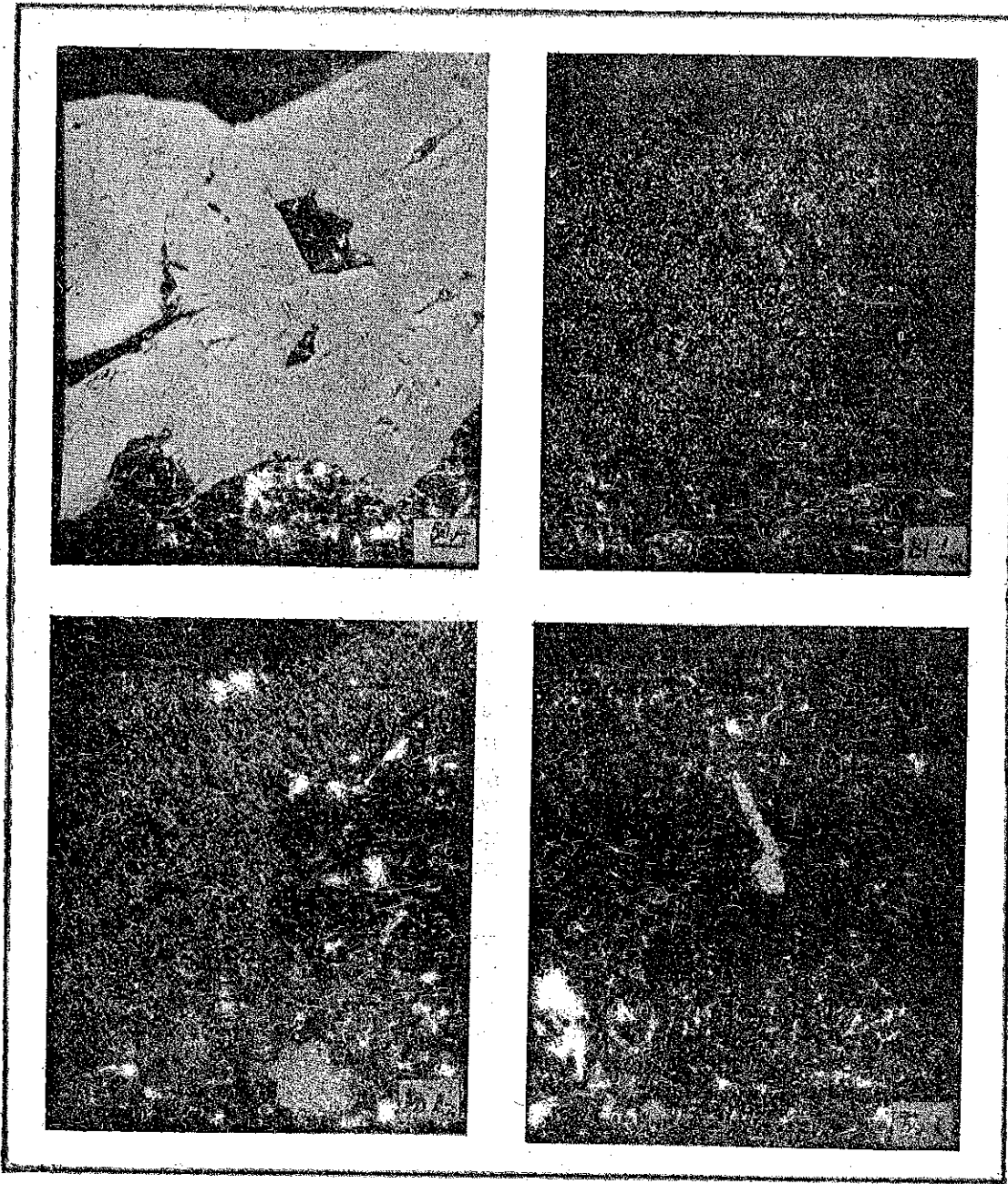
CH(1) A.U.	RAP COUNT	CH(2) A.U.	PET COUNT	CH(3) A.U.	LIF COUNT
6.25	302	2.67	133	1.09 Bi	278
6.42	248	2.75	104	1.15 →	1576
6.46	247	2.78	103	1.18 →	4316
6.79	214	2.89	88	1.21 Pb	214
6.84	213	3.15	62	1.24	215
7.09	159	3.29	65	1.26	220
7.14	139	3.36	59	1.28	209
7.29	137	3.44	57	1.31	247
7.33	124	3.60	35	1.34	230
8.30	69	3.74	31	1.35	304
8.35	67	3.77	30	1.39	152
8.40	58	3.91	17	1.43	142
8.67	63	3.96	11	1.44	165
8.96	48	4.14 Ag	13	1.48	131
9.00	48	4.15 →	21	1.52	104
9.64	27	4.37	12	1.54	132
9.68	35	4.50	8	1.57	118
9.85	32	4.60	14	1.66	89
9.90	35	4.73 Bb	14	1.73	80
10.25	75	5.12 →	531	1.79	75
11.87	9	5.28 Pb	996	1.84	66
		→			
11.92	16	5.37 S	821	1.94	61
		→			
12.31	15	5.41	23	1.99	51
13.98	8	5.67	11	2.10	42
13.98	9	5.72	15	2.16	32
13.98	5	5.84	8	2.29	120
13.98	13	6.07	8	2.35	232*
13.98	9	6.15	8	2.51	18*

Tablo 2.2. Balya bursait mineralinin kantitatif elektron mikroprob analizi.  
Pb, Bi, S ve Ag elementleri algılanmıştır.

mune akımının denetlenmesi gibi işlevleri dışında; alınan ölçümlerin anında veya daha sonra düzeltilmesini çeşitli programların kullanılması ile gerçekleştirir. Cihaz aynı anda üç elementi analiz edebilir. Bilgisayar programları kağıt şerit üzerinde olup, esas olarak kantitatif, kantitatif ve iz element analiz işlevlerini görür. Bu çalışmada kullanılan analiz koşulları Tablo (2.1)'de verilmiştir.

Balya bursait mineralinin kantitatif elektron mikroprob analizi Tablo (2.2) da verilmiştir. Bu mineralin Pb, Bi, S ve Ag elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Ag eser oranda, diğer elementler ise ana oranlarda mevcuttur. Tabloda yapılan incelemede Balya bursait mineralinde, sulfominerallerde sık sık görülen Fe, Cu, Zn, Se veya Te gibi elementlerin eser oranda olsa bile mevcut olmadıkları belirlenmiştir. Minerali oluşturan ana elementlerin karakteristik spektral çizgileri (Pb L $\alpha$ , Bi L $\alpha$ , ve Ag L $\alpha$ ) kullanılarak geri yansıyan elektron ve x-ışını tarama fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 2.1). Bu fotoğraflardan da görüleceği gibi bu elementler oldukça homojen bir dağılım gösterirler, ancak bursaitin kristalografik doğrultuları boyunca bir Pb-Bi-Te mineralinin ayrılımlar şeklinde büyümüş olduğu izlenebilir.

Balya bursait minerali için beş ayrı örnekte yapılan toplam 10 kantitatif analiz sonucu Tablo (2.3) da verilmiştir.



Şekil 2.1. Pb-Bi-Te minerali ayrışım setleri halinde bursait minerali içinde görülmektedir. Ayrışım setleri arasındaki açı yaklaşık olarak 80°'dir ( $\times 1000$ ).

Tablo (2.3)'den de görüldüğü gibi, analiz sonuçları büyük bir değişim aralığı göstermezler. Sonuçlardaki standart sapma değerlerinin küçük oluşu ( $Pb = \pm \%0.48$ ,  $Bi = \pm \%0.19$ ,  $Ag = \pm \%0.04$ ,  $S = \pm \%0.30$ ) bunu kanıtlar niteliktedir.

Sonuçların ortalaması kullanılarak yapılan kristal-kimyasal hesaplamada bu mineralin formülünün  $Pb_{5.40}Bi_{4.00}S_{11.53}$  olduğu sap-

tanmıştır. Ag değerinin çok küçük oluşu nedeniyle, hesaplama katılmamıştır. Elde edilen bu bağıntının bursaitin teorik formülü olan  $Pb_5Bi_4S_{11}$  ile özdeş olabileceği sanılmaktadır.

Pb-Bi sulfominerallerinde S elementinin mineral stokiyometrisi üzerindeki etkisini kaldırmak için Pb/Bi oranının esas alınabileceği ortaya çıkarılmıştır. Bunun için bilinen Pb-Bi



Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ortalama
Pb	46.80	46.35	46.75	47.45	47.27	47.93	46.90	47.65	47.35	46.87	47.13
Bi	36.76	36.40	36.55	36.44	36.25	36.42	36.55	36.79	36.68	36.85	36.57
Ag	0.45	0.42	0.45	0.46	0.47	0.46	0.48	0.46	0.43	0.46	0.45
S	16.24	16.21	15.97	15.86	15.63	15.60	15.88	15.22	15.70	15.70	15.80
Toplam	100.25	99.38	99.72	100.21	99.62	100.41	99.81	100.12	100.36	99.88	99.95

Tablo (2.3); Balya bursait mineralinin kantitatif elektron mikroprob analizleri.

sulfominerallerinin Pb/Bi oranına karşılık S %'delerinin grafikleri çizilerek, doğrusal bir ilişkinin olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.2.). Buna dayanarak S sonuçlarına taklaşik olarak % 2'lik ampirik bir düzeltme uygulanmıştır.

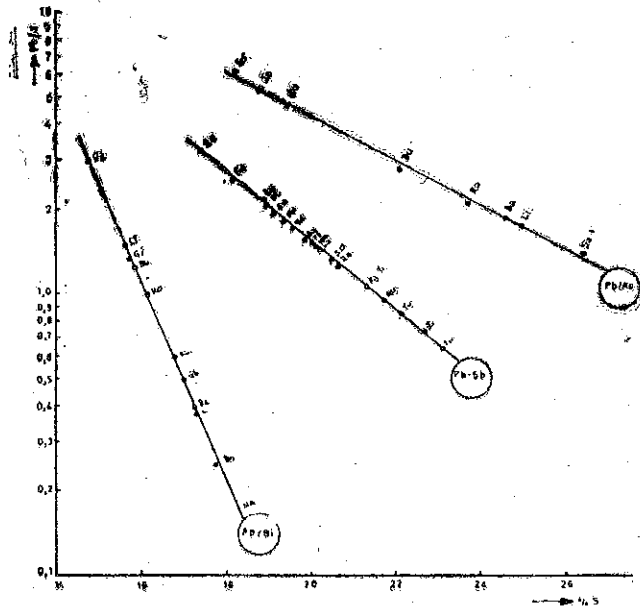
Pb-Bi sulfominerallerinin kantitatif elektron mikroprob analizlerinde içerdikleri yüksek atom numaralı elementlerin (Pb ve Bi) düzeltme faktörlerinin tam olarak bilinmeyişi nedeniyle (Kirianenko ve diğ., 1963; Czamanske ve Hall, 1975) çoğunlukla bu tür analizlerde gerekçeli ampirik düzeltmeler uygulanmaktadır.

### 2.3.2. Balya Bursait Mineralinin Bursa-Uludağ Bursait Minerali ile Karşılaştırılması.

Bursait minerali üzerindeki belirsizlik, daha ziyade konu ile ilgili, çok az çalışmanın yapılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Mineralin kimyasına yönelik çalışmalar oldukça azdır. Bunlardan ilki Tolun (1954/55) yaş kimyasal yöntemle, daha sonra Klominsky ve diğ., (1971) ile Aydın (1979) mineralin elektron mikroprob analizlerini yapmışlardır. Bursa-Uludağ bursait mineralinin elektron mikroprob analizleri bazı farklılıklar dışında birbirine benzerken, yaş kimyasal yöntemle yapılan analiz değerleri ile önemli farklılıklar gösterirler (Tablo 2.4).

Bursait mineralinin içerdiği Fe ve Zn, Ag ile beraber kristal-kimyasal nedenlerden dolayı kristal içinde Pb ile aynı kristalografik konumları alırlar (Nowacki, 1969, 1971). To-

lun'un (1954/55) analizlerindeki yüksek Fe ve Zn değerlerinin, doğru olduğu kabul edilirse, bazı kristal-kimyasal zorlamaların ortaya çıkması kaçınılmazdır. Bu çalışmacının analizlerindeki farklılığın yaş kimyasal analiz için yapılan zenginleştirme sorunundan kaynaklandığı sanılmaktadır.

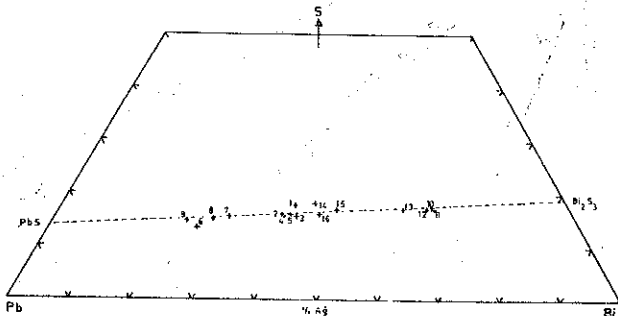


Şekil 2.2. Pb-Bi, Pb-Sb ve Pb-As sulfominerallerinin teorik formülleri kullanılarak her biri için Pb/X oranları (X = Bi, Sb, As) hesaplanmış, bulunan bu değerlerin % S içeriklerine karşı grafikleri çizildiğinde doğrusal bir ilişkinin mevcut olduğu görülmüştür. Bu şekilden de görüldüğü gibi en dar S değişim aralığı Pb-Bi sulfominerallerinde; en geniş S aralığı ise Pb-AS sulfominerallerinde görülmektedir.

Element	Bursa - Uludağ						Balya	Teorik
	Tolun 1954/55	Klominsky ve diğ., 1971		Aydın, 1979			Bu çalışma 10 analiz	Pb <sub>5</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub>
Pb	39.62	45.0	44.6	45.61	46.01	46.84	47.13	46.57
Bi	37.60	38.5	39.3	37.17	35.20	35.96	36.57	37.58
Ag	-	1.0	1.0	0.40	1.03	0.86	0.45	
Zn	3.18	-	-	0.88	0.90	0.62		
Fe	1.98	-	-	0.06	0.04	0.09		
S	17.32	15.9	16.1	15.59	16.03	15.98	15.80	15.85
Toplam	99.70	100.4	101.0	99.71	99.21	100.35	99.95	100.00
Pb/Bi	1.05	1.15		1.28			1.29	1.24

Tablo (2.4); Bursa ve Balya'da bulunan bursait mineralinin üzerinde yapılan çalışmalar.

Analiz sonuçları bursait mineralinin teorik kimyasal bileşimi ile karşılaştırıldığında,



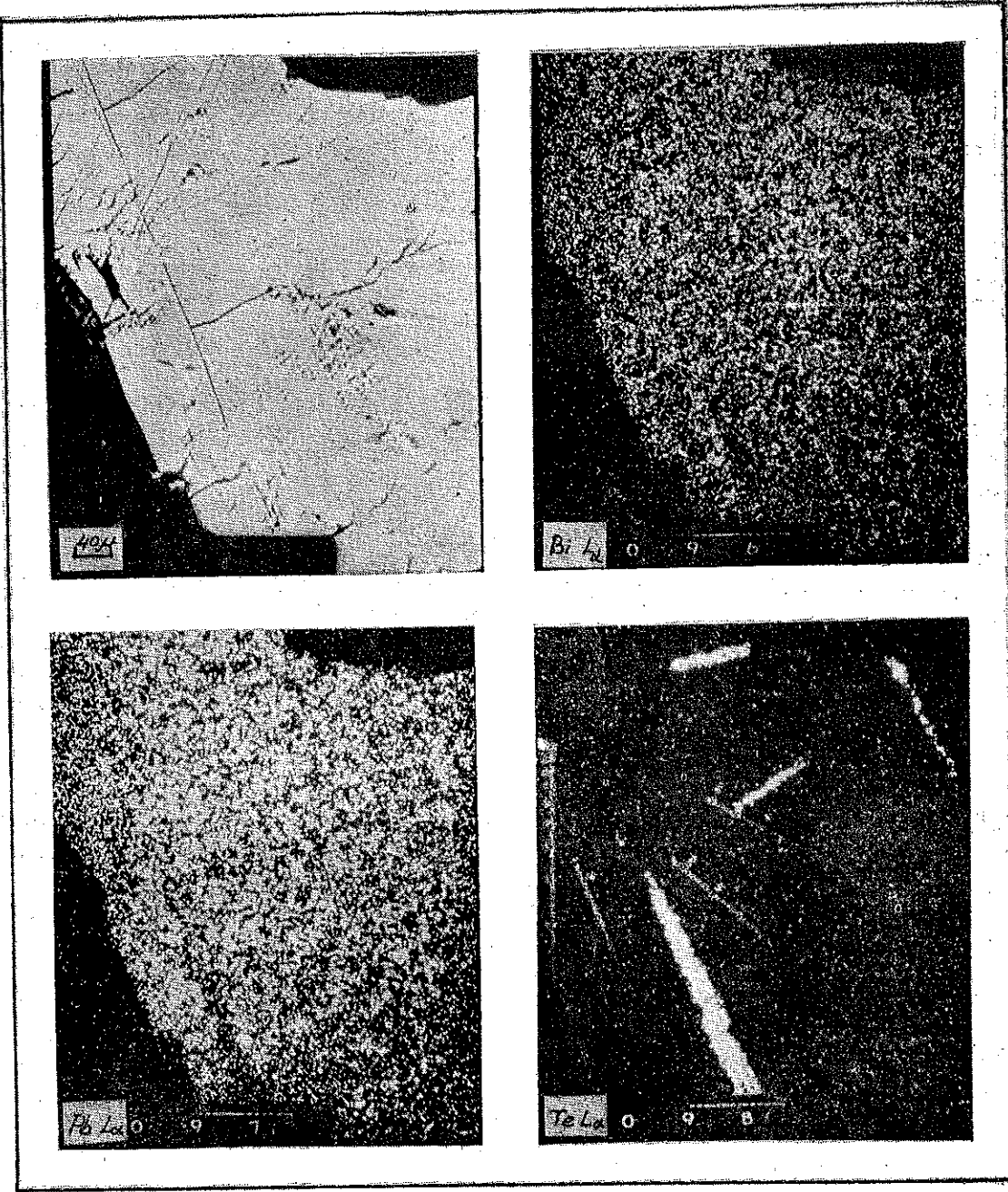
Şekil 2.3. Balya bursait minerali ile yakın ilişkide olan sulfomineraller.

- Bursait : 1 — Tolun (1954/55), 2 — Aydın (1979), 3 — Klominsky ve diğ., 1971, 4 — Bu çalışma (10 analiz ortalaması), 5 — teorik bursait
- Heyrovskiyit : 6 — Bu çalışma (10 analiz ortalaması), 7-8 — Klominsky ve diğ., 1971, 9 — teorik heyrovskiyit
- Pb-Bi-Te Minerali: 10 — Bu çalışma (5 analiz ortalaması), 11 — teorik çivitait, 12 — teorik rezbanyit, 13 — teorik galenobizmutin
- Kozalit-Bursa : 14 — Kumbasar ve Ateşok (1979), 15 — Klominsky ve diğ., 1971, 16 — teorik kozalit

elektron mikroprob ile yapılan analizlerin, çok küçük farklarla doğru olduğu görülür. Analizlerin Pb/Bi oranları 1.05 - 1.28 arasında değişirken, teorik Pb/Bi oranına (=1.24) en yakın olan değer (=1.28), yazarın bursait üzerinde yaptığı analizlerden gelmektedir. Buna karşın, Klominsky ve diğ., (1971) analizlerindeki Pb/Bi oranı (=1.15) düşük olmakla beraber, Tolun'un (1954/55) sonuçlarındaki aynı oran (1.05) teorik değerden oldukça uzaktır.

Balya'dan alınan örneklerde belirlenen Pb-Bi sulfominerallerinden biri olan bursait, ilk defa olarak, bu mineralin ilk bulunduğu yerin (Bursa-Uludağ) dışında bulunmuş olmaktadır. Ancak, her iki lokalite de aynı metalojenik zon içinde bulunmaktadır. Dolayısıyla, benzer grup minerallerin aynı zon içinde bulunabilme olasılığı vardır. Böyle bir olasılıktan bahsederken bu zon içindeki cevher oluşma koşullarının bazı ortak noktalarının olabileceği varsayılmaktadır. Bu konuya daha sonra değinilecektir.

Bursait ile ilgili analiz sonuçları ve yakın ilişkide olan diğer sulfomineraller bir üçgen diyagramda çizilmişlerdir (Şekil 2.3). % ağır-



Şekil 2.4. Balya sondaj örneklerinde rastlanan heyrovskiyit mineralinin geri yansıyan elektron ile Pb La, Bi La ve Te La çizgileri kullanılarak alınan x-ışını görüntüleri.

İlk cinsinden alınan değerlerin  $PbS \cdot B_2S_3$  çizgisi etrafında toplandıkları görülmektedir. Balya örneklerinde saptanan heyrovskiyit, bursait ve Pb-Bi-Te minerali artan şekilde Bi içeriğine sahiptirler.

Bursa-Uludağ skarn cevherleşmesinde bursait ile aynı parajenezde olan kozalit Klo-

Heyrovskiyit mineralinin içinde ayrışım şeklinde büyüyen Pb-Bi-Te mineralinin boyu  $150\mu$ , kalınlığı ise  $20\mu$  kadardır. (x300).

minsky ve diğ., (1971) ile Kumbasar ve Ateşok (1979) tarafından saptanmıştır. Bursait, heyrovskiyit ve kozalit minerallerinin analizleri aynı minerallerin teorik kompozisyonları ile; Pb-Bi-Te mineralinin analizi ise en yakın kompozisyondaki sulfominerallerle (Çivitalt, rezbanyit ve galenobizmutit) karşılaştırılmış-

Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ortalama
Pb	62.53	62.55	62.32	62.56	62.61	62.66	62.18	64.56	62.45	61.99	62.44
Bi	23.83	23.64	24.02	24.15	23.92	24.12	23.25	23.46	23.85	24.03	23.83
Ag	0.41	0.43	0.43	0.44	0.41	0.40	0.42	0.44	0.38	0.43	0.42
S	15.09	14.85	14.98	15.05	14.71	15.01	14.51	14.78	15.16	14.96	14.91
Toplam	101.86	101.47	101.75	102.20	101.65	102.19	100.36	103.24	101.84	101.41	101.60

Tablo 2.5. Balya heyrovskiyit mineralinin kantitatif elektron mikroproblemler analizleri.

tır. Şekil (2.3)'daki noktaların PbS - Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> çizgisi etrafındaki dağılımları, ya analizlerdeki farklılıklardan veya bu minerallerin herbirinin birer katı çözelti oluşturduğunun belirtisi olabilir. Birinci nedenin geçerliliği her analizde söz konusu olabilir, ancak ikinci nedenin, yani bu tür minerallerin birer katı çözelti oluşturabilmeleri de aynı derecede geçerlidir (Nedachi ve diğ., 1973).

## 2.4. HEYROVSKYİT

### 2.4.1. Elektron Mikroprob Analizi

Heyrovskiyit mineralinin Pb, Bi ve S, eser element olarak da Ag ile Sb içerdiği belirlenmiştir. Bursait mineralinde olduğu gibi Fe, Cu, Zn, Te veya Se gibi elementler heyrovskiyit içinde de mevcut değildir. Aradaki tek fark-

lık heyrovskiyitin eser oranda Sb içermesidir.

Heyrovskiyit içinde, bursait mineralinde olduğu gibi, kristalografik doğrultular boyunca, ayrışımalar şeklinde Pb-Bi-Te mineral lamelleri mevcuttur (Şekil 2.4).

Analiz toplamlarının genellikle yüksek olup % 1.8'e yaklaşan bir sapma gösterirler Tablo (2.5). Analizlerin standart sapma değerleri oldukça düşüktür (Pb = ± % 0.21, Bi = ± % 0.29, S = ± % 0.20, Ag = ± % 0.04).

Bursaitin analizlerine uygulandığı gibi Pb/Bi oranı esas alınabileceğinden sulfomineraller için ortaya çıkarılan doğrusal ilişki dik-kate alınarak, heyrovskiyit analizlerindeki S değerlerine benzer nitelikte bir ampirik düzeltmenin (yaklaşık olarak % 2) uygulanması doğru bulunmuştur.

Element	Balya	Çekoslovakya-Hurky					Teorik Pb <sub>6</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub>
	Bu çalışma 10 analiz	Klominsky ve diğ., 1971					
Pb	62.44	53.6	54.7	58.6	58.0	57.4	63.83
Bi	23.83	28.3	27.7	24.9	26.3	25.9	21.44
Ag	0.42	2.5	2.5	1.1	1.1	1.1	
S	14.91	15.2	15.2	15.0	15.2	15.0	14.73
Toplam	101.60	99.7	100.1	99.7	100.7	99.5	100.00
Pb/Bi	2.62	1.93		2.26			2.98

Tablo (2.6); Balya'da saptanan heyrovskiyit ile Çekoslovakya-Hurky'de bulunan aynı mineralin analizlerinin karşılaştırılması.

CH(1) A.U.	RAP COUNT	CH(2) A.U.	PET COUNT	CH(3) A.U.	LIF COUNT
6.25	113	2.67	64	1.09	114
6.42	94	2.75	68	1.15	780 Bi
6.46	109	2.78	60	1.18	510 Pb
6.79	83	2.89	54	1.21	99
6.84	65	3.15	41	1.24	102
7.09	73	3.29	72.1880	1.26	105
7.14	70	3.36	40	1.28	104
7.29	55	3.44	45	1.31	104
7.33	53	3.60	17	1.34	102
8.30	30	3.74	21	1.35	100
8.35	34	3.77	26	1.39	75
8.40	29	3.91	8	1.43	72
8.67	29	3.96	11	1.44	65
8.96	24	4.14	5	1.48	57
9.00	23	4.15	5	1.52	54
9.64	23	4.37	9	1.54	64
9.68	13	4.50	6	1.57	64
9.85	57	4.60	9	1.66	46
9.90	25	4.73	7	1.73	49
10.25	48	5.12	Bi 485	1.79	47
11.87	7	5.28	Pb 234	1.84	33
11.92	5	5.37	S 524	1.94	28
12.31	10	5.70	8	1.99	24
13.98	3	5.67	3	2.10	20
13.98	2	5.72	4	2.16	19
13.98	5	5.84	4	2.29	48
13.98	3	6.07	3	2.35	27
13.98	6	6.15	13	2.51	12

Tablo 2.7. Bursait ve heyrovskiyit ile yakın ilişkide bulunan Pb-Bi-Te mineralinin kalitatif elektron mikroprob analizi.  
Pb, Bi, Te ve S elementleri algılanmıştır.

Bu şekilde düzeltilen sonuçların ortalaması kullanılarak yapılan kristal-kimyasal hesaplamada Balya heyrovskiyit mineralinin formülü  $Pb_{5.46}Bi_{2.00}S_{8.54}$  olarak bulunmuştur. Bu formül heyrovskiyitin teorik formülü olan  $Pb_6Bi_2S_9$  ile çok yakın benzerlik göstermektedir (Ramdohr, 1975).

Balya'da saptanan heyrovskiyit ile Çekoslovakya-Hurky'de ilk defa bulunan heyrovskiyitin analizleri arasında yakın ilişki olmasına karşın bazı farklılıkları da vardır (Tablo 2.6).

Klominsky ve diğ.'nin (1971) analizleri bir yandan kendi aralarında, diğer yandan, Balya heyrovskiyitinin analiz sonuçları ile de farklılık gösterirler. Yazarlar sonuçların kendi aralarında farklılık göstermelerini bazı örneklerde heyrovskiyitin kozalitten sonra psodomorflaşmasına bağlarken, bunun sistemin genel kimyasını etkilemediğini ileri sürerler. Sistemin genel kimyasında bir değişiklik olmasaydı, en azından farklı analiz koşulları uygulanmamışsa, Pb/Bi oranlarının o kadar düşük ve değişken olmaması gerekirdi (1.93 ve 2.26). Buna karşın Balya heyrovskiyitinin Pb/Bi oranı (=2.62), teorik Pb/Bi oranına (=2.98) daha yakındır (Tablo 2.6).

## 2.5. Pb-Bi-Te SULFOMİNERALİ

### 2.5.1. Elektron Mikroprob Analizi

Te-mineralinin kalitatif analizi sonucunda Pb, Bi, Te ve S elementlerinden oluştuğu saptanmıştır (Tablo 2.7). Tabloda eser oranında Cr gözüküyorsa da bunun parlatma sırasındaki kontaminasyondan ileri geldiği sanılmaktadır. Te ve S elementleri ile kolayca izomorf ilişki sürdürebilen Se elementi ise mevcut değildir.

Te elementi için standart örnek olmadığından bu elementin konsantrasyonu fark-

Element	1	2	3	4	5	Ortalama
Pb	23.41	22.70	22.17	22.35	22.58	22.64
Bi	59.76	62.65	59.06	58.57	60.67	59.94
S	5.64	5.97	6.30	7.16	7.12	6.44
Te	11.19	9.68	12.47	11.92	9.63	10.98
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Tablo (2.8); Balya örneklerinde rastlanan Te-mineralinin kantitatif elektron mikroprob analizleri.

tan hesaplanmıştır. Te-minerali için toplam olarak 5 noktada analiz yapılabilmektedir (Tablo 2.8).

Tablo 2.8. Balya örneklerinde rastlanan Te-mineralinin kan-

Analizlerin ortalamalarının kullanılmasıyla yapılan kristal-kimyasal hesaplamada bu mineralin formülünün  $Pb_{1,22} Bi_{3,22} S_{2,22} Te_{1,00}$  olduğu saptanmıştır. Sadeleştirilecek olursa bu formül  $PbBi_3S_2Te$  veya  $PbBi_3(S, Te)_3$  şeklinde yazılabilir.

Yukarıda bulunan formülde elektron dengelemesi yapılacak olursa Te elementinin buradaki değerliliğinin (-7) olduğu görülür. Bu elementin değerliliği çeşitli minerallerde farklıdır, örneğin -1, -2, -3 ve -7 olabilir.

### 2.5.2. Te-mineralinin Diğer Minerallerle Olan İlişkisi

Balya örneklerinde saptanan Te-minerali bilinen tellüritlere göre büyük farklılıklar gösterir (Ramdohr, 1969; Uytendogaardt ve Burke 1971; Sarkar, 1969). Bu mineral bünyesinde yaklaşık olarak % 23 Pb ve % 60 Bi içerdiği için bir Pb-Bi sulfominerali olarak mı, yoksa % 11 kadar Te içeriğine bakılırsa, bir tellürit olarak mı kabul edilmelidir?

Kristal-kimyasal formülü  $Pb Bi_3 Te S_2$  olarak hesaplanan bu mineral bilinen tellüritlerle karşılaştırıldığında yüksek orandaki Pb

içeriği nedeniyle bir tellürit olamayacağı görülür. Örneğin tetradimit ( $Bi_2Te_2S$ ) tellürbismutit ( $Bi_2Te_3$ ), grunlingit ( $Bi_4TeS_3$ ), jozeit [ $Bi_4(Te,S)_3$ ], ikunolit [ $Bi_4(S,Se)_3$ ], piksenit (=verlit) ( $Bi_3Te_2$ ) ve hedleyit ( $Bi_7Te_3$ ). Görüldüğü gibi bunların hiç birinde Pb mevcut değildir. Ayrıca Bi elementinin bir kısmının yerine Pb elementinin girmesi olasılığı, bir başka deyişle  $Pb \rightleftharpoons Bi$  izomorf ilişkisinin gelişmiş olması, bilinen kurallar dışında kaldığı için, olası değildir. Bu nedenle Balya örneklerinde saptanan Te-minerali bir tellürit çeşiti olarak kabul edilemez.

Te-mineralinin Pb-Bi sulfomineral grubunun Te içeren bir türü olması daha büyük bir olasılıktır. Pb-Bi sulfominerallerinde ve genel olarak  $Te \rightleftharpoons S$  izomorf ilişkisi yaygındır. Kristal-kimyasal olarak Te ile S elementlerinin periyodik tabloda aynı grupta olmaları nedeniyle bunun gerçekleşmesi çok kolaydır. Balya Te-mineralinin, içinde bulunduğu sulfominerallerle (bursait ve heyrovskyit) olan ilişkisine (tipik eksolüsyon) ve Pb/Bi oranına bakıldığında bunun Te içeren bir Pb-Bi sulfominerali olabileceği savı kuvvet kazanmış olur (Tablo 2.9).

Şimdiye kadar saptanan Pb-Bi sulfominerallerinde yapılan bir çalışma ile Pb/Bi oranları ile S yüzdeleri arasında doğrusal bir ilişkinin varlığı ortaya konulmuştur. Buna göre Balya örneklerindeki Te içeren mineral çivi-

Element	Bu çalışma $PbBi_3TeS_2$	Çivitait $Pb_3Bi_8S_{15}$	Rezbanyit $Pb_4Bi_{10}S_{19}$	Galenobismutit $PbBi_2S_4$
Pb	22.64	22.40	23.49	27.50
Bi	59.94	60.26	59.24	55.48
Te	10.98			
S	6.44	17.34	17.27	17.02
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00
Pb/Bi	0.38	0.37	0.40	0.50

Tablo (2.9); Balya Te-mineralinin diğer minerallerle olan ilişkisi,

tait, rezbanyit ve galenobizmutit ile karşılaştırılabilir. Böyle bir karşılaştırma yapılırken mineraldeki  $S+Te=17.42$  toplamı dikkate alınmıştır (Şekil 2.3).

Bu mineral üzerinde daha ayrıntılı bir çalışma yapılmadıkça, özellikle x-ışını kırınım analizi ile tamamlanan, kesin olarak tanımlanması olanaksızdır. Yukarıdaki irdelemelerden bu mineral fazının büyük olasılıkla Te-çivitait veya Te-rezbanyit; daha zayıf bir olasılıkla Te-galenobizmutit olabileceği sonucuna varılmaktadır.

### 3. Pb-Sb/As SULFOMİNERALLERİ

#### 3.1. Balya Pb-Sb/As Sulfominerallerin bulunuşu.

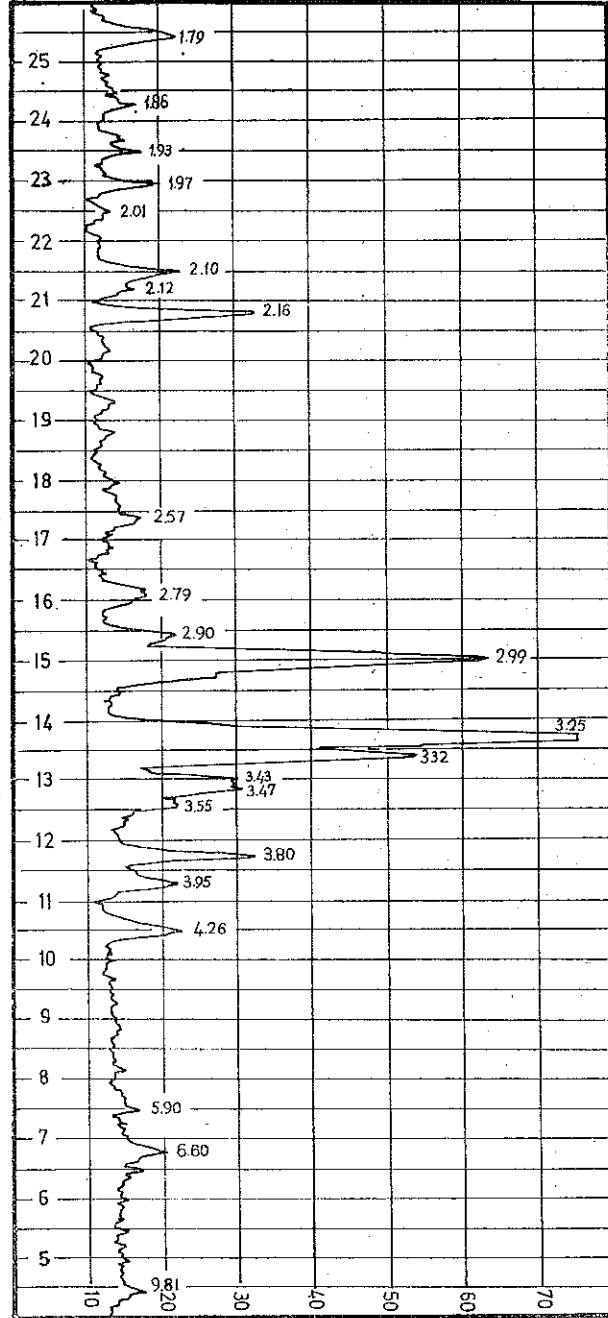
Balya sondaj karotlarından hazırlanan parlatma örneklerinde yapılan maden mikroskobu çalışmaları sonucunda Pb-Bi sulfominerallerinden başka, ayrıca üç farklı Pb-Sb/As sulfomineralinin mevcut olduğu gözlenmiştir.

BS.15 ve BS.20 no.lu sondajların çeşitli seviyelerinden hazırlanan parlatmaların bazılarında Pb-Bi ve Pb-Sb/As sulfomineral bireyleri beraber görülmelerine karşın; BS.16 no.lu sondajın örneklenen kısmında sadece Pb-Sb/As sulfominerallerine rastlanmıştır. Pb-Sb/As sulfomineralleri, diğer sulfomineral bireyleri gibi, bazen daha önce kristalize olan mineralleri, örneğin, pirit, galenit, kalkopirit ve sfaleriti ornatan faz olarak, bazen de çatlak ve boşluklarda karbonatlı matrika içinde gözlenmişlerdir. Ayrıca çamurtaşı seviyeleri arasında monomineralik bantlar şeklinde de görülürler.

Pb-Sb/As sulfomineralleri üzerindeki çalışmalar maden mikroskobu ile başlayarak, x-ışını kırınım ve elektron mikroprob analizleri ile sonuçlandırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda özellikle bantlar halinde gelişen jeokronit ile öz şekilli veya öz şekilsiz büyüyen plajionit ve tvinnit-guetardit gibi mineraller saptanabilmiştir. Bu minerallerden sadece jeokronit daha önce Balya örneklerinde belirlenmiştir (Gjelsvik, 1962).

Elektron mikroprob verilerine dayanarak, bu minerallerde, en geniş anlamda  $Sb \rightleftharpoons As$

izomorf ilişkisinin mevcut olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu minerallerden bahsederken Pb-Sb yerine Pb-Sb/As sulfomineralleri olarak bahsetmenin daha doğru olacağı inanılmaktadır. Aşağıda bu minerallere ait ayrıntılı tanım ve bulgular sunulmuştur.



Şekil 3.1. Balya sondaj karotlarında saptanan Pb-Sb/As sulfominerallerinin x-ışını röntgen difraksiyon diyagramı.

Bazı yansımaların çakışmasına rağmen plajionit ve tvinnit mineralleri tanımlanabilmektedir.

### 3.2. Balyada saptanan Pb-Sb/As sulfominerallerinin optik özellikleri

Sondaj karotlarında hazırlanan parlatmalarda Pb-Bi sulfomineralleri ile beraber, aralarında geniş izomorf ilişki gösteren plajionit, tvinnit ve jeokronit olduğu belirlenen üç farklı Pb-Sb/As sulfominerali saptanmıştır. Bu mineral fazları çoğunlukla ikincil oluşumlu kalsit damarları içinde, sfalerit ve veya kalkopirit ile beraber, bazende bantlar şeklinde gelişmişlerdir. Pb-Sb/As mineral fazları genellikle galeniti, bazende diğer sülfürlü mineralleri ornatırlar.

Plajionit ince prizmatik levhalar veya boyutları 1-1,5 mm ye varan agregatlar şeklinde bulunurlar. Refleksiyonu galenite benzer, ancak yeşilimsi bir ton ile farklılık gösterir, kuvvetli anizotropisi ile ayırt edilir. Mineralin uzun eksene paralel olan dilinimi ve buna eğik olan bir sönmesi vardır. Plajionitin en tipik özelliği agregat durumunda olduğu zaman yüzeyinin çok sayıda, bir kaç mikron çapında, yuvarlak siyah lekeler içermesidir. Bu mineralin  $VHN_{50}$  değeri 114.2 - 129.1  $kg/mm^2$  olarak ölçülmüştür.

Tvinnit genellikle plajionit agregatlarının etrafında ışınal çubukçuklar şeklinde gelişmiştir. Parlak grimsi-beyaz rengi, belirgin birefleksiyonu ve prizmatik uzanıma paralel polisentetik ikizlenmesi vardır. Kristallerin kalınlığı 5 - 30 mikron arasında değişirken, uzunlukları birkaç yüz mikrona varır. Kuvvetli anizotropisi ve eğik sönmesi vardır. Dilinimi uzun eksene paraleldir. Tvinnit mineralinin  $VHN_{50}$  değeri 142.6 - 161.0  $kg/mm^2$  arasında değişir.

Jeokronit çamurtaşı seviyeleri arasında, birkaç mm kalınlıkta, bantlar şeklinde bulunabildiği gibi, daha önceki sülfür minerallerini, özellikle kalkopiriti ornattığı da görülür. Kalkopiriti ornattığı durumlarda kristallerin şekli baklava dilinimini andırır. Jeokronit yeşilimsi tonu olan parlak beyaz bir renk gösterir. Refleksiyonu oldukça yüksektir. Zayıf bir dilinimi ve belirgin bir ikizlenmesi vardır. Anizotropi ve birefleksiyon yağ ortamında daha açık görülebilir. Bu mineralin  $VHN_{50}$  değerleri 150.2 - 183.7  $kg/mm^2$  arasında değişir.

### 3.3. PLAJİONİT

#### 3.3.1. X-ışını Kırınım (Röntgen Difraktometre) Çalışmaları

Balya örneklerinde Pb-Sb/As sulfominerallerinin dağılımı Pb-Bi sulfominerallerine oranla daha fazla olduğu için x-ışını kırınım çalışmalarına teşebbüs edilmiştir. Pb-Sb/As sulfominerallerinin x-ışını kırınım çalışmaları Philips difraktometresinde Cu  $K\alpha$  radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Minerallerin tane büyüklüklerinin çok küçük oluşu nedeniyle zenginleştirme işlemi oldukça güçtür.

Alınan difraktogramdaki yansımaların A.S.T.M. kartlarındaki değerlerle karşılaştırılması sonucunda, plajionit ve büyük olasılıkla tvinnit (veya güetardit) gibi iki mineralin varlığı ortaya konulmuştur. Difraktogramların (Şekil 3.1), değerlendirilmesi yapılırken  $\mp 0.02$  Å kadar ayırma gücünden doğan bir hata göz önünde bulundurulmuştur. A.S.T.M. No; 7-374'deki değerler daha ziyade düşük Bragg açılarındaki yansımalarda diğer yandan A.S.T.M. No; 7-414'deki değerler yüksek Bragg açılı yansımalarda Balya'daki örneklerle uyumluluk gösterirler.

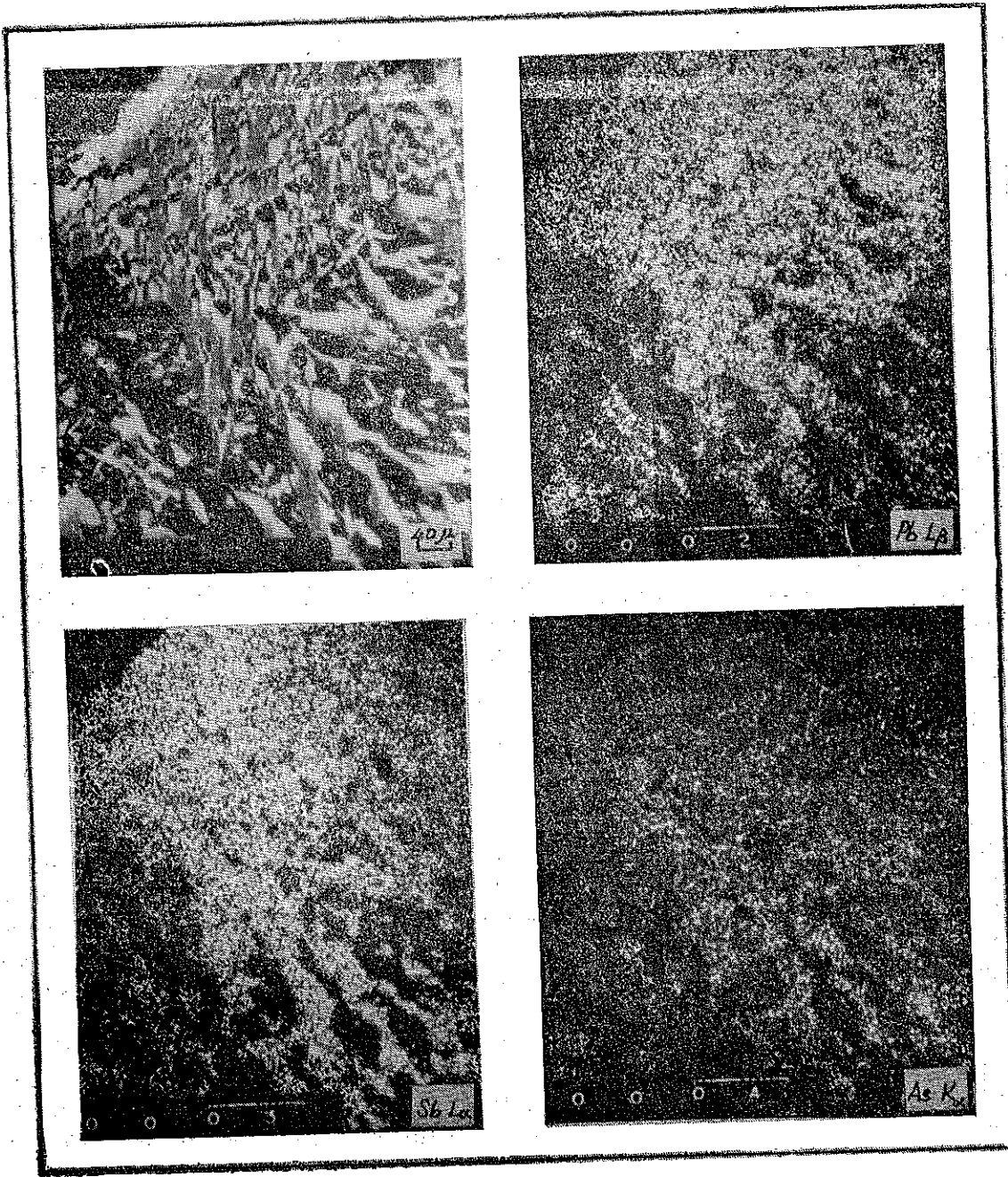
x-ışını kırınım çalışmalarında sulfominerallerin yansımalarının çoğunlukla birbirini kamufle ettikleri veya çakıştıkları çok yaygındır. Çakışma nedeniyle yansımalar genellikle difüz bir görünüm alırlar (Kodera ve diğ., 1970; Jambor, 1967a). Balya plajionit mineralinin bazı yansımalarının galenit ve diğer sulfominerallerle çakışması sözkonusudur.

#### 3.3.2. Elektron Mikroprob Analizleri

Bilgisayar programının kullanılmasıyla gerçekleştirilen plajionit mineralinin kalitatif elektron mikroprob analizinde bu mineralin Pb, Sb, As ve S elementlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu elementlerin spektral çizgileri kullanılarak geri yansıyan elektron ve x-ışını tarama fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 3.2).

Pb-Sb/As sulfominerallerinin kantitatif elektron mikroprob analizleri Pb-Bi sulfominerallerine oranla spektral çizgilerin çakışma-





Şekil 3.2. Plajionit mineralinin (masif agregat) geri yansıyan elektron ve x ışını tarama görüntüleri. Plajionit ile beraber görülen iğnecikler şeklindeki mine-

ral tvinnit'dir. İğneciklerin kalınlığı: 5-10 $\mu$  arasında değişir (x500).

sı nedeniyle daha güçtür. Kullanılan Pb L $\beta$  ve As K $\alpha$  çizgilerinin x-ışını şiddetleri düşük olduğundan pik/geri fon oranı oldukça düşük olacaktır; bu durum ise kantitatif analiz için arzulanmayan bir sonuçtur. Kantitatif analiz sonuçları bahsedilen bu değişikliğin dışında Tablo (2.1)'deki gibidir.

As elementinin konsantrasyonu farktan hesaplandığı için analizlerin toplamları hakkında herhangi bir şey söylemek olanaksızdır. Pb analizlerinde pik/gerifon oranının düşük olmasına karşın değerlerdeki standart sapmanın ( $\pm$  %0.55) küçük olduğu görülür. Bu elementin konsantrasyonunun oldukça düşük ol-

Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Orta- lama
Pb	40.80	39.75	40.03	38.78	39.48	39.56	40.18	40.50	39.85	40.20	39.95
Sb	24.52	23.44	23.00	25.61	24.14	25.30	24.45	24.80	25.73	23.85	24.48
As	11.76	13.19	14.24	12.14	12.17	12.24	11.87	11.25	11.22	13.00	12.31
S	23.22	23.62	22.73	23.47	23.85	22.90	23.50	23.45	23.20	22.95	23.29
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Tablo (3.1); Balya sondaj karotlarında saptanan plajionit mineralinin analiz sonuçları.

ması düşük pik/geri fon oranından etkilenmediğini göstermektedir. Buna karşın Sb ve As elementlerindeki standart sapma değerleri yaklaşık olarak  $\pm$  %1 kadardır.

Tablo (3.1)'deki ortalama değerlerin kullanılmasıyla yapılan kristalkimyasal hesaplamada Balya plajionit mineralinin formülü  $Pb_{4.90}Sb_{5.15}As_{4.12}S_{17.00}$  şeklinde yazılabilir. Bu ise plajionitin kuramsal formülü olan  $Pb_5(Sb, As)_6S_{17}$  ile çok yakın uyumluluk gösterir (Jambor, 1969; Garwin, 1973).

Balya plajionit mineralinde SB:As oranı 2:1 kadardır. Bu değer  $Sb \leftrightarrow As$  izomorf değişimin bu parajenezde ne kadar etkin olduğunu gösterir. Sb ve As elementlerinin izomorf değişim sınırı Pb-Sb/As sulfominerallerinde daha da yüksek değerlere, örneğin 1:1, varabilir (Ramdohr, 1969; Craig, 1969; Craig ve Chang, 1972).

Balya plajionit mineralinin Pb/(Sb+As) oranı 1.09'dur. Bu değer kuramsal plajionit için 1.06'dır.

Balya'daki plajionitin x-ışını kırınım (Röntgen difraksiyon) ile elde edilen d-değerleri ile bu minerali kuşku götürmeyen bir şekilde tanımlayabilmiş olduğumuzdan çeşitli Pb-Sb/As sulfominerallerinin kompozisyonu ile karşılaştırılmaya gereksinim kalmamaktadır.

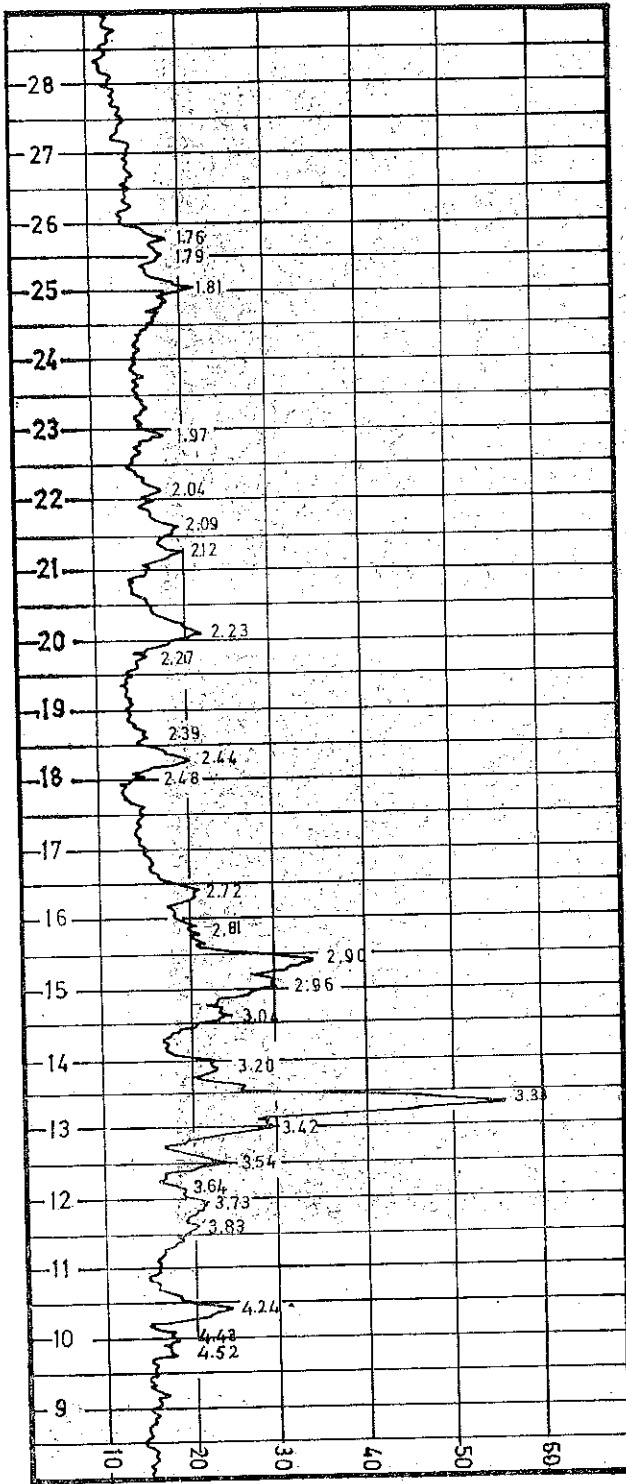
### 3.4. TVİNNİT

#### 3.4.1. X-ışını Kırınım (Röntgen Difraktometre) Çalışması

Alınan x-ışını difraktogramında (Şekil, 3.1) tvinnit ile plajionit minerallerinin yansımalarının bir kısmının yüksek Bragg açılarında çakıştıkları görülebilir. Bu çakışmadan başka, guetardit ile tvinnitin d-değerleri arasındaki yakın ilişki nedeniyle, yansımadaki çakışma bir başka boyut ve karmaşıklık kazanır. Bu nedenlerle sadece x-ışını kırınım çalışmaları ile Pb-sulfominerallerinin kesinlikle tanımlanması olanaksız olmaktadır. Sorun, bu tür çalışmalar ile kantitatif elektron

Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ortalama
Pb	37.32	37.45	39.95	41.13	38.96	38.50	37.60	37.85	39.03	37.25	38.50
Sb	23.38	25.01	21.57	21.70	22.91	21.84	22.35	23.44	22.74	21.36	22.63
As	16.58	13.91	14.93	15.75	15.30	16.21	16.39	15.53	15.77	18.61	15.90
S	22.72	23.63	23.55	21.42	22.83	23.45	23.66	23.18	22.46	22.78	22.97
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Tablo (3.2); Balya sondaj karotlarında saptanan tvinnit mineralinin analiz sonuçları.



Şekil 3.3. Balya'da saptanan jeconit mineralinin x ışını röntgen difraksiyon diyagramı.

mikroprob analizleri beraber değerlendirildiği takdirde ancak çözüme kavuşturulabilir (Uytenbogaardt ve Burke, 1971).

Tvinnit ve guetardit mineralleri arasında ki bu tür bir transformasyonun nedeni bunların birim hücre parametrelerinin birbirine çok yakın olmasından ileri gelmektedir. Aşağıdaki değerlerden de görüleceği gibi her iki mineralin a ve b parametreleri tam bir benzerlik gösterirken, guetarditin c parametresi tvinnitin c parametresinin yaklaşık olarak iki katıdır :

<i>Tvinnit</i>	<i>Guetardit</i>
a = 19.6 Å	a = 20.0 Å
b = 7.99 Å	b = 7.94 Å
c = 4.30 Å	c = 8.72 Å

Guetardit mineralinin basitleştirilmiş formülü olan  $Pb(Sb, As)_{2-x}S_{4-1.5x}$  ifadede ki x'in büyük oranda azalmasıyla söz konusu transformasyon gerçekleşerek  $Pb(Sb, As)_2S_4$  şeklindeki tvinnit minerali oluşabilir. Böyle bir gelişme sırasında (Sb+As) toplamı ile S miktarlarında değişiklikler meydana gelebilir (Jambor, 1967 b).

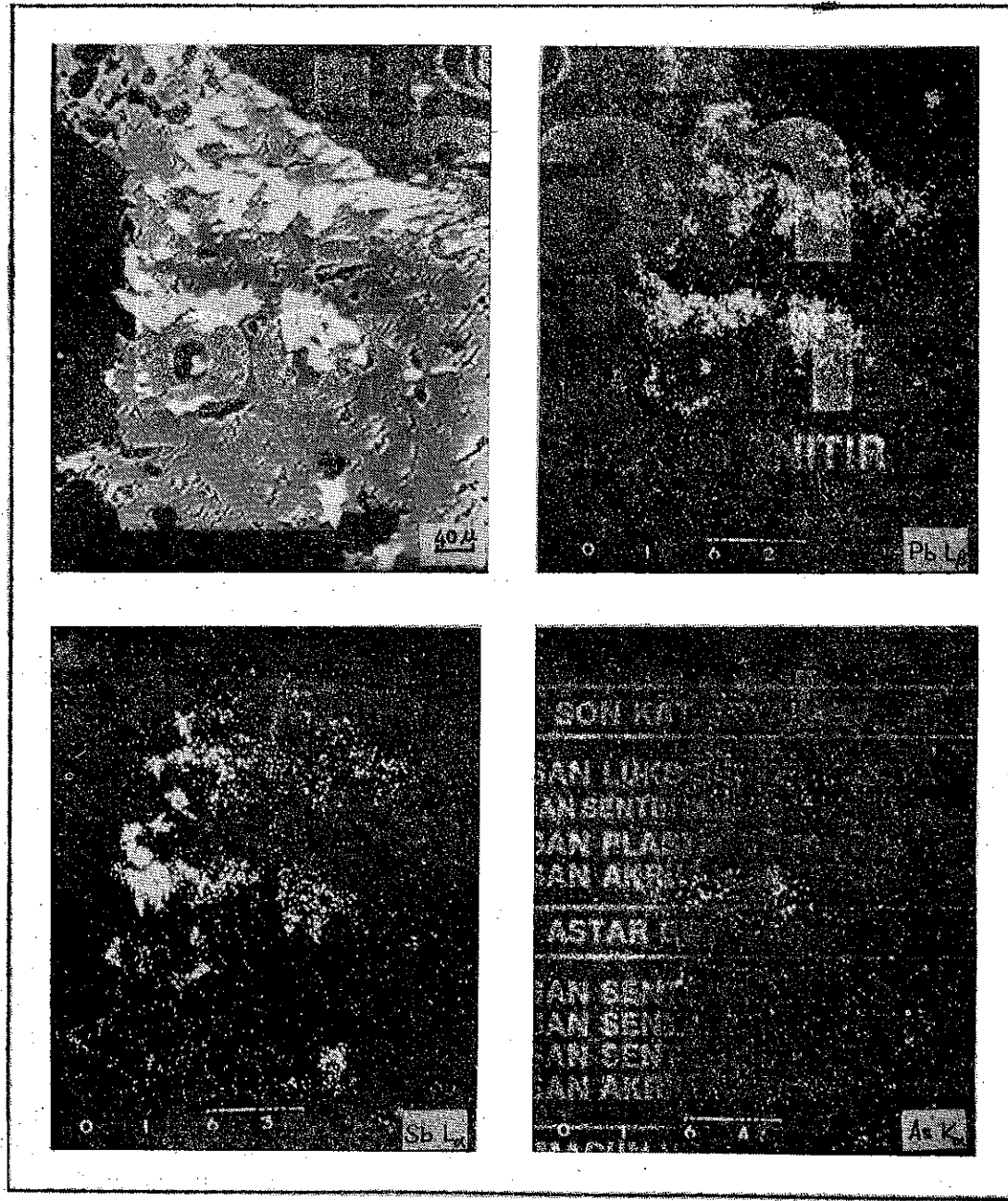
### 3.4.2. Elektron Mikroprob Analizleri

Tvinnit ile plajionit minerallerinin kalitatif analiz sonuçları aynıdır. Her iki mineralin de Pb, Sb, As ve S elementlerinden oluştuğu görülebilir. Bu iki mineraldeki elementlerin konsantrasyonlarında, kalitatif analiz aşamasında büyük bir farklılık olmadığı ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç daha sonra kantitatif analiz ile de doğrulanmaktadır.

Pb, Sb, As ve S elementleri için x-ışını tarama görüntüleri, karşılaştırma kolaylığı nedeniyle, bu iki mineralin beraber buldukları bir kesitten alınmıştır (Şekil, 3.2).

Tvinnit mineralinin analiz sonuçlarında, As elementinin farktan hesaplanmış olması nedeniyle, toplamlar hakkında sağlıklı irdeleme yapılamamaktadır. Ancak istatistiksel hesaplamalar sonucunda Pb, Sb ve As elementlerinin değerlerinde herbiri için yaklaşık olarak %1 kadar bir standart sapma görülebilir. S değerlerindeki aynı değer ise %0.69 kadardır.

Tablo (3.2) deki analiz sonuçlarının orta-



Şekil 34. Jeokronit mineralinin geri yansıyan ve x-ışını tarama görüntüleri. 'Baklava' şeklindeki jeokronit kaolinit içerisinde görülmektedir (x500).

lama değerleri kullanıldığında tvinnit için kristal-kimyasal formülün  $Pb_{1.00}Sb_{1.00}As_{1.11}S_{3.42}$  olduğu görülür. Bu formül  $Pb(Sb,As)_{2.11}S_{3.42}$  şeklinde veya  $Pb(Sb,As)_2S_4$  olarak da yazılabilir. Formülün son yazılış şekli tvinnitin kuramsal formülünün aynısıdır.

x-ışını kırınım sonucundan tvinnit ile guetardit arasında çok yakın benzerlik olduğu

zikredilmişti. Guetardit mineralinin kuramsal formülü  $Pb_9(Sb,As)_{16}S_{33}$ 'tür. Balya örneklerinde saptanan tvinnit için elde edilen formül  $Pb(Sb,As)_{2.11}S_{3.42}$ , guetarditin içerdiği 33 S tabanına göre yeniden hesaplandığında  $Pb_{9.65}(Sb,As)_{20.36}S_{33.00}$  haline dönüşür. Bu karşılaştırmadan Balya'daki mineralin çok büyük olasılıkla daha çok tvinnit değerlerine uyumluluk gösterdiği ortaya çıkar.

Tvinnit mineralindeki  $Sb \leftrightarrow As$  izomorf ilişkisinin sınırı plajionitdeki kadar yüksek değildir. Balya örneklerindeki plajionit mineralinde  $Sb:As$  oranı yaklaşık olarak 2:1 iken, aynı örneklerdeki tvinnit için bu oran 7:5 kadardır. Buna karşın tvinnit için  $Pb/(Sb+As)$  oranı 1.00, plajionit mineralindeki metalik elementler oranı ise 1.09'dur. Kuramsal tvinnit için  $Pb/Sb$  oranı 0.85'dir.

Yukarıdaki açıklama ve bulgulardan da açıkça anlaşılacağı gibi geniş izomorf ilişkisi gösteren bu tür minerallerin, tek başına herhangi bir yöntemle, tanımlanabilmeleri gerçekten olanaksızdır. Maden mikroskobu, röntgen ışınları yöntemleri ve mikroprob analizlerinin sonuçları karşılaştırılmak suretiyle ancak bir kanı elde edilebilmektedir.

### 3.5. JEOKRONİT

#### 3.5.1. X-ışını Kırınım (Röntgen Difraktometre) Çalışması

Balya örneklerinde, x-ışını kırınım yöntemi ile, jeokronit mineralinin varlığı ilk defa Gjelsvik (1962) tarafından ileri sürülmüştür.

Jeokronit mineralinin x-ışını kırınım çalışması için yeterli miktarda numune, çamurtaşı arasındaki 1-2 mm'ye varan bantlardan kazınarak alınmıştır.

Balya'da saptanan  $Pb-Sb/As$  sulfomneraller arasında x-ışını kırınım yöntemiyle en kolay saptanabilen mineral jeokronit olmuştur. Elde edilen difraktogramdaki (Şekil, 3.3), belli başlı yansımalar jeokronitin yansımaları ile, küçük Bragg açıları dışında, tam bir uyum gösterirler.

Jeokronit minerali  $As$ 'li eşdeğeri olan Jordaniit ( $Pb_4As_2S_7$ ) ile izomorf bir seri oluşturur. Bu özellik nedeniyle jeokronitin jordaniit ile bazı yakın ve çakışan yansımaları olmasına rağmen, Balya'daki örneğin kalitatif elektron mikroprob analizi aşamasında çok az  $As$  içerdiği görülmüştür; bu nedenle mineralin jeokronit olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 3.5.2. Elektron Mikroprob Analizi

Jeokronit minerali x-ışını kırınım çalış-

ması ile kesin olarak saptandığından kantitatif analizin yapılmasına gerek kalmamıştır. Kalitatif analizin yönlendirilmesi altında buna gerek olmadığı kanısına varılmıştır.

Jeokronit mineralinin kalitatif analizi sonucunda, plajionit ve tvinnit sulfominerallerine benzer şekilde,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $As$  ve  $S$  elementlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu elementlerin karakteristik spektral çizgileri kullanılarak çekilen elektron ve x-ışını tarama görüntülerinde bu elementlerin oldukça homojen bir dağılım gösterdiği ve  $As$  elementinin içeriğinin düşük olduğu görülebilir (Şekil, 3.4).

### 4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Balya sondaj karot örneklerinde saptanan sulfominerallerden biri (jeokronit) hariç, diğerleri bu bölgede ilk defa belirlenmiş olmaktadır. Bu minerallerden bursait daha önce Bursa-Uludağ'da bulunmuş ve yeni bir mineral türü olarak literatüre kazandırılmıştı. Bursait, Bursa dışında bir yerde, ilk defa Balya'da izlenmiş olmaktadır. Bursaitin bağımsız bir mineral olarak varlığı hakkındaki kuşku halen sürdürülmektedir (Ramdohr, 1969; Fleischer, 1956; Klominsky ve diğ., 1971). Bu kuşku kaynağında mineralin kimyasal kompozisyonundaki farklılıklar yatmaktadır. Bursaitin ilk analiz değerleri ile, daha sonra mikroprob ile yapılan analizler arasında önemli farklılıkların varlığı görülmektedir (Tollun, 1954/55; Aydın, 1979; Klominsky ve diğerleri, 1971). Tollun'un (1945/55) analizlerinde görülen önemli miktardaki  $Fe$  (%1.98) ve  $n$  (%3.18) elementlerinin bir zenginleştirme sorunundan ileri geldiği sanılmaktadır. Mineral üzerinde mikroprob ile yapılan analizlerde bu elementlerin çok daha düşük seviyelerde ( $Fe$  %0.06 ve  $Zn$ , %0.8) mevcut olabileceği görülmüştür (Aydın, 1979). Klominsky ve diğ., 1971)'nin yaptıkları analizlerde bu elementlerden söz edilmemektedir. Balya bursait mineralinde  $Fe$  ve  $Zn$  eser oranlarda olsa bile mevcut değildir.

Bursa'daki skarn cevherleşmesinin Balya'daki cevherleşmeye oranla daha yüksek sıcaklıkta oluşabileceği doğrultusunda kanıtlar vardır (Öztunalı, 1973; Aydın, 1979; İnan,

1980). Bursa-Uludağ'daki bu oluşumun yüksek sıcaklığı nedeniyle Fe ve Zn gibi elementlerin bursait içine girebilmiş olmaları kristalografik nedenlerle olumlu görülmektedir.

Bursait kompozisyonunda bir mineralin, aynı metalojenik zon içinde farklı yerlerde bulunmuş olması ve yapılan prob analizlerinin yakın sonuçlar vermesi, bu kompozisyonunda bir mineral fazının var olduğunu kesin olarak kanıtlar. Bursait minerali üzerinde yapılan bu çalışma ile, bu mineral üzerindeki kuşkuşuların giderilebileceği umulmaktadır.

Heyrovskyitin mikroprob analizleri arasındaki benzerlik yanında farklılıklar da vardır. Balya örneği üzerindeki çalışma kristalografik analiz yapılamaması nedeniyle tamamlanmış sayılamaz; ancak mikroprob analizlerine ağırlık verilerek sonuca gidilmeye çalışılmıştır.

Heyrovskyit mineralinin eşdeğeri olduğu ileri sürülen  $PbS-Bi_2S_3$  sistemindeki faz II, 200-829°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında duyarlılık gösterir. Bu aralığın alt sınırı (200°C), Balya için belirlenen oluşum sıcaklığı olan orta sıcaklık (140-220°C) zonu içine düşmektedir.

Bursait ve Heyrovskyit ile yakın ilişkili olarak gelişen, ayrışmalar şeklindeki bir üçüncü Pb-Bi fazı, önemli miktarda Te içeren bir mineraldir. Bu mineral için elde edilen prob analizlerinin bilinen diğer fazlarla karşılaştırılması sonucunda bunun bir tellürid olmayıp, bir Pb-Bi sulfominerali olabileceği kanısına varılmıştır. Bu grup minerallerinde Te ve S elementleri arasındaki geniş izomorf ilişki nedeniyle böyle bir mineralin meydana gelebilmesini kristalografik olarak sınırlar, zira bu iki element arasında tam bir yer değiştirme söz konusu olabilir. Bu durumda belirlenen Te minerali, Te içeren bir sulfomineral olarak ele alınabilir. Buradan hareketle yapılan karşılaştırmada, esas olarak Pb ve Bi ile S+Te toplamı kullanılmıştır. Böyle bir irdeleme sonucunda bu mineralin çivitait, rezban-yit ve galenobizmutin ile benzerlikleri olabileceği görülmüştür. Kristalografik inceleme yapılamadığı için kesin çözüm olanağı henüz yoktur. Bu yapıncaya kadar, prob analizle-

rine ağırlık verilmesi uygun görülmüştür. Prob analizleri sonuçlarına göre, bu fazın yeni bir mineral türü olma olasılığının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu olasılığın denetlenmesi sürdürülerek ve bulunduğu yerin adı ile "balyait" olarak anılması önerilecektir. Aksi halde daha önceki çalışmalarda elementer tellür olabileceği belirtilen (Kovenko, 1940; Gjelsfvik, 1962; Akyol, 1979) bu mineralin Te içeren bir Pb-Bi sulfomineral fazı olduğu kesinlikle ortaya konulmuş olmaktadır.

Balya'daki parajenez içinde Pb-Bi sulfominerallerinden başka, ayrıca Pb-Sb/As sulfominerallerinin de mevcut olduğu belirlenmiştir.

Plajionit ve tvinnit minerallerindeki Pb/(Sb+As) oranları ve Sb/As değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu iki mineralin fiziksel özellikleri, renk, anizotropi, VHN ve büyüme şekilleri, mikroskop altında tamamen farklıdır.

Bu sulfominerallerde yansımalar birbirine çok yakın ve çoğu zaman çakışma gösterirler. Bu nedenle x-ışını kırınım difraktogramları da tam bir ayırtman olamazlar. Özellikle tvinnit ve guetardit gibi minerallerin hem kimyasal hem de yapısal benzerlikleri nedeniyle birbirinin transformasyonları şeklinde değerlendirilebilirler (Jambor, 1968). Plajionit ile tvinnit Balya örneklerinde ilk defa belirlenmiş olmaktadır.

Jeokronit, Balya örneklerinde daha önce Gjelsfvik (1962) tarafından saptanmıştır. Bu çalışmada ise bu mineralin varlığı x-ışını yöntemi ile yeniden belirlenmiş, elektron mikroprob ile sadece kalitatif analizi yapılarak önemli miktarda As içerdiği gözlenmiştir. Balya Pb-Sb sulfominerallerinin en önemli özelliği etkin bir  $Sb \rightleftharpoons As$  izomorf ilişkisi göstermektedir.

Sulfomineral grubu mineralleri en zor tanımlanabilen kompleks sülfür bileşikleridir. Bu mineralleri en etkin tanımlama yolu, x-ışını kırınım ile mikroprob analizlerinin beraber yapılması ile olasıdır. Bu çalışmada da görüldüğü gibi bu mineraller üzerinde her za-

man x-ışını kırınım çalışması yapma olasılığı yoktur. Minerallerin zenginleştirme işlemi aşılması güç bir engel oluşturmaktadır. Bu durumda tek dayanak mikroprob analizleri olmaktadır. Grubu oluşturan minerallerde  $Bi \rightleftharpoons Sb$ ,  $Sb \rightleftharpoons As$  ve  $S \rightleftharpoons (Te, Se)$  şeklinde çok yaygın izomorf ilişkiler mevcuttur. Bu nedenle, elektron mikroprob analizleri de özenle değerlendirilmelidir. Bu tür bir değerlendirme yapılırken ampirik varsayımlardan ziyade belirli bir kurada veya kuralların bir arada ele alınması gerekir. Bu çalışmada, değinilen zorluğu aşmak için her üç sulfomineral grubunda da aynı etkinlikle kullanılabilen olan Pb/X oranları ( $X = As, Sb, Bi$ ) ile %S arasında mevcut olduğu saptanan doğrusal ilişkiden yararlanılabileceği ortaya konmuştur.

Yukarıda bahsedilen ilişkiyi formüle etmek için bilinen tüm sulfominerallerin teorik formüllerinden her elementin %'leri hesaplanmıştır. Pb/As, Pb/Sb ve Pb/Bi oranlarına karşı %S değerleri leg-lineer grafikte çizilecek

olursa her grup için doğrusal bir ilişkinin mevcut olduğu görülür. Bu doğrusal ilişkinin genel ifadesi şu şekilde verilebilir :

$$\text{Log}_{10} \frac{Pb}{X} = m.S. + c$$

m ve c her sulfomineral grubu için sabit bir katsayıdır.

Böyle bir matematiksel bağıntı mevcut olduğu zaman Pb/X oranları esas alındığında S değerlerindeki düzeltmelerin ne kadar ve ne sınırlar içinde olabileceği rahatlıkla hesaplanabilir. Sulfomineral analizlerinde S değerlerine uygulanan soğurma katsayılarının çoğu zaman büyük farklılıklar gösterdiği bilinen bir gerçektir. Düzeltmelere rağmen S sonuçlarında önemli bir hatanın varlığı söz konusudur. Standart seçimine göre bu hata, ya yüksek veya düşük değerler alabilir. Yukarıdaki bağıntı ile böyle bir hata hemen belirlenebilir ve sonuçlar buna göre düzeltilebilir.

#### KAYNAKLAR

- AKYOL, Z., 1979, Balya Kurşun-Çinko Maden Yatağı, Jeol. Müh. Ocak, s. 47-58.
- AYDIN, E. ve ÖZTUNALI, Ö., 1981, Biga Yarımadasındaki Pb-Zn Cevherleşmelerinin oluşum koşulları, İstanbul Yerbilimleri, C. 1, sayı 1-2, s. 91-95.
- AYDIN, E., 1979, M.T.A. Lab. Dai. Bşk. Rap. No: 3092, XRM No: 36.
- AYGEN, T., 1956, Balya bölgesi jeolojisinin incelenmesi, M.T.A. Yayını, Seri D. No: 11.
- BARTON, P.B. ve SKINNER, B.J., 1967, Sulphide mineral stabilities. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. s. 233-333. Edt.: H.L. BARNES. New York, Holt, Rinehart and Winston.
- BARTON, P.B. Jr., P.M. BETHKE ve P. TOULMIN, 3rd. 1963, Equilibrium in Ore deposits. Miner. Soc. Amer. Spec. Paper, No. 1, s. 171-185.
- BETHKE, P.M. ve P.B. BARTON, Jr., 1971, Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. Econ. Geol., 66, s. 140-163.
- BOWIE, S.H.U., 1967, Microscopy: Reflected light. Physical Methods in Determinative Mineralogy. s. 103-159. Edt. J. ZUSSMAN. Academic Press.
- BOWIE, S.H.U. ve K. TAYLOR, 1958, A system of Ore Mineral Identification. Mining Mag., 99, s. 265-271, 337-345.
- ÇAĞATAY, A. ve E. AYDIN, 1978, Balkesir Balya madeninde ilk kez izlenen Pb-Bi sulfominerali: Heyrovskiyit üzerinde bir çalışma. Yerbilimleri, C. 4, s. 23-27.
- CHAPMAN, E.P. ve STEVENS, R.E., 1933, Silver and bismuth bearing galenas, Leadville, Colorado. Econ. Geol., 28, s. 674-685.
- CRAIG, J.R., 1967, Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. Mineralum Deposita, 1, s. 278-306.
- CRAIG, J.R. ve L.L.Y. CHANG, 1972, Investigation on the system Pb-Sb-S. Geol. Soc. Am. Annual Meeting Prog., 4, s. 479.
- CZAMANSKE, G.K. ve HALL, W.E., 1975, The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zinc deposit, Southern California. Econ. Geol., 70, s. 1092-1110.
- FLEISCHER, M., 1956, New Mineral names. Amer. Miner., 41, s. 671.
- FRIEDMAN, I., 1949, A method of measurement of geologic temperatures. J. Geol., 57, s. 618-619.
- GALOPIN, R. ve N.F.M., HENRY, 1972, Microscopic Study of Opaque Minerals. Heffer, Cambridge.
- GARVIN, P.L., 1973, Phase relations in the Pb-Sb-S system. N. Jb. Miner. Abh., 118, s. 235-237.
- GJELSVİK, T., 1958, Notes on the geology of Balya Maden. M.T.A. Bull. No. 51 (Foreign edn.), s. 19-25.
- GJELSVİK, T., 1962, Investigations of lead-zinc deposits in Northwest Anatolia, Turkey. M.T.A. Bull. No. 59 (Foreign edn.), s. 62-70.
- HALL, W.E., H.J. ROSE, Jr., ve F. SIMON, 1971, Fractionation of minor elements between Galena and sphalerite. Econ. Geol., 66, s. 602.
- HOLLAND, H.D., 1956, The chemical composition of vein minerals and the nature of ore forming fluids. Econ. Geol., 51, s. 781-797.

- İNAN, K., 1980, Uludağ skarnlarının mineral parajenezleri ve oluşum koşulları (Bildiri özetleri). 34. T.J.K. Bilimsel ve Teknik Kurultayı, Ankara.
- JAMBOR, J.L., 1967a, New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario - Part I Can. Miner., 9, s. 7-24.
- JAMBOR, J.L., 1967b, New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario - Part II: Mineral descriptions. Can. Miner., 9, s. 191-213.
- JAMBOR, J.L., 1968, New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario - Part III. Synthesis, paragenesis, origin. Can. Miner., 9, s. 505-521.
- JAMBOR, J.L., 1969, Sulphosalts of the plagioclite group. Miner. Mag., 37, s. 442-446.
- KAADEN, G.v.d., 1959, Age relations of magmatic activity and of metamorphic processes in the north western part of Anatolia - Turkey Bull. Mineral. Res. Explor. Inst. Turkey. Foreign Edn. No. 52, s. 15-33.
- KIRIANENKO, A.F., CALLAIS, M.D., ve ADDA, Y., 1963, Analysis of heavy elements ( $Z > 80$ ) with the Castaing microprobe: Application to the Analysis of binary systems containing uranium. X-ray Optics and X-ray Microanalysis. Edt: H.H. PATTE, V.E. COSSLETT, A. ENGSTRÖM. Academic Press.
- KLOMINSKY, J., M. RIEDER, C. KIEFT, L. MRAZ, 1971, Heyrovskyite,  $6(\text{Pb}_{0.86} \text{Bi}_{0.08} (\text{Ag, Cu})_{0.04}) \text{S}_2 \text{Bi}_2 \text{S}_3$  from Hurky, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest. Mineralum Deposita, 6, s. 133-147.
- KODERA, M., KUPČÍK, V.Y. ve E. MAKOVICKY, 1970, Hodrusbite - A new sulfosal. Miner. Mag., 37, s. 641-648.
- KOROLEVA, N.N., 1965, Distribution of silver and bismuth in the galenas of the Altyn - Topkan region. Geochem. Intern. s. 577-581.
- KOVENKO, V., 1940, Balya kurşun Madenleri (Türkiye). M.T.A. Mecm. 4/21, s. 580-587.
- KUMBASAR, I. ve ATEŞOK, N., 1979, Uludağ selit yatağında Kozalit oluşumu. T. Jeol. Kur. Bül., 22, s. 233-236.
- MALAKHOV, A.A., 1968, Bismuth and antimony in galenas as indicators of some conditions of ore formation. Geochem. Intern. 1968, s. 1055-1068.
- NEDACHI, M., TAKEUCHI, T., YAMAOKA, K., ve TANIGUCHI, M., 1973, Bi-Ag-Pb-S minerals from Agenosawa Mine, Akita prefecture, Northeastern Japan. Science Reports. Tohoku Univ. Third series. 12, s. 69-80.
- NOWACKI, W., 1969, Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalz. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 49, s. 109-156.
- NOWACKI, W., 1971, Classification of sulfides and sulfosalts. Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue, 2, s. 3-9.
- NOWACKI, W. ve STALDER, H.A., 1969, Zwei Wismut sulfosalze von Sta. Maria, Val Medel, Ct. Graubauenden. Schweiz. Miner - Petrogr. Mitt., 49, s. 97-101.
- ÖZTUNALI, Ö., 1973, Maden Yatakları, Oluşumları ve Değerlendirmeleri, İstanbul.
- PANFILOV, R.V., 1972, Bi/Sb ratio in galenas from east Transbaykalya sulfide deposits. Geochem. Intern. 9, s. 545-551.
- PARNAMA, E., 1963, On the use of microhardness (VH) in the microscopical identification of ore minerals, especially sulfides of Pb, Bi, S. Lunds Universitetes Arsskrift. N.F. Avd. 2, Bd. 59 Nr. 3.
- RAMDOHR, P., 1969, The Ore Minerals and Their Intergrowths. Pergamon, Oxford.
- RAMDOHR, P., 1975, Die Erzminerale und ihre Verwachsungen Akademie Verlag.
- SARKAR, S.C., 1969, Tetradymite and wherlite from Singhbhum Copper - Belt, India. Miner. Mag., 37, s. 423-425.
- SCHERBINA, V.V., 1976, Sulfide minerals as geochemical indicators Geochem. Intern. 13, s. 92-100.
- SCOTT, S.D. ve BARNES, H.L., 1971, Sphalerite geothermometry and geobarometry. Econ. Geol., 66, s. 653.
- TOLUN, R., 1954/55, A new mineral, bursait,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_{13}$ . Bull. Miner. Res. Inst. Turkey, No: 46, s. 106-127.
- UYTENBOGAARDT, W. ve BURKE, E.A.J., 1971, Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals. 2nd edn. Elsevier.
- WĪJKERSLOOTH, P. de, 1955, Morphological and optical properties of bursait. Unesco Symp. Appl. Geol. Near East, Ankara.